

FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THIS ROOM

**ORGANİK KİMYADA
DİPOLAR ve STERİK
ETKİLEŞİMLER**

Dr. HADİ ÖZBAL
Boğaziçi Üniversitesi
Temel Bilimler Fakültesi
Kimya Bölümü

Bogazici University Library



39001100543761

14

DOÇENTLİK TEZİ
MART 1978

Ö Z E T

Bu çalışmada, 2-fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinin koltuk konformasyonlarında, fenoksi ve feniltio gruplarının düşey ve yatay konumlarda sikloheksan halkası ve karbonil grubu ile oluşturdukları sterik ve dipolar etkileşimler kuramsal olarak klasik yöntemle hesaplanmış ve ayrıca nükleer magnetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) yöntemi ile deneysel olarak bulunmuştur. Her iki yöntemde, 2-fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerine ilk kez uygulanmış ve elde edilen sonuçlar derinlemesine karşılaştırılmıştır.

Klasik yöntem ile saptanan etkileşim değerleri kullanılarak, halka çevrilmesi ile oluşan dengede, fenoksi ve feniltio gruplarının yapısal serbest enerji ($-\Delta G_x$) değerleri bulunmuştur. Buna göre, döteryokloroform (CDCl_3) çözücüsü içinde, fenoksi grubu yatay konumda 0.17 Kcal/mol ve feniltio grubu ise düşey konumda 0.67 Kcal/mol daha kararlıdır.

Fenoksi ve feniltio gruplarının klasik yöntemle bulunan ($-\Delta G_x$) değerleri ile karşılaştırılmak üzere ($^1\text{H-NMR}$) spektrumlarından α -protonun tepe genişliği, kimyasal kayması ve spin etkileşim değerleri okunmuştur. $^1\text{H-NMR}$ parametrelerinden deneysel olarak elde edilen bu neticelerden CDCl_3 çözücüsü içinde fenoksi grubunun yatay konumda 0.65 Kcal/mol ve feniltio grubunun ise düşey konumda 0.80 Kcal/mol daha kararlı olduğu görülmüştür.

Aynı grupların 4-metilsikloheksanon halkasında metil grubu ile karşılaştırılması için de yukarıda belirtildiği gibi $^1\text{H-NMR}$ parametreleri spektrumdan okunmuştur. Elde edilen sonuçlardan CDCl_3 çözücüsü içinde fenoksi grubunun yatay konumda 0.36 Kcal/mol ve feniltio grubunun ise düşey konumda 0.54 Kcal/mol daha kararlı olduğu bulunmuştur.

Yukarıdaki işlemler döteryokloroformdan başka dielektrik sabiti birbirinden farklı beş ayrı çözücüde tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçların karşılaştırılmasından feniltio grubunun yatay konumda karbonil grubu ile daha şiddetli sterik ve dipolar etkileşimlere girdiği görülmüştür. Feniltio grubunun kükürt atomunun fenoksi grubunun oksijen atomundan daha büyük olması bu sonucu doğurmaktadır.

Klasik yöntemler kullanılarak yapılan hesaplarda fenil grubunun halka ve karbonil grubu ile hiçbir etkileşime girmediği kabul edilmiştir. Böylece hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlara yakın değerler vermesi bu varsayımın tutarlılığını kanıtlamıştır.



A B S T R A C T

In this work, the steric and polar interactions between axial and equatorial phenoxy ($-O\emptyset$) and thiophenyl ($-S\emptyset$) groups and the ring and the carbonyl group in the chair conformation of 2-substituted cyclohexanones are calculated both theoretically by classical methods and experimentally by nuclear magnetic resonance $^1\text{H-NMR}$ techniques. Both methods are applied to 2-phenoxy and 2-thiophenylcyclohexanone systems for the first time and the results obtained are discussed in detail.

The interaction energies obtained by classical methods are used to calculate the conformational free energies ($-\Delta G_x$) of the phenoxy and the thiophenyl groups in the equilibria between the two chair forms. Accordingly, in deuteriochloroform (CDCl_3) the equatorial phenoxy group is stable by 0.17 Kcal/mole where as the axial thiophenyl group is stable by 0.67 Kcal/mole.

To compare the ($-\Delta G_x$) values obtained by classical methods for the two groups, with experimental values, the equilibrium between the two chair forms for each group is determined by using the band width, chemical shift and coupling constants of the α -proton peaks that are obtained from the $^1\text{H-NMR}$ spectra. The experimental ($-\Delta G_x$) values obtained by this method gave similar results in CDCl_3 where the equatorial phenoxy group is stable by 0.65 Kcal/mole and axial thiophenyl group is stable by 0.80 Kcal/mole.

The conformational free energies of the two groups are also determined experimentally by comparison method in the 4-methylcyclohexanone system. The same $^1\text{H-NMR}$ parameters are used. The results showed that in CDCl_3 , the equatorial phenoxy group is stable by 0.36 Kcal/mole where as the axial thiophenyl group is stable by 0.54 Kcal/mole.

The calculations described above are also repeated in five different solvents with different dielectric constants besides CDCl_3 . Comparison of the results indicates that the equatorial thiophenyl group has stronger steric and dipolar interactions with the carbonyl group. This behavior is attributed to the large size of the sulfur atom of the thiophenyl group compared to the oxygen of the phenoxy group.

In the calculations by classical method, it was assumed that the phenyl group does not interact with the ring and the carbonyl group. Since both the calculated and experimental results are in fairly good agreement, the assumption is shown to be valid.

ÖZET

ABSTRACT

TABLolarIN LİSTESİ

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

BÖLÜM I-	GİRİŞ	1
BÖLÜM II-	Van der Waal ve Dipolar Etkileşim Enerjilerinin Klasik Yöntemlerle Saptanması	
2.1.	Van der Waal Etkileşim Enerjileri ve Saptanması	5
2.2.	Dipolar Etkileşim Enerjisi ve Saptanması	6
BÖLÜM III-	Sikloheksan ve Sikloheksanon Halkasının Yapısı, Türevleri ve Çevrilmesi	
3.1.	Sikloheksan Halkasının Yapısı	9
3.2.	Sikloheksan Halkasında Çevrilme	9
3.3.	Sikloheksan Türevlerinin Yapısal Özellikleri	11
3.4.	Sikloheksanon Halkasının Yapısı	13
3.5.	Sikloheksanon Türevlerinin Yapısal Özellikleri	14
3.6.	Halka Çevrilmesinde Denge Sabitinin Saptanması	15
3.7.	İki Gruplu Sikloheksan Halkasının Yapısal Serbest Enerjileri	17
3.8.	Koltuk Konformasyonları Arasındaki Denge Sabitinin Elde Edilmesi ile İlgili Deneysel Yöntemler	18
BÖLÜM IV-	Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresinin Sikloheksan ve Sikloheksanon Türevlerinin Yapısal İncelenmesine Uygulanması	
4.1.	Sikloheksan Halkasının Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu	19
4.2.	Sikloheksanon Türevlerinin ¹ H-NMR Spektrumu	19
4.3.	Tamamiyle Yatay veya Tamamiyle Düşey α-Protonların ¹ H-NMR Parametrelerinin Elde Edilmesi	20

4.4.	α -Protonun Tepe Genişliği Parametresinin Yapısal Analize Uygulanması	21
4.5.	α -Protonun Kimyasal Kayma Parametresinin Yapısal Analize Uygulanması	21
4.6.	α -Protonun Spin Etkileşim Parametresinin Yapısal Analize Uygulanması	23
4.7.	4-Metilsikloheksanon Türevlerinin Yapısal Analize Uygulanması	26

BÖLÜM V-	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon'un van der Waal ve Dipolar Etkileşim Enerjilerinin Klasik Yöntemle Saptanması	
5.1.	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Sistemlerinde Yapısal Analiz Uygulamaları	28
5.2.	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinde van der Waal Etkileşim Enerjilerinin Saptanması	29
5.3.	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinde Dipolar Etkileşim Enerjilerinin Saptanması	33
5.4.	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşikleri İçin Saptanan Yapısal Serbest Enerjiler	34

BÖLÜM VI-	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşikleri için ^1H -NMR Parametrelerinden Elde Edilen Deneysel Yapısal Serbest Enerjiler	
6.1.	2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinin α -Proton ^1H -NMR Değerleri	37
6.2.	α -Protonun Tepe Genişliği Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar	37
6.3.	α -Protonun Kimyasal Kayma Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar	41
6.4.	α -Protonun Spin Etkileşim Sabiti Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar	42
6.5.	4-Metilsikloheksanon Türevlerinin Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar	43
6.6.	Fenoksi ve Feniltio Grupları İçin Değişik Çözücülerde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	43

BÖLÜM VII- Sonuçların Değerlendirilmesi

7.1. Fenoksi ve Feniltio rupları çin Saptanan ve Deneysel Olarak Elde Edilen Yapısal Serbest Enerji Değerlerinin Karşılaştırılması	47
7.2. 2-Fluoro ve 2-Klorosikloheksanon Bileşikleri ile Karşılaştırma	47
7.3. Değişik Çözücülerde Elde Edilen Sonuçlar	50
7.4. Sonuç	51

BÖLÜM VIII-Sentezler ve Spektrumlar

8.1. Deneylelerde Kullanılan Cihazlar ve Başlangıç Maddeleri	53
8.2. 2-Fenoksisikloheksanon Türevlerinin Genel Sentezi	53
8.3. 2-Fenoksisikloheksanon Türevlerinin Özellikleri	53
8.4. 2-Feniltiosikloheksanon Türevlerinin Genel Sentezi	54
8.5. 2-Feniltiosikloheksanon Türevlerinin Özellikleri	54
8.6. Spektrum Değerleri	55

Kırmızı Ötesi Spektrumları 56

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumları 59

Kaynaklar 77

- TABLOLARIN LİSTESİ -

(4.1) Dihedral Açığa (Φ) Göre Spin Etkileşim Sabitleri	24
(5.1) Saptanan van der Waal Etkileşim Enerjileri	32
(5.2) Dipolar Etkileşimlerin Saptanmasında Kullanılan Sabitler	33
(5.3) 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinde Saptanan Dipolar Etkileşim Enerjileri	34
(5.4) 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşikleri İçin Saptanan Yapısal Serbest Enerjiler	36
(6.1) 2-Fenoksi Türevlerinde α -Protonun $^1\text{H-NMR}$ Değerleri	38
(6.2) 2-Feniltio Türevlerinde α -Protonun $^1\text{H-NMR}$ Değerleri	39
(6.3) α -Protonun Tepe Genişliği Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar	40
(6.4) α -Protonun Kimyasal Kayma Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar	41
(6.5) α -Protonun Spin Etkileşim Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar	42
(6.6) <u>Trans-4-Metilsikloheksanon</u> Bileşiğinin Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar	43
(6.7) 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinin Değişik Çözücülerde α -Protonun $^1\text{H-NMR}$ Değerleri	44
(6.8) 2-Fenoksisikloheksanon Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde Elde Edilen Yapısal Serbest Enerjiler	45
(6.9) 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde Elde Edilen Yapısal Serbest Enerjiler	46
(7.1) Fenoksi ve Feniltio Gruplarının Deneysel ve Saptanan Yapısal Serbest Enerji Değerleri	48
(7.2) Periyodik Cetvelde Komşu Grup Elementlerinin Yapısal Serbest Enerji Değerlerinin Karşılaştırması	49
(7.3) Çözücünün Dielektrik Sabitinin Yapısal Dengeye Etkileri	50

- ŞEKİLLERİN LİSTESİ -

(2.1)	2-Sübstitüe Sikloheksanon Türevlerinde Dipolar Etkileşim Parametreleri	7
(3.1)	Sikloheksan Halkasının Sabit ve Esnek Halleri	10
(3.2)	Sikloheksan Halkasında Çevrilme	11
(3.3)	Sikloheksan Türevlerinde Etkileşim	12
(3.4)	Sikloheksanon Halkasının Yapısı	13
(4.1)	Spin Etkileşiminin Dihedral Açığa Bağımlılığı	23
(4.2)	4-Metilsikloheksanon Türevlerinin Yapısal Analize Uygulanması	26
(5.1)	Metil, Etil ve <u>iso</u> -Propilsikloheksan Bileşiklerinde van der Waal Etkileşimleri	29
(5.2)	2-Sübstitüe Sikloheksanon Bileşiklerinde Sübstitüent ile Karbonil Grubu Arasındaki Etkileşimler	30

BÖLÜM I

G İ R İ Ş

Zincirli veya halkalı organik bileşiklerde, atom veya atom grupları arasındaki çeşitli çekici veya itici sterik ve dipolar etkiler bunların değişik konformasyonlara sahip olmasına yol açar. Bu da söz konusu organik bileşiklerin üç boyutlu yapısal özelliklerini oluşturur. Verilmiş bir ortam içinde ve belirli bir sıcaklıkta, her bileşik sterik ve dipolar etkilerin en az olduğu konformasyonda bulunur. Zincirli bileşikler atom gruplarının tek bir bağ etrafında dönmesiyle en kararlı konformasyona geçerler. Buna karşılık, halkalı bileşikler halka burulması veya halka çevrilmesi yoluyla bu konumu alırlar(1).

Atom veya bileşiklerin kendilerine özgü boyut ve hacimleri vardır. Boyutları van der Waal yarı çapı ile belirlenen atom veya atom gruplarının çakışmasından bu atomlar veya gruplar arasındaki sterik etkileşimler doğar. Birbirlerine kimyasal bir bağ ile bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimlere van der Waal kuvvetleri denir(2). Etkileşen iki atom arasındaki uzaklık bu iki atomun van der Waal yarı çaplarının toplamından fazla ise etkileşim çekicidir. İki atom birbirlerine van der Waal yarı çaplarının toplamından daha fazla yaklaştırıldığında, etkileşim hızla artarak itici şekle dönüşür ve sterik etkileri oluşturur(3,4). Bir çok bileşikte görüldüğü gibi atomların fazla esnek olmayan kovalan bağlarla van der Waal yarı çaplarının toplamından daha yakın olarak bir araya getirilmeleri, bileşiğin bağ uzunluklarında ve bağ açılarında zorlamalara neden olur. Bu zorlamalar ise bileşiğin yapısında deformasyonlara ve değişik konformasyonların kararlılıklarında farklılara yol açar.

Organik bir bileşiğin kendi içinde yapısını ve konformasyonunu etkileyen ikinci faktör dipolar etkileşimlerdir. Kovalan bir bağla bağlı iki değişik atom arasındaki elektron dağılımı daha elektronegatif olan atom yönünde yoğunlaşır. Bağ elektronlarının bir atom yönünde yoğunlaşması, bağın polarlaşmasına ve bağ atomları üzerinde kısmî karşıt yüklerin o-

luşmasına neden olur. Aynı bileşiğin değişik konumlarında ve farklı doğrultularda meydana gelen dipoller arasındaki çekici veya itici kuvvetlerin şiddeti bileşiğin yapısını etkileyebilir(1).

Van der Waal etkileşim enerjileri bileşiğin bulunduğu ortama bağlı değildir. Öte yandan dipolar etkileşimler ters orantı ile çözücünün dielektrik sabitine bağlıdır(5)(Bkz.Bölüm II). Bir bileşiğin değişik konformasyonlarında farklı dipolar etkileşimler varsa, çözücünün dielektrik sabiti konformasyonlar arasındaki kararlılığı önemli ölçüde etkileyebilir. Genellikle çözücünün dielektrik sabiti yükseltildiğinde daha polar olan konformerin kararlılığında bir artma görülür.

Organik bir bileşiğin yapısında olabilecek deformasyonlar, o bileşiğin kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir. Etkilenebilecek kimyasal ve fiziksel özellikleri şu şekilde sıralıyabiliriz: tek bağ etrafında dönme, bağ uzunluklarında ve açılarında deformasyonlar, molekül sel spektrumlarda sapmalar ve kimyasal reaktivite ve dengelerde değişiklikler(6).

İlke olarak tüm molekül sel enerji problemlerinin kuantum mekanik yöntemler ve Schrödinger denkleminin uygulaması ile çözümlenmesi gerekir. Fakat bu yöntemin çok atomlu sistemlere uygulanmasındaki zorluklar, soruna klasik yöntemlerle çözümler aranmasını zorunlu kılmıştır.

Bir bileşiğin belli bir konformasyonu ile ilgili enerjiler, E_T (1.1) bağıntısı ile saptanabilir. Bağıntı (1.1)'de, E_1 , yapıdaki

$$E_T = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 \quad (1.1)$$

bağ uzunluklarını etkileyen enerjilerin toplamını, E_2 , bağ çakışmalarından (Pitzer gerilimi) doğabilecek burulma enerjilerinin toplamını, E_3 , bağ açılarını değiştiren bükülme enerjilerinin (Baeyer gerilimi) toplamı, E_4 , yapıda birbirine bağlı olmayan atom çiftleri arasındaki tüm itici veya çekici van der Waal etkileşim enerjilerinin toplamını, E_5 ise yapıdaki dipolar etkileşim enerjilerinin toplamını belirlemektedir(5). Bir bileşiğin belli bir konformasyonu için saptanan toplam enerjisi ile aynı bileşiğin en kararlı konformasyonu için saptanan toplam enerjisi arasındaki farka yapısal serbest enerji ($-\Delta G_x$) denir.

Ayrıca, bu yaklaşım bir bileşiğin belli bir konformasyonunun mutlak (absolut) enerjisinin saptanmasını amaçlamaz. Bu tür çalışmalarda aynı bileşiğin iki değişik konformasyonu arasındaki enerji farkı önemlidir. Bu nedenle bağıntı (1.1)'deki yapısal serbest enerjiyi oluşturan etkenlerden yalnız iki konformasyonda farklı olanların saptanması yeterlidir. Eğer her iki konformasyonda da aynı etkileşimler bulunuyorsa, bunlar birbirlerini götüreceğinden saptanmalarına gerek kalmaz(5).

Bu çalışmada, organik bileşiklerde görülen sterik ve dipolar etkiler ve bunların şiddetlerinin saptanması amaçlanmıştır. Sterik ve dipolar etkiler bir bileşiğin değişik konformasyonları arasındaki kararlılık farkının veya bileşik yapısında oluşturabileceği çeşitli deformasyonların tesbiti ile belirlenebilir. Bu nedenle değişik kararlılıkta iki konformeri ve hem sterik, hem de dipolar etkileri içeren 2-sübstitüe sikloheksanon sistemi seçilmiştir.

2-sübstitüe sikloheksanon türevlerinden fenoksi ve ve feniltio grupları ile sikloheksanon halkası arasındaki şimdiye kadar bilinmeyen sterik ve dipolar etkileşimler her iki koltuk konformasyonu için klasik yöntemlerle ayrı

ayrı saptanmıştır. İncelenen sistemdeki grupların değişik konformerleri için elde edilen dipolar ve sterik etkileşim enerjilerinden, bu grupların yapısal serbest enerjileri ve kararlı konumları ilk kez olarak tesbit edilmiştir.

Ayrıca, fenoksi ve feniltio gruplarının değişik çözücülerde alınan nükleer magnetik rezonans spektrumlarından elde edilen tepe genişliği, kimyasal kayma ve spin etkileşimi değerlerinin sikloheksanon ve 4-metilsikloheksanon sistemlerine uygulanması ile yapısal serbest enerjileri deneysel olarak ilk kez bulunmuştur.

Klasik yöntemle saptanan değerler ile değişik çözücülerde nükleer magnetik rezonans yönteminin uygulanmasından elde edilen deneysel sonuçlar derinlemesine karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM II

Van der Waal ve Dipolar Etkileşim Enerjilerinin Klasik Yöntemlerle Saptanması

2.1. Van der Waal Etkileşim Enerjileri ve Saptanması

Yüksüz bir atomda elektronların eksi yükü ile çekirdekteki artı yük birbirlerini götürmekle beraber elektronların devamlı hareket etmeleri, artı yük ile eksi yük merkezlerinin her zaman aynı noktada buluşmalarına olanak vermez. Bu nedenle yüksüz atomlarda çok kısa bir süre var olan yerel dipollar oluşur. Bu tür polarlaşmış atomlar birbirlerini, yakın mesafelerde iki küçük mıknatıs gibi çeker veya iterler. Birbirine kimyasal bir bağla bağlı olmıyan atomlar arasındaki bu tür etkileşimlere van der Waal etkileşimi denir(2).

Bu etkileşimler dipolar olduğundan karşıt yüklü iki dipol arasında çekici kuvvetlerin oluşması olanağı ile, aynı yüklü dipolların bir araya gelerek itici kuvvetleri oluşması olanağı aynıdır. Van der Waal etkileşimleri çok kısa mesafelerde oluşur ve atomların arası açıldıkça şiddetini çabucak yitirir. Bu nedenle itici kuvvetler etkileşen iki atomun birbirlerinden uzaklaşmasına ve etkileşimin yok olmasına yol açar. Öte yandan çekici kuvvetler etkileşen atomları birbirlerine yaklaştırdığından çekici kuvvetlerin daha da artmasına neden olurlar. Atomlar arasındaki çekici van der Waal kuvvetleri, atomların birbirine olan uzaklığının (R) altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Eğer uzaklık iki atomun van der Waal yarı çaplarının toplamından daha az ise etkileşim iticidir ve itme kuvveti atomlar arasındaki uzaklığın (R) onikinci kuvveti ile ters orantılıdır.

T.L.Hill(4), bu tür van der Waal etkileşim enerji saptamalarında yalnız atomlar arasındaki uzaklığı belirleyen uzaklık parametresi (α) ile atomların büyüklüğüne bağlı olan sertlik parametresini (ϵ) kullanarak daha önce deneylerle elde edilmiş değerleri (2.1) bağıntısı ile kuramsal olarak saptamıştır. (2.1) bağıntısında birinci terim atomlar arasındaki

$$E_{4/\epsilon} = -2.25 \alpha^{-6} + 8.28 \times 10^5 e^{(-\alpha/0.0736)} \quad (2.1)$$

çekici kuvvetleri, ikinci terim ise itici kuvvetleri belirlemektedir. Bağlantı (2.1)'deki (α)'nın değeri (2.2) bağıntısı

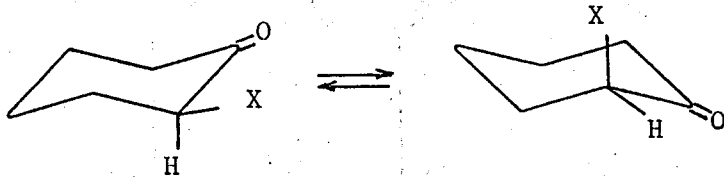
$$\alpha = \frac{R}{r_1 + r_2} \quad (2.2)$$

ile bulunur. (2.2) bağıntısında (R), atomlar arasındaki uzaklığı, (r_1 ve r_2) ise etkileşen atomların van der Waal yarı çaplarıdır. Organik bileşikleri oluşturan atomların sertlik parametresinin (ϵ) değeri ise Kcal/mol cinsinden değişik araştırmacılar tarafından yayınlanmıştır(5,7,8,9). Etkileşen iki atom arasında kullanılması gereken (ϵ_{1-2}) değeri ise (2.3) bağıntısında görüldüğü gibi, atomlar için saptanan sertlik parametrelerinin (ϵ_1 ve ϵ_2) çarpımının kare kökü olarak alınmaktadır(4).

$$\epsilon_{1-2} = (\epsilon_1 \times \epsilon_2)^{1/2} \quad (2.3)$$

2.2. Dipolar Etkileşim Enerjisi ve Saptanması

2-Süstitüe sikloheksanon türevlerinde karbonil grubu ile süstitüent arasında iki gruplu sikloheksan halkasında görülen türden (Bkz.Bölüm III), dipolar etkileşimler vardır. Etkileşen dipolların artı yüklü uçları her zaman halkanın üzerinde bulunduğundan bunların arasındaki uzaklık her iki konformerde aynıdır. Dipolların eksi yüklü uçları arasındaki uzaklık ise her iki konformerde farklıdır. Yatay konumda, süstitüent ile karbonil grubunun çakışması ve dipolların ek-

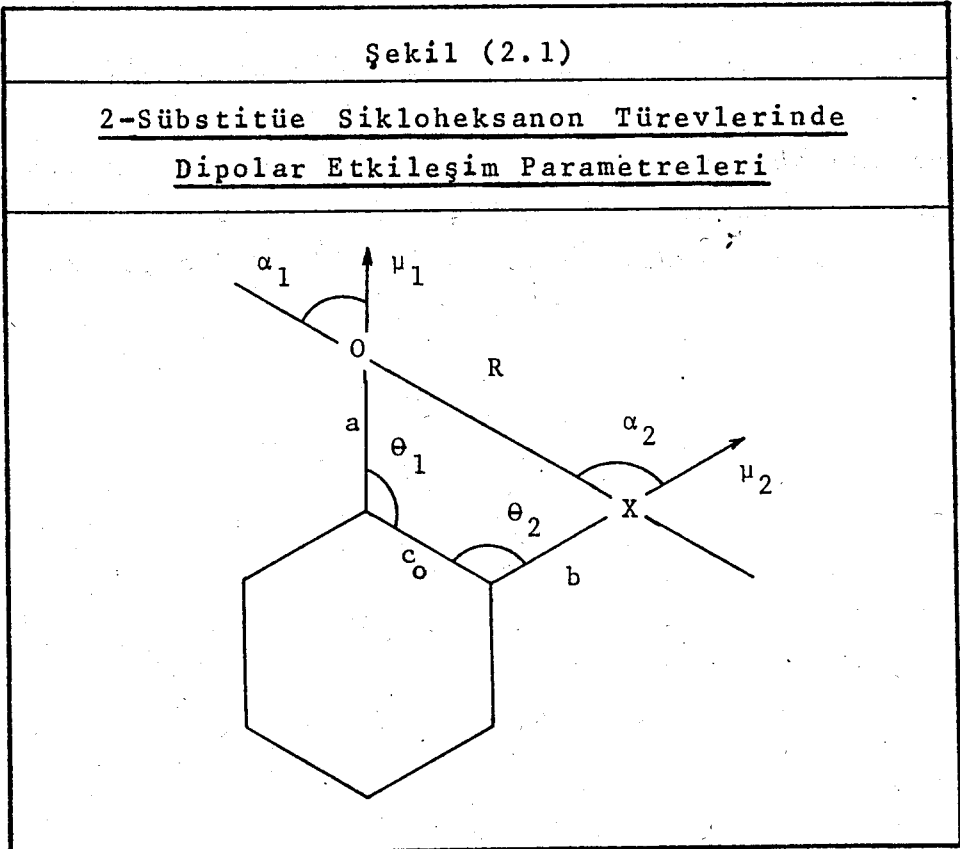


si yüklü uçlarının birbirlerine yakın olması nedeniyle önemli itici dipolar etkileşimler oluşur. Bu etkileşimler sonucu, halka çevrilmesi ile meydana gelen ve etkileşimlerin daha az olduğu düşey konformer kararlılık kazanır.

İki dipol arasındaki dipolar etkileşim enerjisinin saptanmasında kullanılan (2.4) bağıntısı, ilk kez J.H.Jeans(10) tarafından elde edilmiş ve sonra Smyth(11) tarafından organik bileşiklere uygulanmıştır. Daha sonra diğer

$$E_5 = \frac{\mu_1 \mu_2}{DR^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2) \quad (2.4)$$

araştırmacılar tarafından aynı bağıntı 2-sübstitüe sikloheksanon bileşikleri için kullanılmıştır(12-16). (2.4) bağıntısında, (μ_1 ve μ_2) grupların dipol momentlerini, (R) dipollerin eksi yüklü uçları arasındaki uzaklığı, (D) çözücünün dielektrik sabitini, (χ , α_1 ve α_2) ise dipol uzantılarının birbirleri ve halka ile oluşturdukları açıları belirlemektedir, Şekil (2.1).



(2.4) bağıntısında kullanılan (χ , α_1 ve α_2) açılarının değerleri bağıntı (2.5), (2.6) ve (2.7) ile bulunur. Bu

$$\cos\chi = \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi - \cos\theta_1 \cos\theta_2 \quad (2.5)$$

$$\cos\alpha_1 = \frac{a^2 + R^2 - c_o^2 - b^2 + 2c_o b \cos\theta_2}{2aR} \quad (2.6)$$

$$\cos\alpha_2 = \frac{b^2 + R^2 - c_o^2 - a^2 + 2c_o a \cos\theta_1}{2bR} \quad (2.7)$$

Bağıntılarda kullanılan (a , b , c_o) bağ uzunlukları ile (θ_1 ve θ_2) bağ açıları Şekil (2.1)'de gösterilmiştir. (ϕ) Açısı ise karbonil grubu ile süstitüent arasındaki dihedral açığı belirler ve süstitüentin düşey veya yatay konumuna göre değerleri farklı olur.

Dipolar etkileşimlerin saptanmasında ortamın dielektrik sabiti önemli rol oynamaktadır. Bağıntı (2.4)'de görüldüğü gibi özellikle yüksek dielektrik sabiti olan çözücülerde dipolar etkileşim şiddetleri azaldığından bunların yapısal dengeye katkıları önemli ölçüde ortadan kalkmaktadır.

BÖLÜM III

Sikloheksan ve Sikloheksanon Halkasının Yapısı, Türevleri ve Çevrilmesi

3.1. Sikloheksan Halkasının Yapısı

Altı karbonlu halkalarda, dallı ve düz zincirli hidrokarbonlarda olduğu gibi, bağ açılarının değeri, normal tetrahedral açısı olan $109^{\circ}28'$ 'dir. Bu nedenle, altı karbonlu halkalarda Pitzer ve Baeyer gerilimleri yoktur. Kolaylıkla oluşması, kararlılığı, simetrisi ve kimyasal reaksiyonlarda gösterdiği özelliklerden dolayı sikloheksanın yapısı araştırmacıların ilgisini üzerinde toplamıştır. Sikloheksan halkasının yapısı sistemin değişik fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur(17,18).

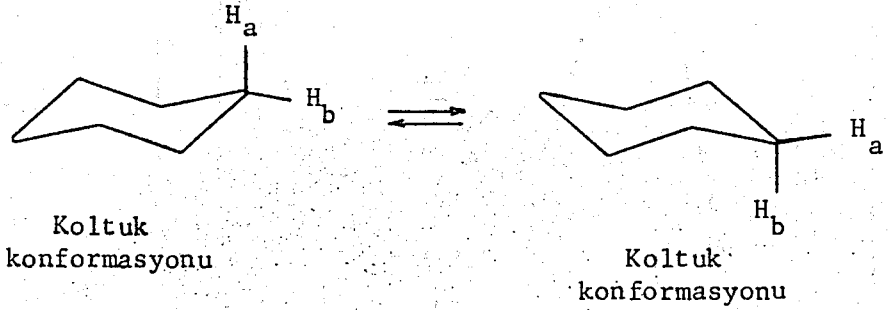
Sübstitüe olmamış (yalın) sikloheksan halkası sabit ve esnek hal diye tanımlanan iki şekilde bulunur. Sabit hal sikloheksan halkasının en kararlı şeklidir ve koltuk konformasyonu ile belirlenir, Şekil (3.1). Bu konformasyonda halka hidrojenleri, halka karbonlarının oluşturduğu düzleme göre yatay ve düşey olmak üzere ikiye ayrılır(19). Esnek hal ise kayak ve bükük konformasyonlar arasında değişen oynak halka yapılarıdır, Şekil (3.1). Esnek halin sabit hale oranla kararlılık bakımından 5.5 Kcal/mol daha yüksek enerjiye sahip olduğu kuramsal(20) ve deneysel(21) olarak çeşitli araştırmacılar tarafından saptanmıştır. Sikloheksan halkasının sabit ve esnek halleri arasındaki oldukça önemli enerji farkı esnek halde halka hidrojenlerinin çakışmasından doğan burulma gerilimleri sonucu ortaya çıkar. Kayak ile bükük şekiller arasında ayrıca gözlenen 1.0-1.5 Kcal/mol'lik enerji farkının 1'inci ve 4'üncü halka karbonlarındaki iki hidrojen atomunun birbirlerine van der Waal yarı çaplarının toplamından daha yakın olmalarından doğan sterik etkileşimden dolayıdır, Şekil (3.2).

3.2. Sikloheksan Halkasında Çevrilme

Sikloheksan halkasının sabit halden esnek hale geçebilmesi için bağ gerilimleri ve çakışmalarından doğan 10-11 Kcal/mol'lik bir enerji engelini aşması gereklidir(22), Şekil (3.2). Normal oda sıcaklığındaki ısı enerjisi sabit ve

Şekil (3.1)

Sikloheksan Halkasının Sabit ve Esnek Halleri



Sabit Haller



Kayık konformasyonu



Yarı kayık, yarı bükük konformasyon

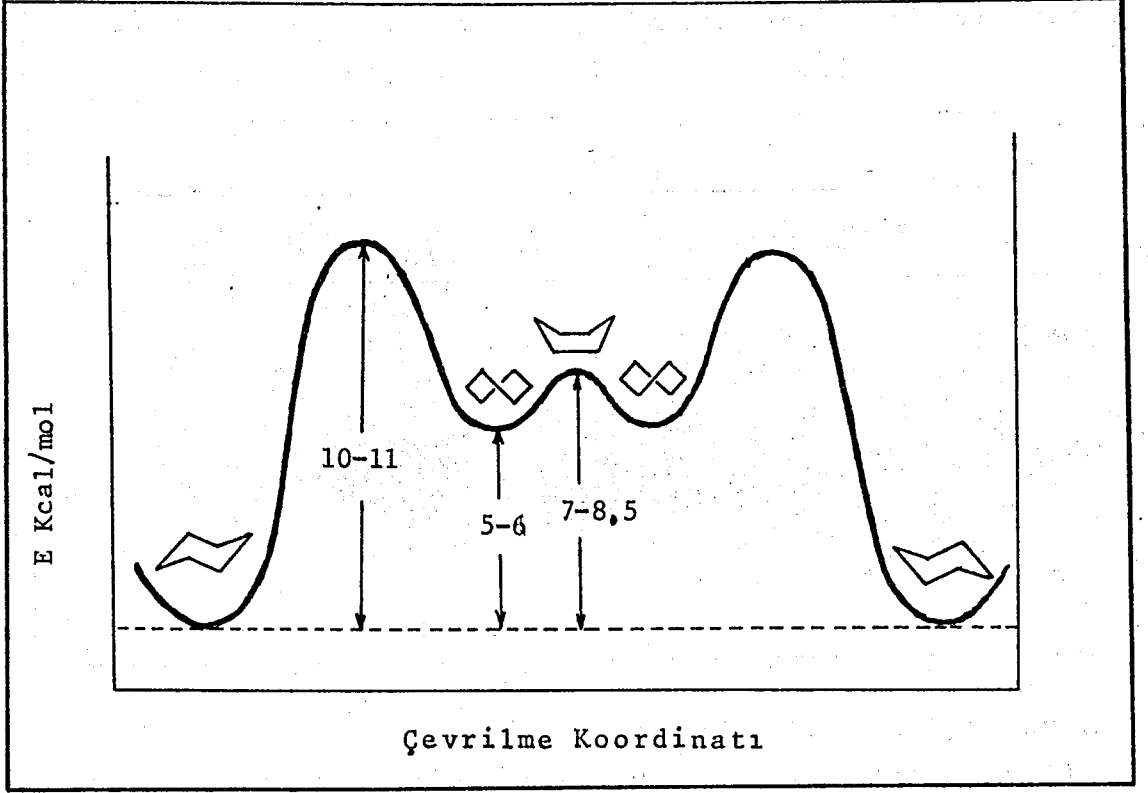


Bükük konformasyon

Esnek Haller

Şekil (3.2)

Sikloheksan Halkasında Çevrilme

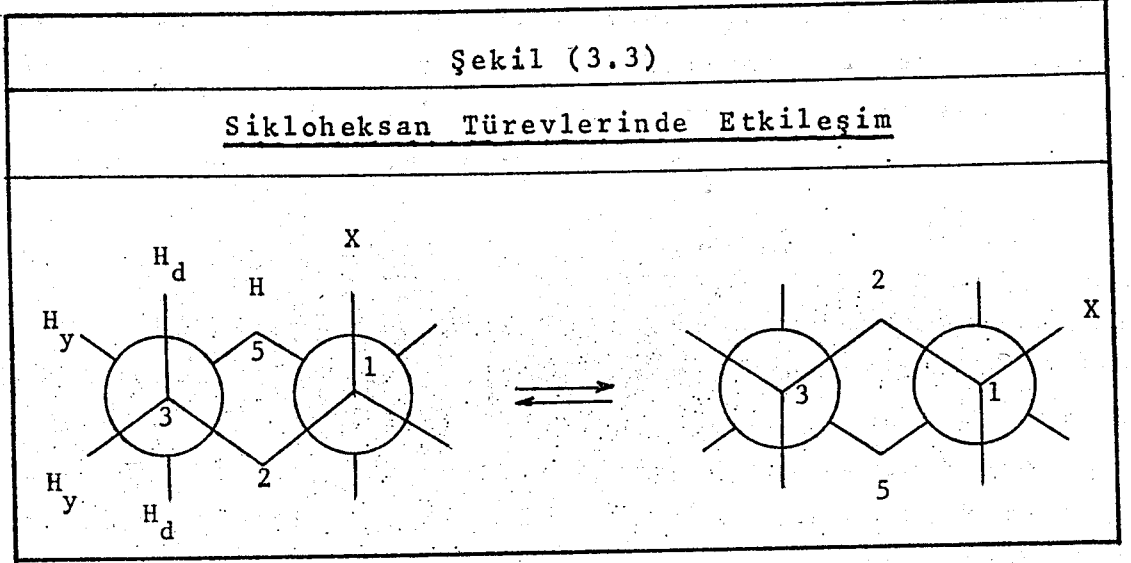


esnek haller arasındaki enerji engelini aşmak için yeterlidir ve sikloheksan halkası bu değişik konformerler arasında bir denge oluşturur. Özellikle birbirlerinin ayna görüntüsü olan iki koltuk konformasyonu arasında kendini belirleyen denge- de, bir koltuk konformasyonundan diğerine geçildiğinde yatay hidrojenler düşey, düşey hidrojenler ise yatay olur. Sabit ve esnek haller arasında gözlenen 5.5 Kcal/mol'lik enerji farkından, yalın sikloheksan halkasının % 99.99 dolaylarında iki koltuk konformasyonunda, % 0.01 oranında ise esnek konformasyonlarda bulunduğu saptanmıştır(23).

3-3. Sikloheksan Türevlerinin Yapısal Özellikleri

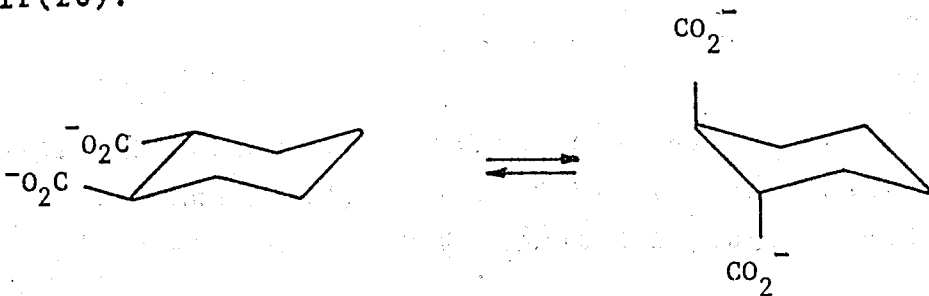
Halka hidrojenlerinden biri veya birkaçı başka bir atom veya grup ile değiştirildiğinde, aynı kararlılıkta ve yapıda olan iki koltuk konformasyonu arasında farklar belirir. Bu tür sikloheksan türevleri incelendiğinde, düşey grubun ya-

tay gruba oranla daha fazla sterik etkileşim içinde olduğu görülür. Halkaya Newman açısından bakıldığında bu etkileşimin nedeninin düşey (X) grubunun 3 ve 5 nolu halka karbonlarında ki düşey hidrojenlerle giriştiği sterik van der Waal etkileşimleri olduğu belirginleşir(24), Şekil (3.3)



Butan'ın gauche konformasyonunda iki metil grubu arasında gözlenen etkileşimin aynısı(1,25) düşey(X) grubu ile halka arasında vardır. Bu etkileşim(X) grubu yatay konumda bulunduğu zaman görülmez, Şekil (3.3).

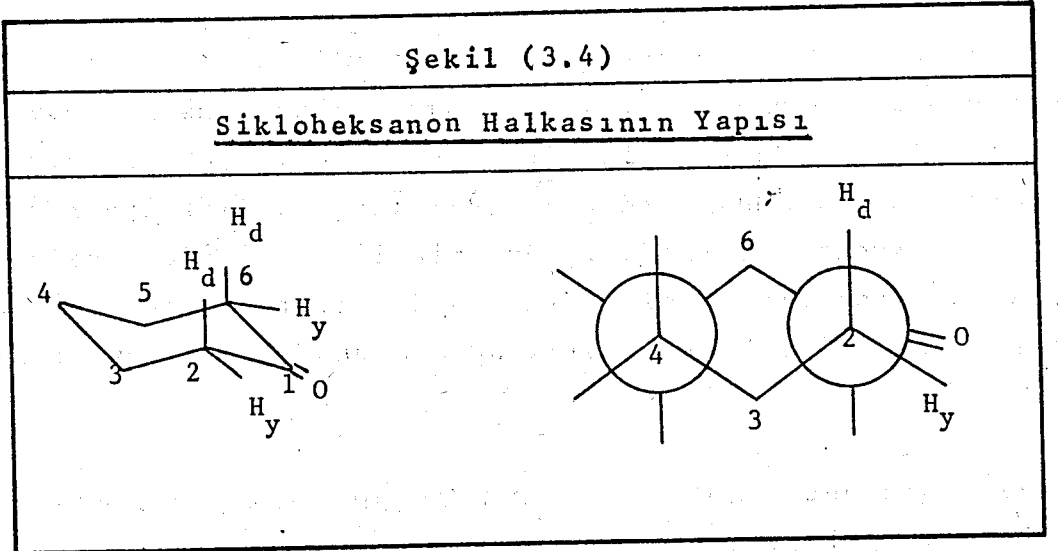
Sikloheksanın halka hidrojenlerinden ikisi başka bir grupla değiştirildiğinde, grupların özelliklerine ve halkadaki konumlarına göre göz önüne alınması gereken dipolar veya elektrostatik etkileşimler de oluşabilir. Örneğin, trans-sikloheksan-1,2-dikarboksilik asitte, iki anyon arasındaki elektrostatik etkileşim nedeniyle, karboksil gruplarının düşey konumda bulunduğu konformerin daha kararlı olduğu saptanmıştır(26).



Ayrıca, trans-1,2-dihalosikloheksan türevlerinde de halojenlerin yatay konumda daha kararlı olmaları gerekirken, iki yatay halojen dipolunun etkileşmesi düşey halojenleri içeren konformerin kararlılığını arttırmaktadır(27). Bu tür etkileşimleri içeren değişik substitüe sikloheksan türevleri literatürde geniş bir şekilde incelenmiştir(28,30). Sistemlerin yapısal serbest enerjileri saptanırken gruplar ile halka arasındaki etkileşimlerin yanı sıra gruplar arasındaki etkileşimlerinde göz önüne alınması gerekir.

3.4. Sikloheksanon Halkasının Yapısı

Sikloheksanon halkasında karbonil grubunun bulunması, halkanın genel yapısını değiştirmedeği halde halka karbonlarından birisinin sp^2 hibridizasyona geçmesi yeni etkileşimler oluşturur. Yapıda herhangi bir açı gerilimi olmamakla beraber(31), karbonil grubu ile 2' nci ve 6' ncı halka karbonlarındaki yatay hidrojenler arasında bağ çakışması doğmaktadır(32), Şekil (3.4). Bu çakışım koltuk konformasyonunun e-



nerjisini artırır ve sabit ve esnek haller arasındaki enerji farkı 2.8 Kcal/mol'ye düşer. Sabit ve esnek haller arasındaki enerji engelinin de 4.0 Kcal/mol dolaylarında olduğu saptan-

maştır(33,34). Böylece, sikloheksanon halkasının belli bir sıcaklıkta esnek hale geçebilme olasılığı sikloheksan halkasına oranla daha fazladır. Ayrıca, enerji engeli düşük olduğundan iki koltuk konformasyonu arasındaki çevrilme daha da hızlıdır.

3.5. Sikloheksanon Türevlerinin Yapısal Özellikleri

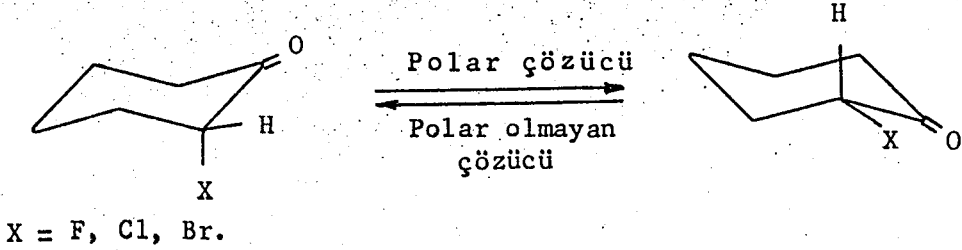
Sikloheksanon halkasının 3'üncü, 4'üncü ve 5'inci halka karbonlarındaki herhangi bir hidrojen yerine başka bir atom veya grup konulduğunda, ortaya çıkan etkileşimler, genellikle sikloheksanda gözlenenenden pek farklı değildir. Bu sistemde de dikey grup, halka ile aynı tür etkileşimlerde bulunur ve grupların sikloheksanda olduğu gibi yatay konumları daha karardır. Buna karşılık etkileşimin şiddeti farklı olabilir. Sikloheksanon halkasının değişik karbon atomlarına süstitüe edilmiş alkil gruplarının oluşturduğu etkileşimler ve kararlı konumları alkil-keton etkileşimleri adı altında etraflıca incelenmiştir(35-39).

Sikloheksanon'un 2' nci ve 6'ncı halka karbonlarına bir grup bağlandığında, grubun kararlı konumunu önceden tahmin etmek zorlaşır. Bu grup, özelliklerine göre, halka ile olan etkileşimlerinin yanı sıra, karbonil grubu ile de dipolar veya elektrostatik etkileşimlere girebilir. Karbonil grubu ile olan bu etkileşimler bazen halka ile olanlardan daha şiddetlidir ve grubun konumunu belirleyen en önemli etken olabilir.

Bu tür etkileşimleri içeren 2-halosikloheksanon türevleri literatürde yoğun bir şekilde incelenmiştir(1,3,14,40,41,42,43). 2-Halosikloheksanon'un kloro ve bromo türevlerindeki halojen konumlarının, halosikloheksan türevlerinde gözlenenin tersine genellikle dikey konumda buldukları değişik yöntemlerle saptanmıştır. 2-Kloro ve 2-bromosikloheksanon bileşiklerinin gösterdiği bu değişik yapısal özellik, yatay halojen ile karbonil grubu arasındaki etkileşimin öne-

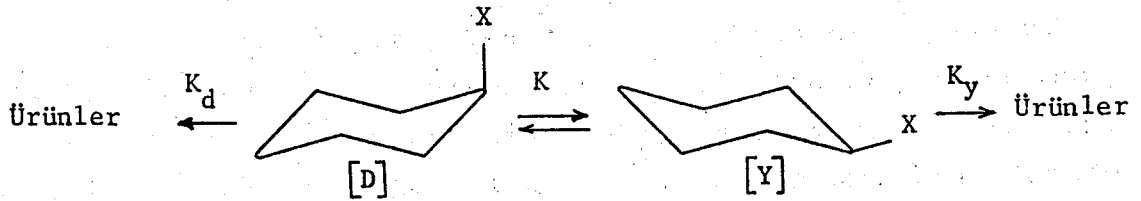
mini belirtmektedir. Bu etkileşimin aynı doğrultuda uzanan iki dipoldan doğduğu, etkileşim şiddetinin, halojenlerin düşey konumda halka ile oluşturduğu van der Waal etkileşimlerinden daha fazla olduğu ve dolayısıyla bu bileşiklerin düşey konuma geçtikleri ileri sürülmüştür(12,13,14,15).

Ayrıca, 2-halosikloheksanon türevlerinde konformer kararlılıklarının çözücünün dielektrik sabitine göre değiştiği gözlenmiştir(15,42,43). Çözücünün dielektrik sabiti yükseltildiğinde daha polar olan yatay halojenli konformerin kararlılığı artmıştır.



3.6. Halka Çevrilmesinde Denge Sabitinin Saptanması

Sikloheksan türevlerinde halka çevrilmesi ile ilgili çalışmalar ilk kez Winstein-Hollness(44) ve Eliel-Ro(45) grupları tarafından 1955-56 yıllarında kinetik yöntemler uygulanarak başlatılmıştır. Sikloheksan halkasındaki grupların düşey ve yatay konumlarda olması nedeniyle bunların herhangi bir reaksiyondaki hız sabitleri değişik değerler almaktadır. Aşağıda (3.1)'den (3.10)'a kadar verilen bağıntılarda, oynak bir sikloheksan türevinin denge sabiti (K) ile iki koltuk konformerinin herhangi bir reaksiyonda oluşturdukları hız sabitleri (k_y ve k_d) arasındaki bağıntı çıkarılmıştır.



$$Hız = k_y [Y] + k_d [D] \quad (3.1)$$

$$Hız = k [T] \quad (3.2)$$

$$Hız = k [T] = k_y [Y] + k_d [D] \quad (3.3)$$

$$[T] = [Y] + [D] \quad (3.4)$$

$$\frac{k[T]}{[D]} = \frac{k_y [Y]}{[D]} + k_d \quad (3.5)$$

$$\frac{k([Y] + [D])}{[D]} = \frac{k_y [Y]}{[D]} + k_d \quad (3.6)$$

$$\frac{k [Y]}{[D]} + k = \frac{k_y [Y]}{[D]} + k_d \quad (3.7)$$

$$\frac{[Y]}{[D]} = K \quad (3.8)$$

$$k(K + 1) = k_y K + k_d \quad (3.9)$$

$$K = \frac{k_d - k}{k - k_y} \quad (3.10)$$

Bu bağıntılarda, ([D]) düşey konumun molar konsantrasyonunu, ([Y]) yatay konumun molar konsantrasyonunu, ([T]) sikloheksan türevinin toplam molar konsantrasyonunu, (k_d) düşey konumun hız sabitini, (k_y) yatay konumun hız sabitini, (k), türevin denge halinde elde edilen ortalama deneysel hız sabitini ve (K) ise iki koltuk konformasyonu arasındaki denge sabitini belirlemektedir. (3.1) ve (3.2) bağıntılarını birbirlerine eşitleyip (3.4) ve (3.8) bağıntılarının katılmasıyla yapılan cebirsel uygulamalar sonunda bağıntı (3.10)'da görüldüğü gibi hız sabitleri ile denge sabiti arasındaki ilişki ortaya çıkar. Bu uygulamada önemli sorun (k_d) ve (k_y) değerlerinin saptanmasıdır. Sorun aynı reaksiyonun halka çevrilmesi durdurulmuş bir sikloheksan türevine uygulanması ile çözümlenebilir. Sikloheksan halkasının çevrilmesi, reaksiyon merkezinden uzakta bulunan bir halka karbonuna, örneğin, dördüncü karbona bir t-bütil grubunun eklenmesi ile gerçekleştirilebilir. t-Bütil grubu, büyüklüğünden ötürü sikloheksan halkasında düşey konuma geçemediğinden halkada çevrilme durur. Bu uygulamada t-bütil grubunun reaksiyon hızına hiç bir etki yapmadığı ve halka yapısını bozmadığı öngörülmektedir(46).

Denge sabitinin bu şekilde saptanmasından sonra iki koltuk konformasyonu arasındaki yapısal serbest enerji ($-\Delta G_x$), (3.11) bağıntısı ile tespit edilebilir. Bağıntı (3.11)'de (R) gaz sabiti

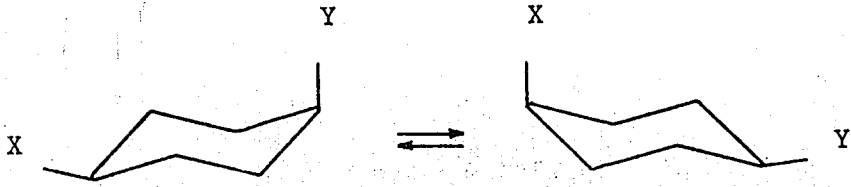
$$-\Delta G_x = RT \ln K \quad (3.11)$$

(1.987 Kcal/mol), (T) ise sıcaklığın Kelvin derecesindeki değeridir.

3.7. İki Gruplu Sikloheksan Halkasının Yapısal Serbest Enerjileri

İki gruplu bir sikloheksan halka sisteminde gözlenen

yapısal serbest enerji değerinin, gruplar için sikloheksan halkasında ayrı ayrı tesbit edilen yapısal serbest enerjilerin toplamına eşit olduğu ileri sürülmüştür(47,48,49). (3.12) bağıntısı ile gösterilen bu uygulamada, gruplar 1,3 veya 1,4 numaralı halka karbonlarında buldukları zaman tutarlı sonuçlar elde edilebilmektedir.



$$(-\Delta G_{\text{system}}) = (-\Delta G_y) + (-\Delta G_x) \quad (3.12)$$

Fakat gruplar 1,2 numaralı halka karbonlarına bağlı ise, grupların birbirleriyle etkileşmesi ve halka yapısında olabilecek deformasyonlar nedeni ile bu yöntemin uygulanması olanaksızdır.

3.8. Koltuk Konformasyonları Arasındaki Denge Sabitinin Elde Edilmesi ile İlgili Deneysel Yöntemler

Bağıntı (3.10), iki koltuk konformasyonu arasındaki denge sabitinin saptanmasında kullanılan reaksiyon hız sabitleri yerine sikloheksan türevlerinin iki koltuk şekli arasındaki herhangi bir farkı gözleyebilen deneysel parametrelerin uygulanabilmesine olanak sağlar. Değişik enstrümantal yöntemlerin uygulanması sonucu sikloheksan halkasındaki çevrilme olayı ile ilgili çalışmalar daha da önem kazanmıştır. (3.10) bağıntısına uygulanabilecek parametreler arasında dipol momenti ölçümlerinden, kırmızı ötesi (IR) spektrumlarından, optik çevirme dispersiyonundan (ORD), mor ötesi (UV) spektrumlarından, disosiyasyon sabitlerinden ve en önemlisi nükleer magnetik rezonans (NMR) spektrumlarından elde edilenleri sayabiliriz(50).

BÖLÜM IV

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometrisi'nin Sikloheksan ve Sikloheksanon Türevlerinin Yapısal İncelenmesine Uygulanması

4.1. Sikloheksan Halkasının Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu

Yalın sikloheksan halkasının oda sıcaklığındaki ¹H-NMR spektrumu, kimyasal kayması 1.41 ppm'de beliren tek ve ince bir absorpsiyon tepesinden oluşur. Aynı bileşiğin -100°C de alınan spektrumunda ise yatay ve düşey hidrojenleri belirleyen iki tepe görülür(22,51,52). Oda sıcaklığında gözlenen tek absorpsiyon tepesi, yatay ve düşey hidrojenlerin kimyasal kayma değerlerinin ortalamasıdır. Bunun nedeni, uyarılmış hidrojen çekirdeklerinin temel düzeye dönme (relaksasyon) zamanının iki koltuk konformasyonu arasındaki çevrilme zamanından çok daha uzun olmasıdır. Böylece uyarılmış bir hidrojen çekirdeği temel düzeye dönmeye hem yatay (H_y) hem de düşey (H_d) konumlarında bulunabilmekte ve gözlenen kimyasal kayma değeri de bu iki konumun ortalamasını vermektedir(53). (4.1) bağıntısında gösterilen bu ilişkide, (δ) hidrojen atomunun oda sıcaklığında gözlenen ortalama kimyasal kayma değerini, (δ_d) ve (δ_y) ise halka çevrilmesi durdurulmuş bir halkada tamamiyle düşey ve yatay hidrojenlerin kimyasal kayma değerlerini, [D] ve [Y] ise çevrilme olayı olan bir halkada yatay ve düşey konumların molar konsantrasyonlarını belirlemektedir.

$$\delta_{\text{ortalama}} = \delta_d [D] + \delta_y [Y] \quad (4.1)$$

4.2. Sikloheksan Türevlerinin ¹H-NMR Spektrumu

Halka çevrilmesinin gözlemlendiği bir sikloheksan türevi ile yalın sikloheksan bileşiği karşılaştırıldığında, bunların ¹H-NMR spektrumlarında önemli değişiklikler görülür. Elektronegatif bir grubun bağlı olduğu karbon atomunda bulunan ve α-proton adı verilen hidrojenin kimyasal kayma değeri, grubun elektronegativitesine göre diğer halka hidrojenlerine oranla daha düşük bir magnetik alanda belirir. Halka çevrilmesi gözlenen sikloheksan türevlerinde, α-protonun ¹H-NMR parametreleri, kimyasal kayma (δ), spin etkileşim sabiti (J) ve tepe

genişliği (w), bu protonun yatay ve düşey konumlardaki molar konsantrasyonlarına göre ortalama değerler verir(54). Kinetik çalışmalarda olduğu gibi $^1\text{H-NMR}$ yönteminde de önemli sorun çevrilme olayı gözlenmeyen bir halkadan tamamiyle yatay ve düşey α -protonun $^1\text{H-NMR}$ parametrelerinin elde edilmesidir.

4.3. Tamamiyle Yatay veya Tamamiyle Düşey α -Protonların $^1\text{H-NMR}$ Parametrelerinin Elde Edilmesi

Çevrilme olayı gözlenmeyen bir halkada tamamiyle yatay ve düşey α -protonların $^1\text{H-NMR}$ parametrelerinin elde edilmesi için başlıca iki yol uygulanmaktadır:

1) t-Bütül gibi büyük bir grubun halkaya eklenmesi ile, t-bütül grubunun düşey konuma geçememesinden yararlanarak, çevrilme durdurulur. t-Bütül grubunun α -protonun $^1\text{H-NMR}$ parametrelerine herhangi bir polar etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, bu yöntemde t-bütül grubunun halka yapısını bozmadığı öngörülmüştür, çünkü α -protonun $^1\text{H-NMR}$ değerleri yapının geometrisine bağlıdır. Şimdiye kadar bu tür uygulamaların bir sorun doğurduğu belirtilmemiştir(55).

2) Sıcaklık -80°C dolaylarına düşürülerek iki koltuk konformasyonu arasındaki çevrilme yavaşlatılabilir ve her iki konformerin α -proton $^1\text{H-NMR}$ parametreleri ayrı ayrı gözlenebilir. Ayrıca, bu yöntem ile yatay ve düşey α -protonların oluşturduğu absorpsiyon tepelerinin alanları entegrasyon yoluyla ölçülür ve böylece her iki konformasyonun konsantrasyonu doğrudan doğruya bulunabilir.

Sikloheksanon sisteminde sabit ve esnek haller arasındaki enerji engeli 4.0 Kcal/mol dolaylarında olduğundan (Bkz. Bölüm III), halka çevrilmesi ancak -160°C dolaylarında yavaşlatılabilir. Bu sıcaklıkta bileşiklerin çözünürlüğü ile ilgili sorunlar ve diğer deneysel güçlükler yöntemin yapısal analiz deneylerine uygulanmasına olanak vermemektedir(33,34). Bu

çalışmada halka çevrilmesi, t-bütül grubunun 4'üncü halka karbonuna eklenmesi ile önlenmiş ve tamamiyle düşey ve yatay α -protonun $^1\text{H-NMR}$ parametreleri elde edilmiştir.

4.4. α -Protonun Tepe Genişliği Parametresinin Yapısal Analize Uygulanması

α -Protonun tepe genişliği (w) parametresi ile yapılan yapısal incelemeler, $^1\text{H-NMR}$ parametreleri arasında en güvenilir sonuçları verir. Tepe genişliği, α -protonun absorpsiyon tepesinin en dışında kalan iki tepecik arasındaki genişliğin Hz cinsinden değeridir. Bu değer α -protonun 3'üncü halka karbonundaki düşey ve yatay hidrojenler ile oluşturduğu spin etkileşimlerinin toplamına eşittir. Bu parametrede spin etkileşim sabitlerinin toplamı söz konusu olduğundan spektrumun birinci dereceden olması zorunluğu da ortadan kalkar. Spektrumun derecesi ne olursa olsun, spin etkileşim sabitlerinin toplamı aynı kalır. Değişik konumdaki yanal (vicinal) hidrojenlerin spin etkileşim sabitlerinin farklı olması, tepe genişliklerinin farklı olmasına yol açtığından tepe genişliği yapısal incelemeler için uygun bir parametredir. Kinetik yöntemde olduğu gibi (4.2) bağıntısı kullanılarak denge sabiti (K) elde edilebilir. Bu bağıntıda (w_y) ve (w_d)

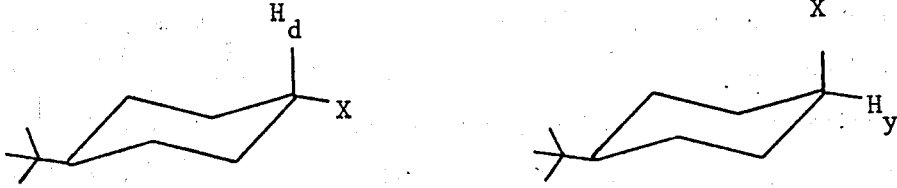
$$K = \frac{w_y - w}{w - w_d} \quad (4.2)$$

çevrilme olayı gözlenmeyen bir halkada tamamiyle yatay ve düşey α -protonlarının tepe genişliğini, (w) ise çevrilme gözlenen halkadaki α -protonunun ortalama tepe genişliğini belirler.

4.5. α -Protonun Kimyasal Kayma Parametresinin Yapısal Analize Uygulanması

Sikloheksan türevlerinde düşey α -protonun absorpsiyonu, yatay α -protonunkinden daha yüksek bir magnetik alanda o-

luşur. Bu fark türevlerin özelliklerine göre 0.1 ile 0.7 ppm arasında değer alır. Yatay ve düşey α -protonların kimyasal kayma değerlerinde görülen bu farkın en önemli nedeni, C_2-C_3 ve C_5-C_6 konumunda bulunan karbon-karbon bağlarının magnetik etkisidir(57). Bu etki ile düşey α -protonlar (H_d) perdelen-



mekte, yatay α -protonlar (H_y) ise ters yönde etkilenmektedir.

2-Süstitüe sikloheksanon türevlerinde ise karbonil grubu düşey ve yatay α -protonların kimyasal kayma değerlerini sikloheksan türevlerinde gözlenenin tam tersine etkilemektedir. Wellman ve Bordwell(58) olayın karbonil bağ momentinin elektrostatik alan etkisinden doğduğunu belirtmektedirler.

Yatay ve düşey α -protonlar için değişik kimyasal kayma (δ) değerlerinin gözlenmesi, kinetik yöntem ile belirlenen (3.10) bağıntısının uygulanabileceğini kanıtlamaktadır. Bu uygulamada bağıntı (4.3) elde edilir.

$$K = \frac{\delta_y - \delta}{\delta - \delta_d} \quad (4.3)$$

(4.3) bağıntısında (δ_y ve δ_d) çevrilme olayı gözlenmeyen halkadaki tamamıyla yatay ve düşey α -protonların kimyasal kayma değerleri, (δ) ise çevrilme gözlenen halkadaki α -protonun ortalama kimyasal kayma değeridir.

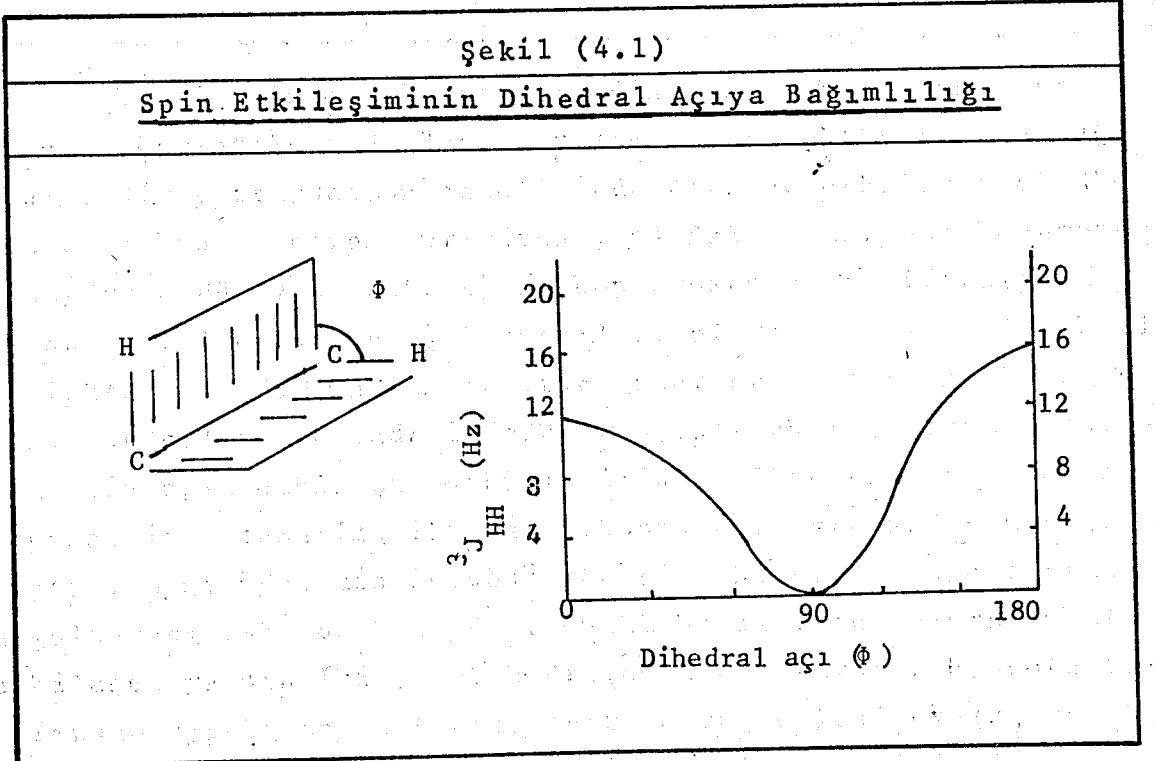
4.6. α -Protonun Spin Etkileşim Parametresinin Yapısal Analize Uygulanması

Yanal hidrojenlerin spin etkileşim değerleri (J) iki hidrojen arasındaki dihedral açığa bağlıdır. Bu nedenle spin etkileşim parametresi yapısal analiz uygulaması bakımından önem taşımaktadır. İlk kez Karplus(59) tarafından elde edilip Williams-Johnson(60) ikilisi tarafından tekrar düzenlenen (4.4) ve (4.5) bağıntıları kullanılarak yanal hidrojen etkileşimlerinin dihedral açığa olan bağlılıkları saptanabilir. Şekil (4.1)'de

$${}^3J_{HH} = 10 \cos^2 \phi \quad (0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ) \quad (4.4)$$

$${}^3J_{HH} = 16 \cos^2 \phi \quad (90 \leq \phi \leq 180^\circ) \quad (4.5)$$

görüldüğü gibi bu uygulamada spin etkileşim sabitleri dihedral açığa göre 0-16 Hz arasında değişmektedir.

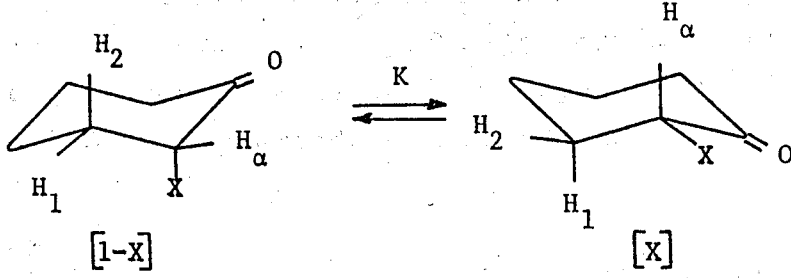


Sikloheksan halkasına Newman açısından bakıldığında, Şekil (3.3), yanıl konumdaki yatay ve düşey hidrojenlerin birbirleri ile değişik dihedral açıları oluşturduğu görülür. Tablo (4.1)'den görüldüğü gibi (4.4) ve (4.5) bağıntılarından saptanan spin etkileşim değerleri ile deneysel olarak değişik türevlerden bulunan değerler birbirlerine oldukça yakındır.

Tablo (4.1)			
<u>Dihedral Açığa (ϕ) Göre Spin Etkileşim Sabitleri</u>			
<u>Etkileşen Yanal Hidrojenler</u>	<u>Dihedral Açı(ϕ)</u>	<u>Saptanan Değer(Hz)</u>	<u>Deneysel Değerler(Hz)</u>
$3 J_{dd}$	180°	16	8-14
$3 J_{dy}$	60°	2.5	1-7
$3 J_{yy}$	60°	2.5	1-7

Yanal spin etkileşimleri, dihedral açının yanı sıra Karplus bağıntılarında öngörülmeven başka faktörlere de bağılıdır. Bir pertürbasyon niteliğinde olan bu etkileri: a) Eklenen grubun elektronegativitesi, b) Eklenen grubun konumunun yatay veya düşey olması, c) Karbon atomunun hibridizasyonu, d) Bağ uzunlukları ve e) Bağ açıları olarak sıralıyabiliriz(61). Bu faktörler göz önüne alındığında saptanan değerler ile gözlenen değerler arasındaki farklar açıklanabilir. Yanal hidrojenlerin spin etkileşim sabitlerinin sikloheksan türevlerinin yapısal incelenmesine ilk kez H.Booth(62) tarafından uygulanmıştır. Aynı yöntemin 2-süstitüe sikloheksanon türevlerine uygulanması daha da kolaydır. Çünkü bu sistemde α -proton ile etkileşen yalnız iki yanıl hidrojen atomu vardır. H.Booth tarafından uygulanan yöntemde, α -protonun (H_α), (H_1) ve (H_2) yanıl hidrojenler ile olan ortalama spin etkileşimleri (4.6) ve

(4.7) bağıntıları ile verilmektedir. Diğer yöntemlerde olduğu



$$\text{Ortalama } 3 J_{H_{\alpha}H_1} = [X] J_{dd} + [1-X] J_{yy} \quad (4.6)$$

$$\text{Ortalama } 3 J_{H_{\alpha}H_2} = [X] J_{dy} + [1-X] J_{yd} \quad (4.7)$$

gibi (J_{dd} , J_{yy} , J_{dy} ve J_{yd}) spin etkileşim değerleri aynı türevlerin çevrilme olayı gözlenmeyen halkalarından elde edilir.

Bu yöntemin sağlıklı sonuçlar verebilmesi için, α -protonun yanıl hidrojenlerle birinci dereceden etkileşmesi gereklidir. Sadece birinci dereceden etkileşen spin sistemlerinde spin etkileşim sabitleri spektrumdan elde edilebilir.

α -Protonun absorpsiyon tepesinin şekli (H_{α} , H_1 ve H_2) hidrojenlerinin kimyasal kayma değerleri ile $J_{H_1H_2}$, $J_{H_{\alpha}H_1}$ ve $J_{H_{\alpha}H_2}$ spin etkileşim sabitlerine bağlıdır. Eğer, $\delta_{H_1} = \delta_{H_2}$

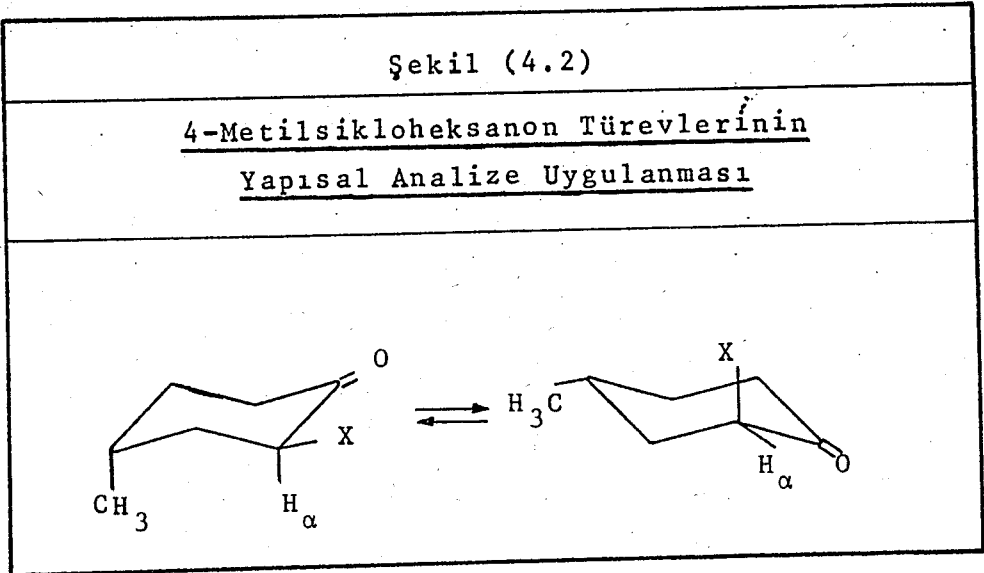
ve $J_{H_{\alpha}H_1} = J_{H_{\alpha}H_2}$ ise, A_2X türünden bir spin sistemi söz konusudur. A_2X spin sisteminde α -protonun absorpsiyonu üçlü bir tepe olarak ortaya çıkar. (H_1 ile H_2) hidrojenleri arasındaki kimyasal kayma değerleri farklılaştıkça, α -proton tepesi bir çift ikili tepe şekline dönüşür (63). Genellikle (H_1 ve H_2) hidrojenleri arasındaki kimyasal kayma değerlerinin farkı ABX spin sisteminde gözlenen spin etkileşim sabitlerinin en büyüğünün iki katı veya daha fazlası olursa, spin sistemi AMX

şeklinde ele alınabilir ve istenilen spin etkileşim sabitleri spektrumdan okunabilir(64). Sikloheksan halkasında düşey ve yatay hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri arasındaki farkın 27 Hz ve gözlenen türevlerdeki en büyük spin etkileşim değerinin de 12 Hz dolaylarında olması yöntemi geçerli kılmaktadır(33,64).

Öte yandan bu tür uygulamalarda (4.7) bağıntısı kullanılamamaktadır. (J_{yd} ve J_{dy}) spin etkileşim değerlerinin birbirlerine çok yakın olması, saptanan değerlerde büyük hatalara neden olabilmektedir. Bu çalışmada yalnız (4.6) bağıntısının uygulanması ile yapısal serbest enerji değerleri elde edilmiştir.

4.7. 4-Metilsikloheksanon Türevlerinin Yapısal Analize Uygulanması

Şekil (4.2)'de görüldüğü gibi trans-4-metilsikloheksanon türevlerinde iki grubun birbirlerine göre 1,3-konumda bulunmaları ve halka çevrilmesinin gözlenmesi bu tür uygulamayı geçerli kılabilir.



3-Metilsikloheksanon yapısal yönden incelenmiş ve metil grubunun yapısal serbest enerjisi ($-\Delta G_{-CH_3}$), 1-3 düşey

etkileşimlerden dolayı 0.6 Kcal/mol olarak saptanmıştır(36). 4-Metilsikloheksanon'da ise iki adet 1-3 düşey etkileşimi vardır. Dolayısıyla bu sistemde metil grubunun yapısal serbest enerjisi 1.2 Kcal/mol olarak alınabilir.

Buna göre 2-sübstitüe trans-4-metilsikloheksanon türevlerinin yapısal serbest enerjileri ($-\Delta G_{\text{sistem}}$) saptandığı taktirde, (4.8) bağıntısı kullanılarak ikinci halka karbonuna bağlı grubun (X) yapısal serbest enerjisi ($-\Delta G_x$) saptanabilir.

$$(-\Delta G_x) = (-\Delta G_{\text{sistem}}) + (-\Delta G_{-\text{CH}_3}) \quad (4.8)$$

2-Sübstitüe trans-4-metilsikloheksanon türevlerinin yapısal serbest enerjilerinin ($-\Delta G_{\text{sistem}}$) saptanmasında, 2-sübstitüe sikloheksanon türevlerindeki yol takip edilerek, α -protonun (H_α) tepe genişliği (w), kimyasal kayma (δ) ve spin etkileşim sabiti gibi $^1\text{H-NMR}$ parametreleri kullanılabilir.

BÖLÜM V

2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon'un
van der Waal ve Dipolar Etkileşim Enerjilerinin
Klasik Yöntemle Saptanması

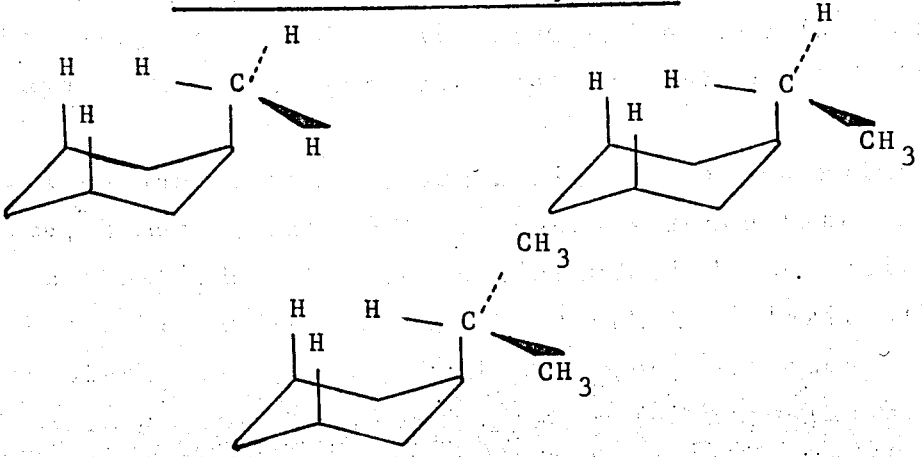
5.1. 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Sistemlerinde Yapısal Analiz Uygulaması

Bir bileşiğin değişik konformasyonlarının toplam enerjileri, bağıntı (1.1)'de belirtilen ve yapıyı etkileyen faktörlerin ayrı ayrı saptanması sonucu elde edilebilir. 2-Süstitüe sikloheksanon türevlerinde halka çevrilmesinden doğan konformerlerin yapısal enerjileri saptanırken (1.1) bağıntısındaki tüm etkileşimlerin ayrıntılı olarak çözümlenmesi gerekmemektedir(5). Bu tür koltuk konformerlerin modelleri incelendiğinde (1.1) bağıntısındaki bazı etkileşimlerin her iki yapıda da aynı şiddette var oldukları görülür. Özellikle süstitüe grubun \underline{t} -bütil gibi çok büyük bir van der Waal yarı çapı yok ise, bileşiğin yapısında önemli bir değişiklik olmayacağından (1.1) bağıntısındaki bağ deformasyon enerjileri (E_1), bağ burulma enerjileri (E_2) ve bükülme enerjilerinin (E_3) her iki koltuk konformasyonunda aynı olduğu varsayımı geçerlidir. Yapısal serbest enerji değerleri saptanırken konformasyonlar arasındaki enerji farkı arandığından, her iki konformasyonda aynı olan etkileşimler birbirlerini götürür. Bu nedenle genellikle altılı halkalardaki çevrilme olayında van der Waal etkileşim enerjileri (E_4) ve var ise dipolar etkileşim enerjileri (E_5) önemli etkenlerdir. Fenoksi ve feniltio gruplarının van der Waal çapları gözönüne alınarak aynı yaklaşımın bu türevlere uygulanması mümkün olabilir.

Bu saptamalarda ikinci bir yaklaşım olarak doğrudan doğruya bir halka karbonuna bağlı süstitüent atomun üzerinde bulunan başka bir atom veya grubun genellikle yapısal dengeyi etkilemediği kabul edilmiştir. Örneğin metil, etil ve iso-propil gruplarının sikloheksan halkasında düşey konumda halka ile hemen hemen aynı van der Waal etkileşimi gösterdiği ileri sürülmüş ve bu grupların yapısal serbest enerjilerinin 1.8 - 2.1 Kcal/mol arasında olduğu deneysel olarak elde edilmiştir(65), Şekil (5.1).

Şekil (5.1)

Metil, Etil ve iso-Propilsikloheksan Bileşiklerinde
van der Waal Etkileşimleri



Ayrıca, sikloheksan halkasına bağlı bir merkaptto (-SH) grubu için 0.9 Kcal/mol, feniltio (-SØ) grubu için de 0.8 Kcal/mol yapısal serbest enerji değerleri bulunmuştur(65). Aynı şekilde sikloheksan halkasına bağlı bir hidroksil (-OH) grubu için 0.7 Kcal/mol, fenoksi (-OØ) grubu için de 0.5 Kcal/mol yapısal serbest enerji değerleri gözlenmiştir(65). Bu değerlerden görüldüğü gibi merkaptto ve hidroksil gruplarındaki hidrojen atomu çok daha büyük olan fenil grubu ile değiştirildiğinde yapısal serbest enerji değerlerinde önemli bir değişiklik görülmemektedir. Bu nedenle yapısal serbest enerji saptamalarında yalnız fenoksi grubunun oksijen atomu ve feniltio grubunun kükürt atomu ile halka ve karbonil grubu arasındaki etkileşimler ele alınmıştır.

5.2. 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinde van der Waal Etkileşim Enerjilerinin Saptanması

2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinin değişik koltuk konformasyonlarındaki toplam van der Waal enerjilerinin saptanabilmesi için bileşiklerde birbirlerine bağlı olmayan tüm atomlar arasındaki etkileşimler ele alınmalıdır. Fenil gruplarının halka ile önemli bir etkileşime gir-

mediği varsayımına göre, sistemdeki diğer etkileşimlerin sayısı 289'dur. Fakat, Bölüm (I)'de açıklandığı gibi yapısal serbest enerji saptamalarında, bir bileşiğin iki konformeri arasındaki enerji farkı söz konusu olduğundan, her iki konformerde de aynı olan etkileşimlerin saptanmasına gerek kalmaz.

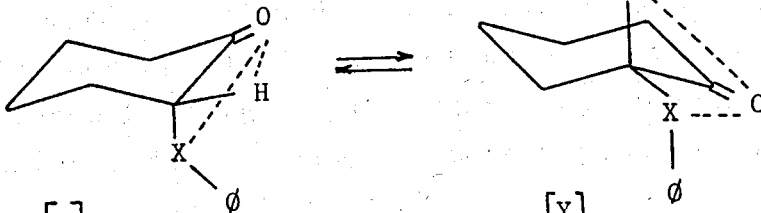
Sikloheksan ve sikloheksanon bileşiklerinde halka iskeleti hemen hemen aynıdır(31). Bu nedenle 2-sübstitüe sikloheksanon ve sübstitüe sikloheksan sistemlerinde, sübstitüent grup ile halka arasındaki van der Waal etkileşimleri, sikloheksanonda sübstitüe grup ile karbonil grubu arasındaki etkileşimler dışında aynıdır. 2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksan bileşiklerinin iki koltuk konformasyonu arasında sırasıyla 0.5 Kcal/mol ve 0.8 Kcal/mol'lik yapısal serbest enerji değerleri gözlenmiştir(65).

Bunlara fenoksi ve feniltio gruplarının sikloheksanon-da karbonil grubu ile oluşturdukları van der Waal etkileşimleri katıldığı zaman, incelenmek istenen sistemdeki tüm van der Waal etkileşim enerjileri bulunur.

Şekil (5.2)'de, bu varsayımına göre 2-sübstitüe sikloheksanon türevlerinin iki koltuk konformerinde saptanması gereken yeni van der Waal etkileşimleri gösterilmektedir.

Şekil (5.2)

2-Sübstitüe Sikloheksanon Bileşiklerinde Sübstitüent ile Karbonil Grubu Arasındaki Etkileşimler



X = O, S

[D]

[Y]

Şekil (5.2)'de etkileşen atomlar arasındaki uzaklıkların saptanmasında sikloheksanon halkası ve sübstitüentleri için Eliel(66) tarafından belirtilen koordinatlar kullanılmıştır. Saptamalarda ikinci halka karbonu ile fenoksi grubunun oksijen atomu arasındaki bağ uzunluğu 1.43Å (67), feniltio grubunun kükürt atomu arasındaki bağ uzunluğu ise 1.82Å (68) olarak alınmıştır. Ayrıca hidrojen atomunun van der Waal yarı çapı 1.50Å , oksijen atomunun 1.65Å , kükürt atomunun ise 2.00Å olarak alınmıştır(9). 2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinin Şekil (5.2)'de gösterilen etkileşen atomları arasındaki uzaklıklar, (2.2) bağıntısı kullanılarak elde edilen uzaklık (α) parametresi, literatürden alınan sertlik (ϵ) değerleri(5,7,8,9) ve(2.1)bağıntısı kullanılarak elde edilen van der Waal etkileşim enerjileri Tablo (5.1)'de sıralanmıştır. Tablo (5.1)'de gösterilen değerlerden fenoksi grubunun düşey konumda bulunduğu konformerde, Şekil (5.2)'de [D] konformeri, oksijen atomu ve α -hidrojen atomu ile karbonil grubu arasında oluşan van der Waal etkileşim enerjilerinin toplamı 0.37 Kcal/mol 'dir. Aynı etkileşimler [Y] konformeri için toplandığında 0.51 Kcal/mol değeri bulunur. Bu değerler karşılaştırılırsa yalnız incelenen etkileşimlerden dolayı fenoksi grubunun düşey konumda 0.14 Kcal/mol daha kararlı olduğu ortaya çıkar. Yalnız van der Waal etkileşimlerinin var olduğu fenoksisikloheksan bileşiğinde ise fenoksi grubunun yatay konumda 0.50 Kcal/mol daha kararlı olduğu bilinmektedir. 2-Fenoksisikloheksanon bileşiğinde fenoksi grubunun tüm van der Waal etkileşimlerinden dolayı yatay konumda 0.36 Kcal/mol daha kararlı olduğu görülür.

Aynı yol kullanılarak feniltio grubu için hesap yapılırsa düşey konumu belirleyen [D] konformerinin 1.03 Kcal/mol daha kararlı olduğu görülür. Sikloheksan halkasında feniltio grubu yatay konumda 0.80 Kcal/mol daha karardır. 2-Feniltiosikloheksanon bileşiğinde bu grubun toplam van der Waal etkileşimlerinden dolayı düşey konumunun 0.23 Kcal/mol daha kararlı olduğu ortaya çıkar.

Tablo (5.1)

Saptanan van der Waal Etkileşim Enerjileri

<u>Karbonil Grubu ile Etkileşen Atomlar</u>	<u>Etkileşen Atomlar Arası Uzaklık (Å)</u>	<u>α Degerleri</u>	<u>ϵ Degerleri (Kcal/mol)</u>	<u>van der Waal (E₅) Etkileşim Enerjileri (Kcal/mol)</u>
Yatay-OØ	2.640	0.800	0.73	+0.58
Düşey-OØ	3.266	0.990	0.73	-0.10
Yatay-SØ	2.844	0.779	1.42	+1.40
Düşey-SØ	3.568	0.978	1.42	-0.17
Yatay H α	2.520	0.800	0.66	+0.47
Düşey H α	3.020	0.959	0.66	-0.07

Her ne kadar C-S bağ uzunluğu C-O bağ uzunluğundan daha büyük ise de kükürt atomunun büyük olması nedeni ile yatay konumda karbonil grubunun oksijen atomu ile kükürt atomu arasında önemli sterik itici kuvvetlerin olduğu bu sonuçlardan anlaşılmıştır.

5.3. 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinde Dipolar Etkileşim Enerjilerinin Saptanması

2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerindeki dipolar etkileşimler, (2.4) bağıntısı ile saptanırken, karbonil grubunun bağ momenti 2.83 Debye(15) (D), C-O bağ momenti 1.00 D(69) ve C-S bağ momenti ise 2.95 D(70) olarak alınmıştır. Fenoksi ve feniltio grupları için (2.4), (2.5), (2.6) ve (2.7) bağıntılarında kullanılan ve Şekil (2.1)'de gösterilen parametrelerin değerleri Tablo (5.2)'de sıralanmıştır(16).

Tablo (5.2)

Dipolar Etkileşimlerin Saptanmasında Kullanılan Sabitler

Parametre	Yatay -O \emptyset	Düşey -O \emptyset	Yatay -S \emptyset	Düşey -S \emptyset
a (A $^{\circ}$)	1.22	1.22	1.22	1.22
b (A $^{\circ}$)	1.43	1.43	1.82	1.82
c _o (A $^{\circ}$)	1.50	1.50	1.50	1.50
θ_1	120 $^{\circ}$	120 $^{\circ}$	120 $^{\circ}$	120 $^{\circ}$
θ_2	109.5 $^{\circ}$	109.5 $^{\circ}$	109.5 $^{\circ}$	109.5 $^{\circ}$
ϕ	16.3 $^{\circ}$	102.2 $^{\circ}$	16.3 $^{\circ}$	102.2 $^{\circ}$
R (A $^{\circ}$)	2.63	3.20	2.82	3.51
cos χ	0.61	-0.34	0.61	-0.34
cos α_1	0.42	0.77	0.30	0.74
cos α_2	-0.45	-0.73	-0.55	-0.78

Tablo (5.2)'deki değerler (2.4) bağıntısında kullanılanlarak CCl₄, CS₂, CHBr₃, CCl₃, D₆-(CH₃)₂CO ve D₆-DMSO gibi dielektrik sabitleri farklı altı çözücü içinde fenoksi ve fe-

niltio grupları ile karbonil grubu arasındaki dipolar etkileşimlerin enerjileri saptanmış ve bunlar Tablo (5.3)'de sıralanmıştır.

Tablo (5.3)

2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinde Saptanan Dipolar Etkileşim Enerjileri

Çözücü	Çözücünün Dielektrik Sabiti(ϵ)	$-O\phi$ (Kcal/mol)		$-S\phi$ (Kcal/mol)	
		Yatay	Düsey	Yatay	Düsey
CCl_4	2.24	1.16	0.75	2.65	1.72
CS_2	2.64	0.98	0.64	2.25	1.46
$CHBr_3$	4.39	0.59	0.38	1.35	0.88
$CDCl_3$	4.80	0.54	0.35	1.24	0.80
$D_6-(CH_3)_2CO$	20.7	0.13	0.08	0.29	0.19
D_6-DMSO	46.7	0.06	0.04	0.13	0.08

Tablo (5.3)'den hem fenoksi grubunun hem de feniltio grubunun yatay konumda karbonil grubu ile daha şiddetli itici bir etkileşim içerisinde olduğu görülür. Beklendiği gibi çözücünün dielektrik sabitinin artması ile dipolar etkileşimler her iki konumda da önemli ölçüde azalmakta ve konumlar arasındaki belirgin enerji farkı ortadan kalkmaktadır.

5.4. 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşikleri İçin Saptanan Yapısal Serbest Enerjiler

Şekil (5.2)'de gösterilen denge göz önüne alınarak 2-fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinin değişik çözücüler içinde van der Waal (E_4) ve dipolar (E_5) etkileşimleri kullanılarak saptanan yapısal serbest enerjileri Tablo (5.4)'de gösterilmiştir. Fenoksi grubunun CCl_4 gibi dielektrik sabiti düşük bir çözücü içinde dipolar etkileşimlerden dolayı düsey konumda daha kararlı olduğu görülür. Çözücünün dielektrik sabitinin artması dipolar etkileşimlerin azalması-

na ve dolayısı ile yatay konumun daha kararlı olmasına neden olmaktadır.

Feniltio grubu için ise hem van der Waal hem de dipolar etkileşimlerin düşey konumda daha az olması bu konumu daha kararlı yapmaktadır. İncelenen çözücüler içerisinde dielektrik sabiti en yüksek olan dimetilsulfoksit çözücüsünde bile düşey konum daha kararlıdır. Buna karşılık karbontetra-klorür'de saptanan yapısal serbest enerji değerine oranla yatay konumun kararlılığında önemli bir artış görülmektedir.

Tablo (5.4)

2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşikleri İçin Saptanan

Yapısal Serbest Enerjiler *

-S \emptyset

-O \emptyset

Çözücü	-O \emptyset		-S \emptyset			
	van der Waal Enerjisi(E ₄)	Dipolar Enerjiler(E ₅)	Yapısal Serbest Enerji (- ΔG_r)	van der Waal Enerjisi(E ₄)	Dipolar Enerjiler(E ₅)	Yapısal Serbest Enerji (- ΔG_r)
CCl ₄	0.36	-0.41	-0.05	-0.23	-0.93	-1.16
CS ₂	0.36	-0.34	0.02	-0.23	-0.79	-1.02
CHBr ₃	0.36	-0.21	0.15	-0.23	-0.47	-0.70
CDCl ₃	0.36	-0.19	0.17	-0.23	-0.44	-0.67
D ₆ -(CH ₃) ₂ CO	0.36	-0.05	0.31	-0.23	-0.10	-0.33
D ₆ -DMSO	0.36	-0.02	0.34	-0.23	-0.50	-0.28

* Degerler Kcal/mol cinsindedir.

BÖLÜM VI

2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşikleri İçin

¹H-NMR Parametrelerinden Elde Edilen

Deneyisel Yapısal Serbest Enerjiler

6.1. 2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinin α -Proton $^1\text{H-NMR}$ Değerleri

Sikloheksanon, 4-t-bütilsikloheksanon ve 4-metilsikloheksanon bileşiklerinin 2-fenoksi ve 2-feniltio türevlerinde α -protonun $^1\text{H-NMR}$ değerleri Tablo (6.1) ve (6.2)'de sıralanmıştır. Bu tablolarda sıralanan değerler Varian Associates firmasının T-60A $^1\text{H-NMR}$ spektrometresi ile CDCl_3 çözücüsünde alınıp tetrametilsilan (TMS) iç standart olarak kullanılmıştır.


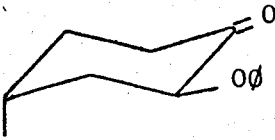
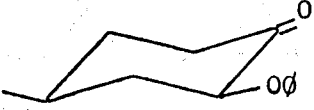
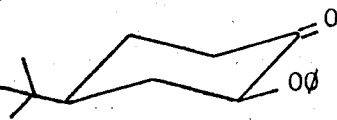
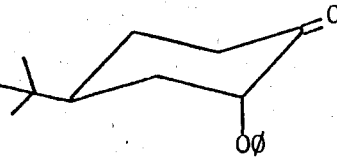
2-Fenoksi ve 2-feniltio gruplarının 4-t-bütil ve 4-metilsikloheksanon bileşiklerinin trans konformerlerinde yanıl (J_{yy} ve J_{yd}) spin etkileşim sabitleri doğrudan doğruya spektrumdan bulunamamıştır. Bu türevlerin α -protonunun absorpsiyon tepeleri birinci dereceden değildir. Normal değerlere bir yaklaşım olarak tepe genişliğinin yarı değeri saptamalarda kullanılmıştır. Bu yaklaşım ile alınan sonuçlar diğer $^1\text{H-NMR}$ parametrelerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında yaklaşımın tutarlı olduğu görüldü, Tablo(7.1).

6.2. α -Protonun Tepe Genişliği Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar

Fenoksi ve feniltio gruplarının α -proton tepe genişliği değerlerinin (4.2) bağıntısına uygulanmasıyla elde edilen denge sabitleri (K), yapısal serbest enerjileri ($-\Delta G_x$) ve yatay konum yüzdeleri Tablo (6.3) de sıralanmıştır.

Tablo (6.1)

2-Fenoksi Türevlerinde α -Protonun $^1\text{H-NMR}$ Değerleri


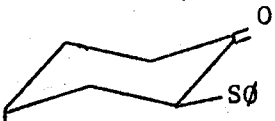
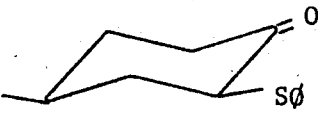
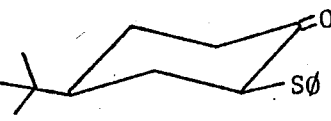
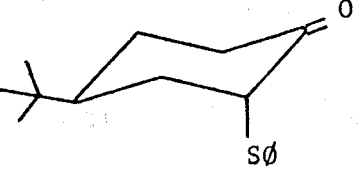
Kimyasal Kayma Değeri	w	Ortalama		J_{dd}	J_{dy}	J_{yy}	J_{yd}
		$J_{dd} + J_{yy}$	$J_{dy} + J_{yd}$				
	276	14.3	8.9	5.4			
	272	8.4	4.2*	4.2*			
	283	16.0			10.6	5.4	
	283	15.9			10.3	5.8	
	265	6.9					3.5* 3.5*

Tüm değerler (Hz) cinsindedir.

* Absorpsiyon tepesi birinci dereceden ayrışmadığı için yaklaşım olarak tepe genişliğinin yarısı alınmıştır.

Tablo (6.2)
2-Feniltio Türevlerinde α -Protonun $^1\text{H-NMR}$ Değerleri





Kimyasal Kayma Değeri	w	Ortalama		Ortalama			
		$J_{dd} + J_{yy}$	$J_{dy} + J_{yd}$	J_{dd}	J_{dy}	J_{yy}	J_{yd}

	226	10.3	5.1	5.1				
	221	8.9	4.4*	4.4*				
	238	18.0			12.7	5.5		
	236	19.0			13.0	6.0		
	220	8.2					4.1*	4.1*

Tüm değerler (Hz) cinsindedir.

*Absorpsiyon tepesi birinci dereceden ayrışmadığı için yaklaşım olarak tepe genişliğinin yarısı alınmıştır.

Tablo (6.3)
 α -Protonun Tepe Genişliği Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar

<u>Bileşik</u>	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>
	4.63	0.91	82
	0.24	-0.85	20
	0.20	-0.95	17
	0.07	-1.57	6.5





$CDCl_3$ çözücü olarak kullanılmıştır.

6.3. α -Protonun Kimyasal Kayma Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar

Fenoksi ve feniltio gruplarının α -proton kimyasal kayma değerlerinin (4.3) bağıntısına uygulanmasıyla elde edilen denge sabitleri, yapısal serbest enerjileri ve yatay konum yüzdeleri Tablo (6.4)'de sıralanmıştır.

Tablo (6.4)

α -Protonun Kimyasal Kayma Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar

<u>Bileşik</u>	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>
	1.57	0.27	61
	0.60	-0.30	38
	0.64	-0.26	39
	0.07	-1.57	6.5


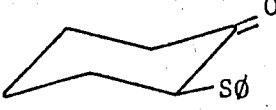
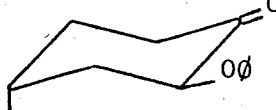
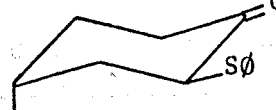
$CDCl_3$ çözücü olarak kullanılmıştır.

6.4. α -Protonun Spin Etkileşim Sabiti Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar

Fenoksi ve feniltio gruplarının α -proton spin etkileşim sabiti değerlerinin (4.6) bağıntısına uygulanmasıyla elde edilen denge sabitleri, yapısal serbest enerjileri ve yatay konum yüzdeleri Tablo (6.5)'de sıralanmıştır.

Tablo (6.5)

α -Protonun Spin Etkileşim Parametresinden Elde Edilen Sonuçlar

<u>Bileşik</u>	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>
	3.76	0.78	79
	0.12	-1.26	11
	0.11	-1.31	10
	0.03	-2.07	3

$CDCl_3$ çözücü olarak kullanılmıştır.

6.5. 4-Metilsikloheksanon Türevlerinin Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar

trans-4-Metilsikloheksanon bileşiğinin 2-fenoksi ve 2-feniltio türevlerinin α -proton tepe genişliği, kimyasal kayma ve spin etkileşimi parametrelerinin uygulanmasıyla elde edilen toplam yapısal serbest enerjileri Tablo (6.3), (6.4) ve (6.5)'de sıralanmıştı. İki süstitüent'li halka için saptanan bu yapısal serbest enerji değerleri ile 4-metil grubu için kabul edilen 1.2 Kcal/mol'lik yapısal serbest enerjinin (4.8) bağıntısına uygulanması ile fenoksi ve feniltio grupları için elde edilen yapısal serbest enerji değerleri Tablo (6.6)'da sıralanmıştır(36).

Tablo (6.6)

trans-4-Metilsikloheksanon Bileşiğinin Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar

Grup	$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)		
	Tepe Genişliği Parametresi	Kimyasal Kayma Parametresi	Spin Etkileşim Parametresi
-O \emptyset	0.25	0.94	-0.11
-S \emptyset	-0.37	-0.37	-0.87

$CDCl_3$ çözücü olarak kullanılmıştır.

6.6. Fenoksi ve Feniltio Grupları İçin Değişik Çözücülerde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinin CCl_4 , CS_2 , $CHBr_3$, $CDCl_3$, $D_6-(CH_3)_2CO$ ve D_6 -DMSO çözücülerinde alınan α -proton 1H -NMR parametreleri Tablo (6.7)'de sıralanmıştır. Bu cetvele çözücünün özelliklerinden etkilenen kimyasal kayma parametresi katılmamıştır. Yalnız bileşiğin yapısına ve bileşik içi etkileşimlere bağlı olan tepe genişliği ve spin etkileşim sabiti parametreleri gösterilmiştir. Bu iki parametrenin (4.3) ve (4.6) bağıntılarına uygulanması ile elde edilen denge sabitleri, yapısal serbest enerjileri ve grupların yatay konum yüzdeleri Tablo (6.8) ve (6.9)'da sıralan-

Tablo (6.7)

2-Fenoksi ve 2-Feniltiosikloheksanon Bileşiklerinin Değişik Çözücülerde
 α -Protonun $^1\text{H-NMR}$ Değerleri

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Fenoksi Grubu		Feniltio Grubu			
		Ortalama w (Hz)	Ortalama $J_{dd} + J_{yy}$ (Hz)	Ortalama $J_{dy} + J_{yd}$ (Hz)	Ortalama w (Hz)	Ortalama $J_{dd} + J_{yy}$ (Hz)	Ortalama $J_{dy} + J_{yd}$ (Hz)
CCl_4	2.24	10.8	5.7	5.7	9.0	4.5	4.5
CS_2	2.64	11.3	6.9	4.5	9.3	4.8	4.6
CHCl_3	4.39	12.3	7.8	4.6	10.0	5.0	5.0
CDCl_3	4.80	14.3	8.9	5.4	10.6	5.1	5.1
$\text{D}_6\text{-(CH}_3)_2\text{CO}$	20.7	14.3	8.8	5.4	11.2	5.6	5.4
$\text{D}_6\text{-DMSO}$	46.7	14.3	9.0	5.3	11.6	6.8	4.8

Tablo (6.8)

2-Fenoksisikloheksanon Bileşigi İçin Değişik
Çözücülerde Elde Edilen Yapısal Serbest Enerjiler

<u>Çözücü</u>	<u>Tepe Genişliği Parametresi</u>			<u>Spin Etkileşim Parametresi</u>		
	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>
CCl ₄	0.76	-0.16	43	0.47	-0.45	32
CS ₂	0.96	-0.02	49	1.00	0.00	50
CHBr ₃	1.50	0.24	60	1.70	0.31	63
CDCl ₃	4.63	0.91	82	3.76	0.78	79
D ₆ -(CH ₃) ₂ CO	4.63	0.91	82	3.55	0.75	78
D ₆ -DMSO	4.63	0.91	82	4.26	0.86	81

Tablo (6.9)

2-Feniltiosikloheksanon Bileşiği İçin Değişik
Çözücülerde Elde Edilen Yapısal Serbest Enerjiler

<u>Çözücü</u>	<u>Tepe Genişliği Parametresi</u>			<u>Spin Etkileşim Parametresi</u>		
	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$</u> <u>(Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay</u> <u>Konum</u>	<u>K</u>	<u>$-\Delta G_x$</u> <u>(Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay</u> <u>Konum</u>
CCl_4	0.08	-1.50	9	0.05	-1.77	5
CS_2	0.11	-1.31	11	0.10	-1.36	9
$CHBr_3$	0.20	-0.95	17	0.11	-1.31	10
$CDCl_3$	0.29	-0.73	23	0.11	-1.31	10
$D_6-(CH_3)_2CO$	0.38	-0.57	28	0.21	-0.92	18
D_6-DMSO	0.46	-0.46	32	0.43	-0.50	30

BÖLÜM VII

Sonuçların Değerlendirilmesi

7.1. Fenoksi ve Feniltio Grupları İçin Saptanan ve Deneysel Olarak Elde Edilen Yapısal Serbest Enerji Değerlerinin Karşılaştırılması

2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinde fenoksi ve feniltio grupları için değişik $^1\text{H-NMR}$ parametrelerinden elde edilen yapısal serbest enerjiler ile klasik yöntemle saptanan yapısal serbest enerjiler Tablo (7.1)'de karşılaştırılmıştır. Her ne kadar değişik deneysel $^1\text{H-NMR}$ parametreleri kullanıldığında yapısal serbest enerjiler için farklı değerler elde edilmiş ise de bu sonuçlar yapısal denge bakımından olduğu gibi, düşey ve yatay konumların genel kararlılığı açısından da tutarlı sayılabilir. Örneğin, literatürde bromosikloheksan için 0.2-0.94 Kcal/mol arasında(65), sikloheksanol için de 0.29-1.5 Kcal/mol arasında(65) değişen yapısal serbest enerji değerleri verilmiştir. Yöntemlerin doğruluğu ve duyarlılığı gözönüne alınarak literatürde, değişik yöntemlerden elde edilen yapısal serbest enerji değerlerinin ortalaması alınmakta ve bu ortalama değer kullanılmaktadır.

Döteryokloroform çözücüsünde fenoksi ve feniltio grupları için değişik $^1\text{H-NMR}$ parametrelerinden elde edilen deneysel değerler ile aynı gruplar için klasik yöntemle saptanan yapısal serbest enerji değerlerinin ortalaması alındığında fenoksi grubunun yatay konumda 0.46 Kcal/mol, feniltio grubunun ise düşey konumda 0.67 Kcal/mol daha kararlı olduğu görülür. Bölüm IV'de açıklandığı gibi değişik $^1\text{H-NMR}$ parametreleri içinde tepe genişliği ve kimyasal kayma parametrelerinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar en sağlıklı olanlarıdır.

7.2. 2-Fluoro ve 2-Klorosikloheksanon Bileşikleri İle Karşılaştırma

Fenoksi grubunun oksijen atomu ile feniltio grubunun kükürt atomu periyodik cetvelin VI'nci grubunda sırasıyla birinci ve ikinci elementlerdir. Periyodik cetvelin herhangi bir grubunda aşağıya doğru inildiğinde elementlerin sistematik bir

Tablo (7.1)

Fenoksi ve Feniltio Gruplarının Deneysel ve Saptanan Yapısal Serbest Enerji Değerleri (Kcal/mol)

	Tepe Genişliği Parametresi	Kimyasal Kayma Parametresi	Spin Etkileşim Parametresi	Klasik Yöntem ile Saptanan			
-O	0.91	0.25	0.27	0.94	0.78	-0.11	0.17
-S	-0.85	-0.37	-0.30	-0.37	-1.26	-0.87	-0.67

CDCl₃ çözücüsü içinde.

şekilde büyüdüğü görülür.

2-Fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon'da halka çevrilmesinden oluşan ve yapısal dengeyi etkileyen en önemli faktör oksijen ve kükürt atomlarının özellikleri olmuştur. Periyodik cetvelin VII'nci grubunu oluşturan halojenlerden Fluor, Klor ve Brom atomlarının aynı sistemde yapısal serbest enerjileri saptanmıştır (Bkz.Bölüm III). İki komşu grup elementlerinin 2-sikloheksanon bileşiğinde gözlenen yapısal serbest enerji değerleri Tablo (7.2)'de sıralanmıştır.

Tablo (7.2)

Periyodik Cetvelde Komşu Grup Elementlerinin Yapısal Serbest Enerji Değerlerinin Karşılaştırması

<u>VI. Grup Elementleri</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>	<u>VII. Grup Elementleri</u>	<u>$-\Delta G_x$ (Kcal/mol)</u>	<u>% Yatay Konum</u>
-O \emptyset	0.46	68	F	0.69(40)	76
-S \emptyset	-0.67	24	Cl	-0.14(40)	44
			Br	-0.80(40)	21

CDCl₃ çözücüsü içinde

Tablo (7.2)'de görüldüğü gibi iki ayrı periyodik grubun komşu elementlerinden fluor ve oksijen atomlarıyla klor ve kükürt atomlarının incelenen sistemde gösterdikleri yapısal serbest enerji değerleri arasında belirgin bir benzerlik vardır. Bu komşu atom çiftlerinin van der Waal yarı çapları(9), ikinci halka karbonu ile oluşturdukları bağ uzunlukları(67) ve sertlik parametreleri(9) incelendiğinde bunların birbirlerine çok yakın olduğu görülür. Bu benzerliğin yapısal serbest enerji değerlerine yansımaları doğaldır.

7.3. Değişik Çözücülerde Elde Edilen Sonuçlar

Fenoksi ve feniltiosikloheksanon bileşikleri için değişik çözücülerde saptanan ve ¹H-NMR parametrelerinden elde edilen yapısal serbest enerji değerleri Tablo (7.3)'de karşılaştırılmıştır. Çözücünün dielektrik sabitine bağlı olan dipolar etkileşimler döteryoaseton ve döteryodimetilsülfoksit gibi yüksek dielektrik sabiti olan çözücülerde hemen hemen kaybolmaktadır (Bkz.Tablo (5.4), (6.8) ve (6.9)). Bu tür çözü-

Tablo (7.3)

Çözücünün Dielektrik Sabitinin Yapısal Dengeye Etkileri

Çözücü	Fenoksi Grubunun Yapısal Serbest Enerjisi (Kcal/mol)		Feniltio Grubunun Yapısal Serbest Enerjisi (Kcal/mol)	
	Saptanan	Deneysel*	Saptanan	Deneysel*
CCl ₄	-0.05	-0.30	-1.16	-1.64
CS ₂	0.02	-0.01	-1.02	-1.34
CHBr ₃	0.15	0.28	-0.70	-1.13
CDCl ₃	0.17	0.86	-0.67	-1.02
D ₆ -(CH ₃) ₂ CO	0.31	0.83	-0.33	-0.75
D ₆ -DMSO	0.34	0.89	-0.28	-0.48

* Tepe genişliği ve spin etkileşim sabiti parametrelerinden elde edilen değerlerin ortalamalarıdır.

cülerde grubun konumunu genellikle van der Waal kuvvetleri belirlemektedir. Her iki grup için de deneysel olarak elde edilen ve klasik yöntemle saptanan yapısal serbest enerjiler ile çözücünün dielektrik sabiti arasında tutarlı bir uyum görülmektedir. Özellikle feniltio grubu için bu şekilde bulunan

serbest enerji değerleri arasındaki yakınlık yöntemin işlerliğini kanıtlamaktadır.

Öte yandan aynı yakınlığı fenoksi grubu için göremekteyiz. Bu gruptaki uyumsuzluğun nedeni çözücünün özelliklerinde aranabilir. Bu grup için deneysel sonuçlar incelendiğinde dielektrik sabiti 4.80 olan döteryokloroform ile 46.7 olan döteryodimetilsülfoksit çözücüsünün yapısal dengeye etkilerinin aynı olduğu görülür.

Fenoksi grubunun yapısal serbest enerji değerlerinde görülen bu farka dipolar etkileşimler saptanırsa 2-fenoksisikloheksanon ile çözücü arasında var olabilecek bir etkileşimin göz önüne alınmamış olması neden olabilir. Örneğin, dipolar etkileşimlerin saptanmasında uygulanan (2.4) bağıntısında çözücülerin saf halde tesbit edilen dielektrik sabitleri kullanılmıştır. Fakat (2.4) bağıntısında, dipoller çevresinde oluşan etkin yerel dielektrik sabitinin kullanılması gerektiği ileri sürülmüştür(5). Etkin yerel dielektrik sabitleri ise deneysel olarak veya saptamalar yolu ile elde edilememektedir(72).

7.4. Sonuç

Bu çalışmada, 2-fenoksi ve 2-feniltiosikloheksanon bileşiklerinde fenoksi ve feniltio gruplarının halka ve karbonil grubu ile oluşturdukları sterik ve dipolar etkileşimlerin klasik yöntemle saptanan yapısal serbest enerji değerleri ile ¹H-NMR parametrelerinin uygulanması ile elde edilen deneysel yapısal serbest enerji değerlerinin karşılaştırmalarından bu organik bileşiklerin içerdiği sterik ve dipolar etkileşimler hakkında şu sonuçlar çıkarılabilir:

1) 2-Fenoksisikloheksanon bileşğinde fenoksi grubunun dielektrik sabiti 4.5 veya daha yüksek olan çözücülerde düşey konumda daha kararlı olduğu görülmüştür. Öte yandan karbon-tetraklorür gibi dielektrik sabiti düşük olan çözücülerde dipolar etkileşim enerjilerinin van der Waal etkileşim enerjisi-

lerinden daha fazla olması bu çözücüde düzey konumu daha kararlı yapmaktadır.

2) 2-Feniltiosikloheksanon bileşiğinde feniltio grubunun incelenen tüm çözücülerde düzey konumda daha kararlı olduğu görülmüştür. Bunun başlıca nedeni van der Waal yarı çapı oldukça büyük olan kükürt atomunun halka ile oluşturduğu hem van der Waal ve hem de dipolar etkileşimlerin düzey konumda daha az olmasıdır.

3) Yukarıda halkaya bağlı atomlara eklenen grupların yapısal denge üzerinde bir etkisi olmadığı kabul edilmişti. Bu nedenle klasik yöntemle yapılan saptamalarda sadece gerek fenoksi grubunun oksijen atomu ile karbonil grubu arasında gerekse feniltio grubunun kükürt atomu ile karbonil grubu arasındaki etkileşimler gözönüne alınmıştır. Bu şekilde saptanan değerler ile deneysel olarak bulunan değerler arasındaki uyuma yapılan varsayımın doğruluğunu kanıtlamaktadır.

4) Bu çalışmada sikloheksanon'un 2-fenoksi ve 2-feniltio türevlerinde yapısal serbest enerji değerlerinin sadece oksijen ve kükürt atomlarının özelliklerine bağlı olduğu görülmüştür. Periyodik cetvelin VII.nci grubunda bulunan komşu fluor ve klor atomları için aynı sistemde literatürde verilmiş olan yapısal serbest enerjileri arasında önemli benzerlik vardır.

5) Çalışmadan elde edilen sonuçlar Nükleer Magnetik Rezonans spektrumlarından okunan α -proton tepe genişliği, kimyasal kayma ve spin etkileşimi parametrelerinin 2-sübstitüe sikloheksanon türevlerinin yapısal analizinde sağlıklı şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

6) İki gruplu sikloheksanon bileşiklerinde sistemin yapısal serbest enerjisinin grupların yapısal serbest enerjisinin toplamına eşit olduğu ilkesinin trans-2-fenoksi ve trans-2-feniltio-4-metilsikloheksanon bileşiklerine de uygulanma-

BÖLÜM VIII

Sentezler ve Spektrumlar

8.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Başlangıç Maddeleri

Kırmızı ötesi spektrumlar (IR), Perkin Elmer Model 237 cihazı ile kloroform çözeltilisinde alındı. Nükleer magnetik rezonans spektrumları (NMR), Varian Associates Model T-60A cihazı ile çalışmada kullanılan altı çözücüde alınıp, tetrametilsilan (TMS) iç standart olarak kullanıldı.

Türevlerin sentezinde kullanılan sikloheksanon'un brom(13) ve klor(73) türevleri literatürde belirlenen yöntemler ile hazırlandı.

8.2. 2-Fenoksisikloheksanon Türevlerinin Genel Sentezi(74,75)

2-Klorosikloheksanon 6.6 g (0.05 mol), fenol 18.8 g (0.2 mol), potasyum karbonat 6.9 g (0.05 mol) ve 200 ml aseton magnetik karıştırıcısı ve geri akışlı soğutucusu olan 500 ml'lik balonda 21 saat kaynatıldı. Reaksiyon süresi sonunda 200 ml su ilave edilip organik kısım dietil eter ile ekstrakte edildi. Eterli çözelti seyreltik NaOH çözeltisi ile bazik oluncaya kadar yıkandı. Daha sonra su ile yıkanıp susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Süzülen çözeltiden eter uçurulduktan sonra geri kalan katı ürün eterden kristallendirildi.

8.3. 2-Fenoksisikloheksanon Türevlerinin Özellikleri

2-Fenoksisikloheksanon: 5.5 g (% 56), beyaz kristal; e.n. 60-62° C; Literatür e.n. 63-65° C(74,75).

2-Fenoksi-4-t-butilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı), cis ve trans-2-bromo-4-t-butilsikloheksanon başlangıç maddesi olarak kullanıldı, 1.3 g (% 26); cis izomeri e.n. 110-112° C; trans izomeri saf olarak elde edilemedi.

2-Fenoksi-4-metilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı), cis ve trans-2-bromo-4-metilsikloheksanon başlangıç maddesi olarak kullanıldı, 2.3 g (% 38); cis izomeri beyaz kris-

tal; e.n. 110-114°C, trans izomeri saf ol arak elde edilemedi.

8.4. 2-Feniltiosikloheksanon Türevlerinin Genel Sentezi(74)

2-Klorosikloheksanon 18.5 g (0.14 mol), tiofenol 15.4 g (0.14 mol), potasyum karbonat 19.3 g (0.14 mol) ve 150 ml aseton magnetik karıştırıcısı ve geri akışlı soğutucusu olan 500 ml'lik balonda 18 saat kaynatıldı. Reaksiyon süresi sonunda balona 200 ml su katılıp, organik kısım dietil eter ile ekstrakte edildi. Eterli çözelti su ile yıkandıktan sonra susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Süzülen eterli çözeltiden eter uçurulduktan sonra geri kalan ürün vakum destilasyonu ile arıtıldı.

8.5. 2-Feniltiosikloheksanon Türevlerinin Özellikleri

2-Feniltiosikloheksanon: 23.4 g (% 81), berrak sarı sıvı; k.n. 162-164°C (1.0 mm); Literatür k.n. 118-120°C (0.04 mm)(74)

2-Feniltio-4-t-butilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı), 7.8 g (% 80), berrak sarı sıvı; k.n. 195-200°C (0.4 mm)

2-Feniltio-4-metilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı), 7.8 g (% 64), berrak sarı sıvı; k.n. 155-161°C (0.6 mm).

8.6. Spektrum Değerleri

2-Fenoksisikloheksanon: K.ö.(CCl₄) 3030, 1595 cm⁻¹ (fenil hidrojenleri), 1730 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.0 (fenil hidrojenleri), δ 4.60 (α-proton), δ 2.5-1.5 (halka hidrojenleri).

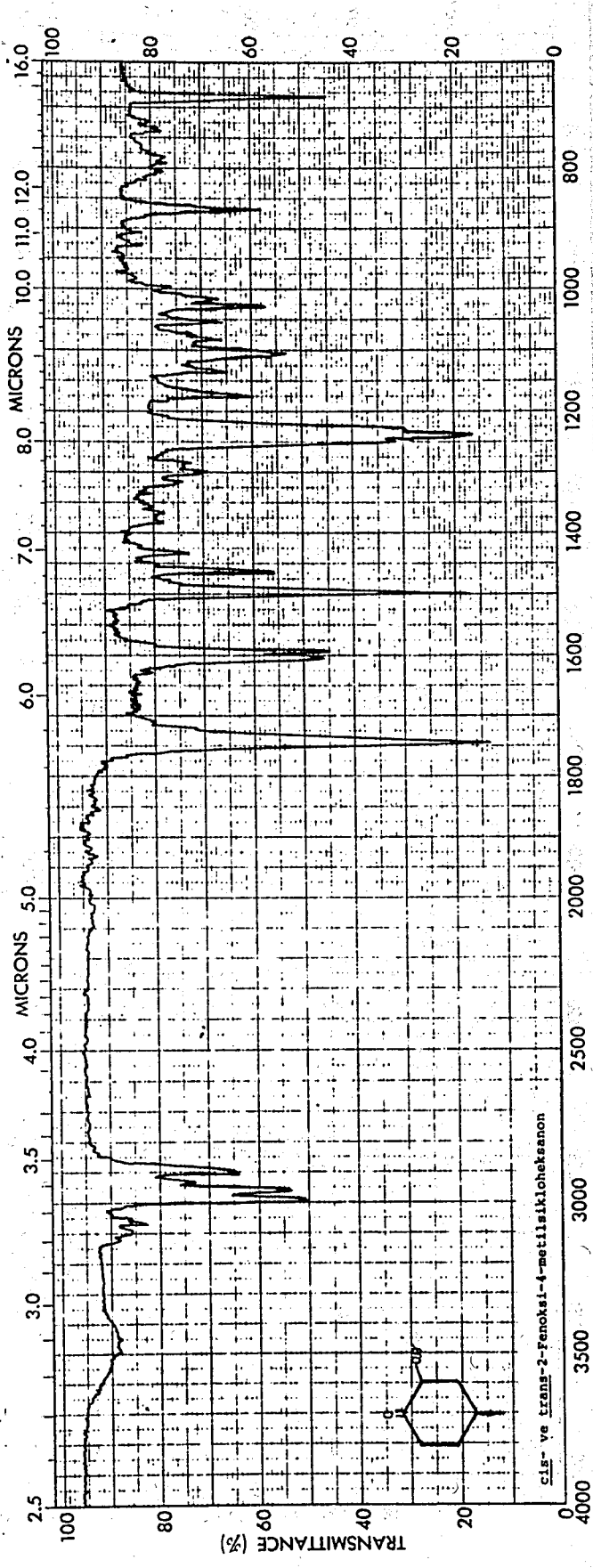
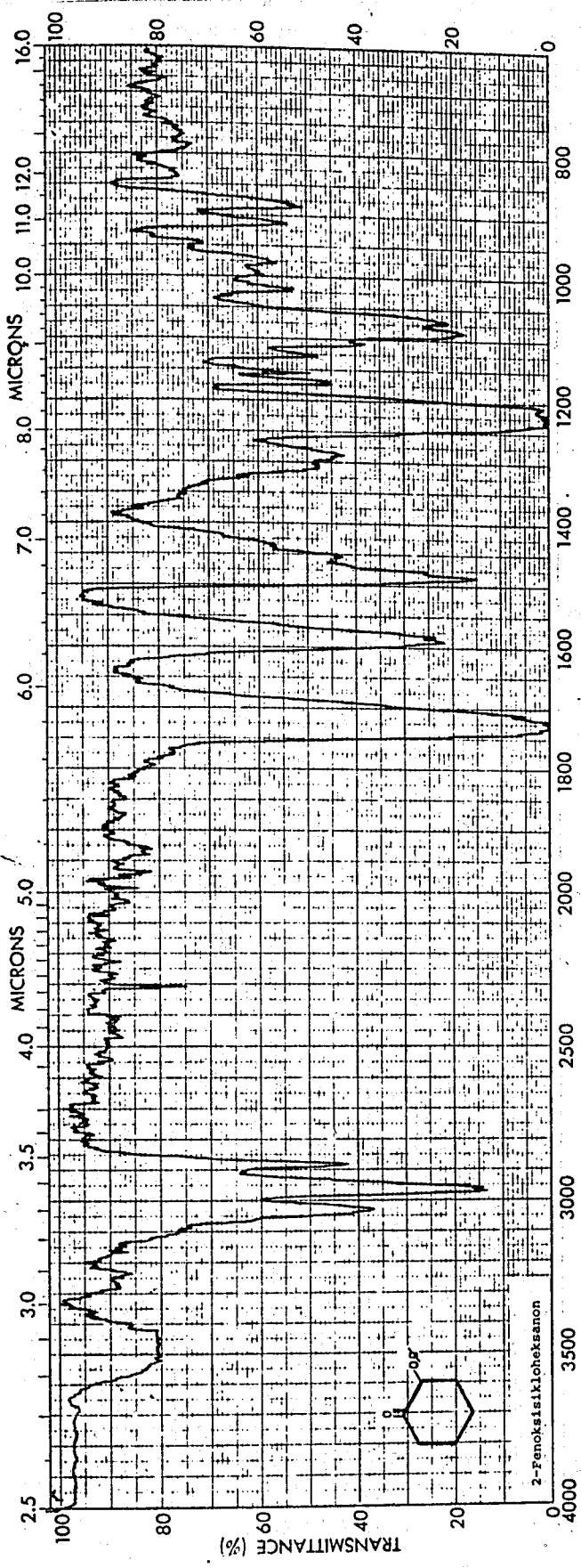
2-Fenoksi-4-metilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı) K.ö.(CCl₄) 3075, 1600 cm⁻¹ (fenil hidrojenleri 1750 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.93 (fenil hidrojenleri), δ 4.72 (düşey α-proton), δ 4.53 (yatay α-proton), δ 2.6-1.43 (halka hidrojenleri), δ 0.97 (metil hidrojenleri).

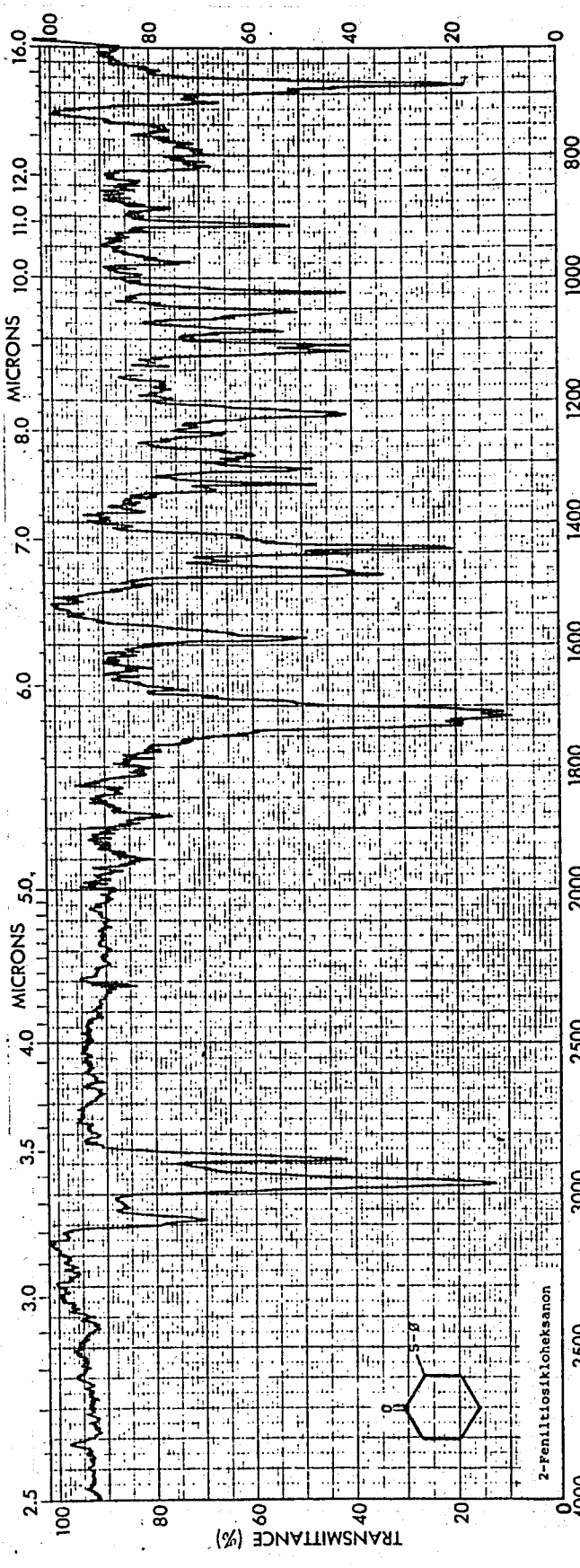
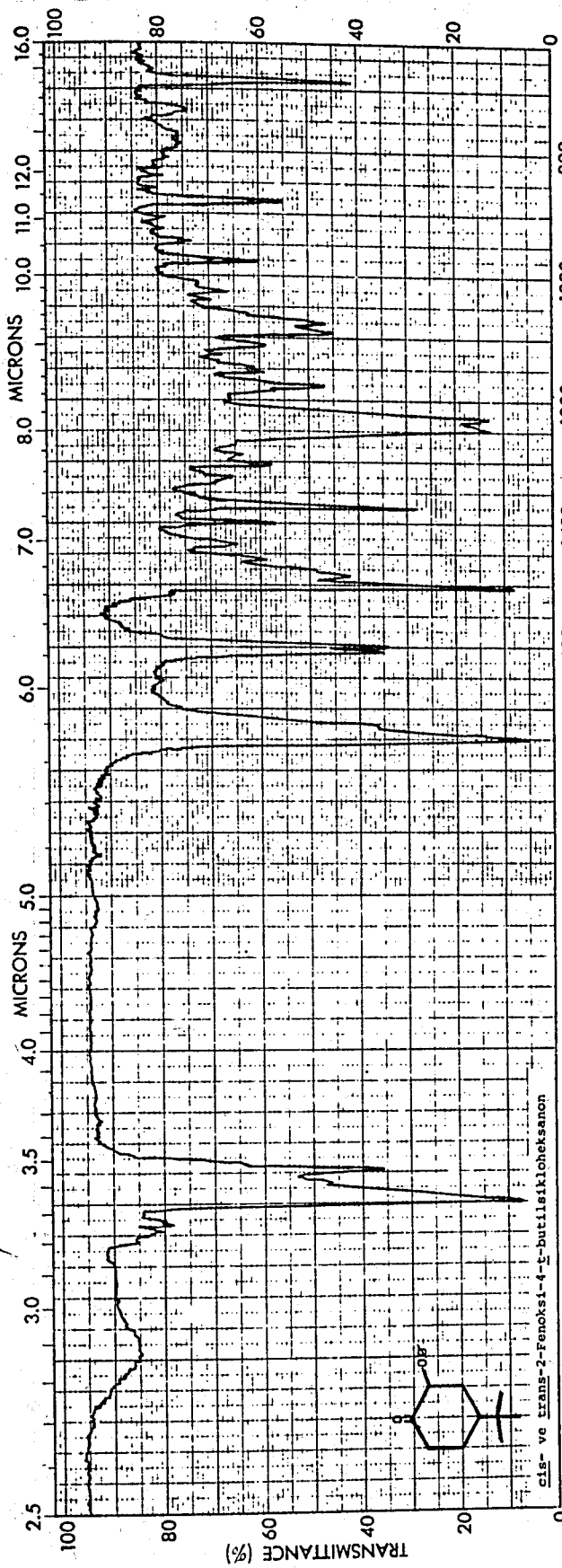
2-Fenoksi-4-t-bütilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı) K.Ö. (CCl_4) 3030, 1600 cm^{-1} (fenil hidrojenleri) 1750 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.0 (fenil hidrojenleri), δ 4.72 (düşey α -proton), δ 4.42 (yatay α -proton), δ 2.5-1.43 (halka hidrojenleri), δ 0.93 (t-bütül hidrojenleri).

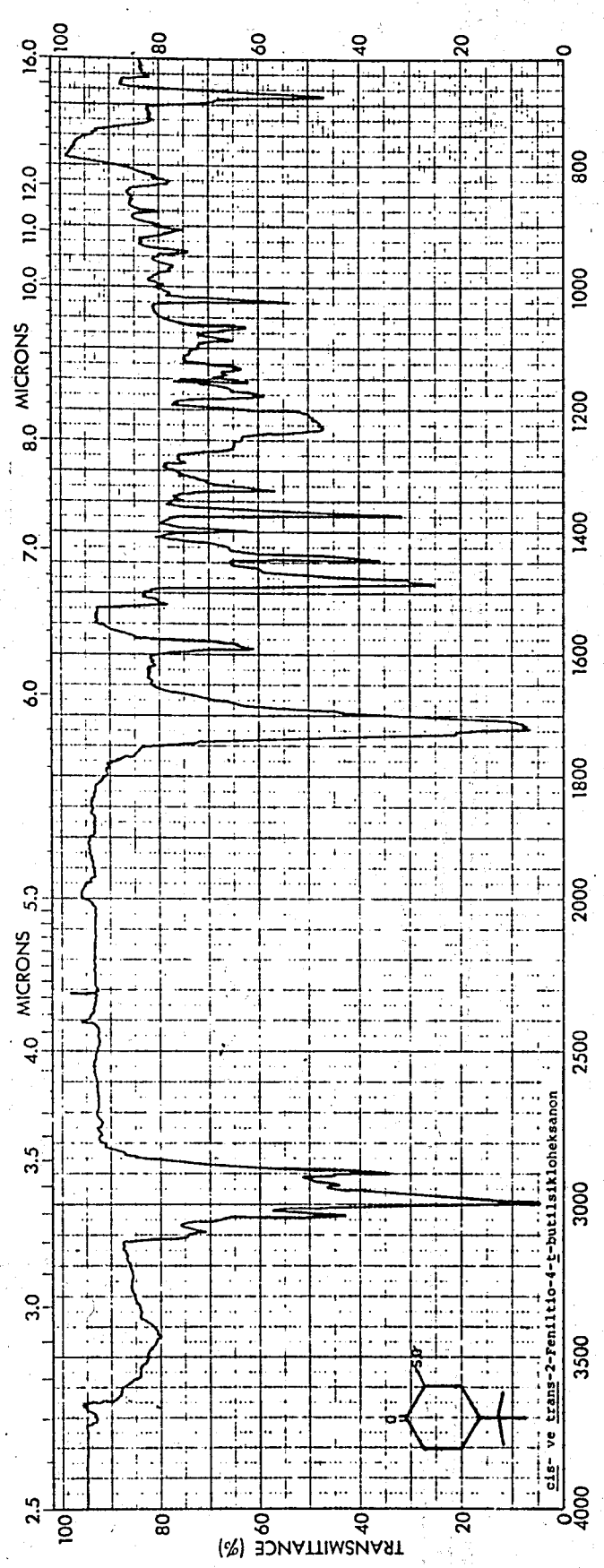
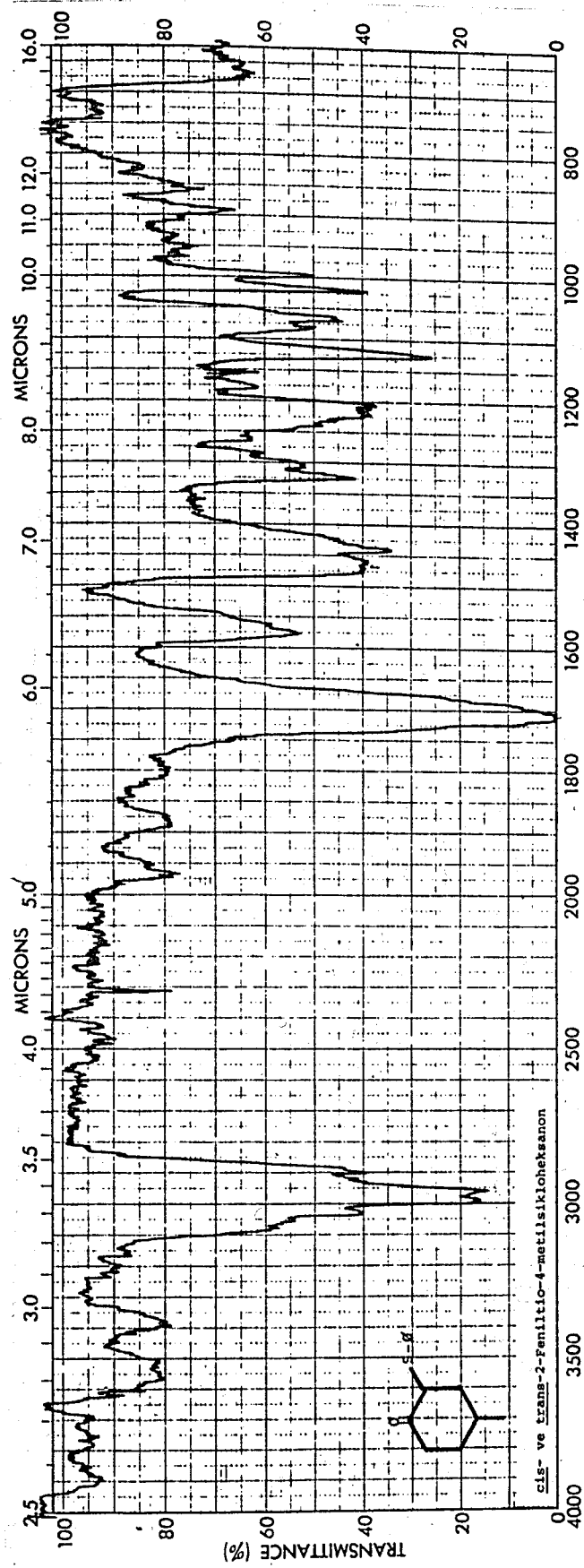
2-Feniltiosikloheksanon: K.Ö. (CCl_4) 3095, 1590 cm^{-1} (fenil hidrojenleri), 1710 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.17 (fenil hidrojenleri), δ 3.73 (α -proton), δ 2.83-1.5 (halka hidrojenleri).

2-Feniltio-4-metilsikloheksanon: (cis ve trans karışımı) K.Ö. (CCl_4) 3080, 1570 cm^{-1} (fenil hidrojenleri) 1710 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.17 (fenil hidrojenleri), δ 3.97 (düşey α -proton) δ 3.68 (yatay α -proton), δ 3.33-1.33 (halka hidrojenleri) δ 0.92 (metil hidrojenleri).

2-Feniltio-4-t-bütilsikloheksanon (cis ve trans karışımı) K.Ö. (CCl_4) 3070, 1580 cm^{-1} (fenil hidrojenleri), 1715 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.33 (fenil hidrojenleri), δ 3.93 (düşey α -proton), δ 3.67 (yatay α -proton) δ 3.0-1.5 (halka hidrojenleri) δ 0.90 ve 0.87 (t-bütül hidrojenleri).







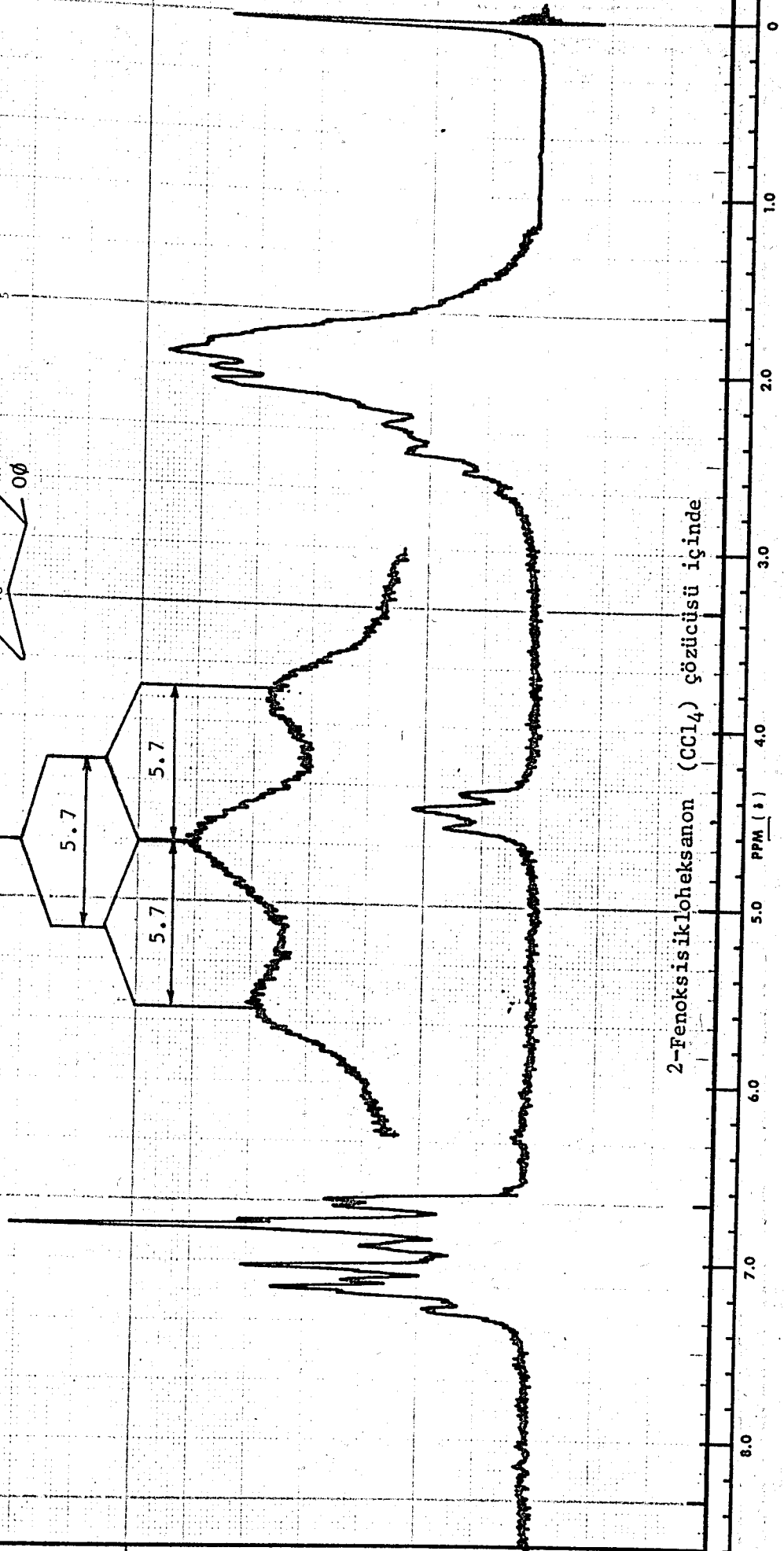
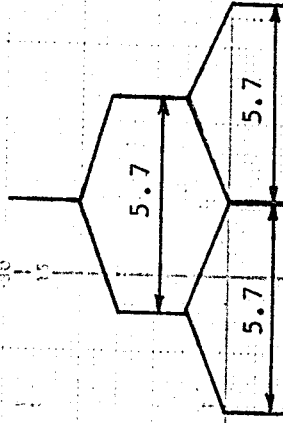
500
250
100
50
25

400
200
100
50
25

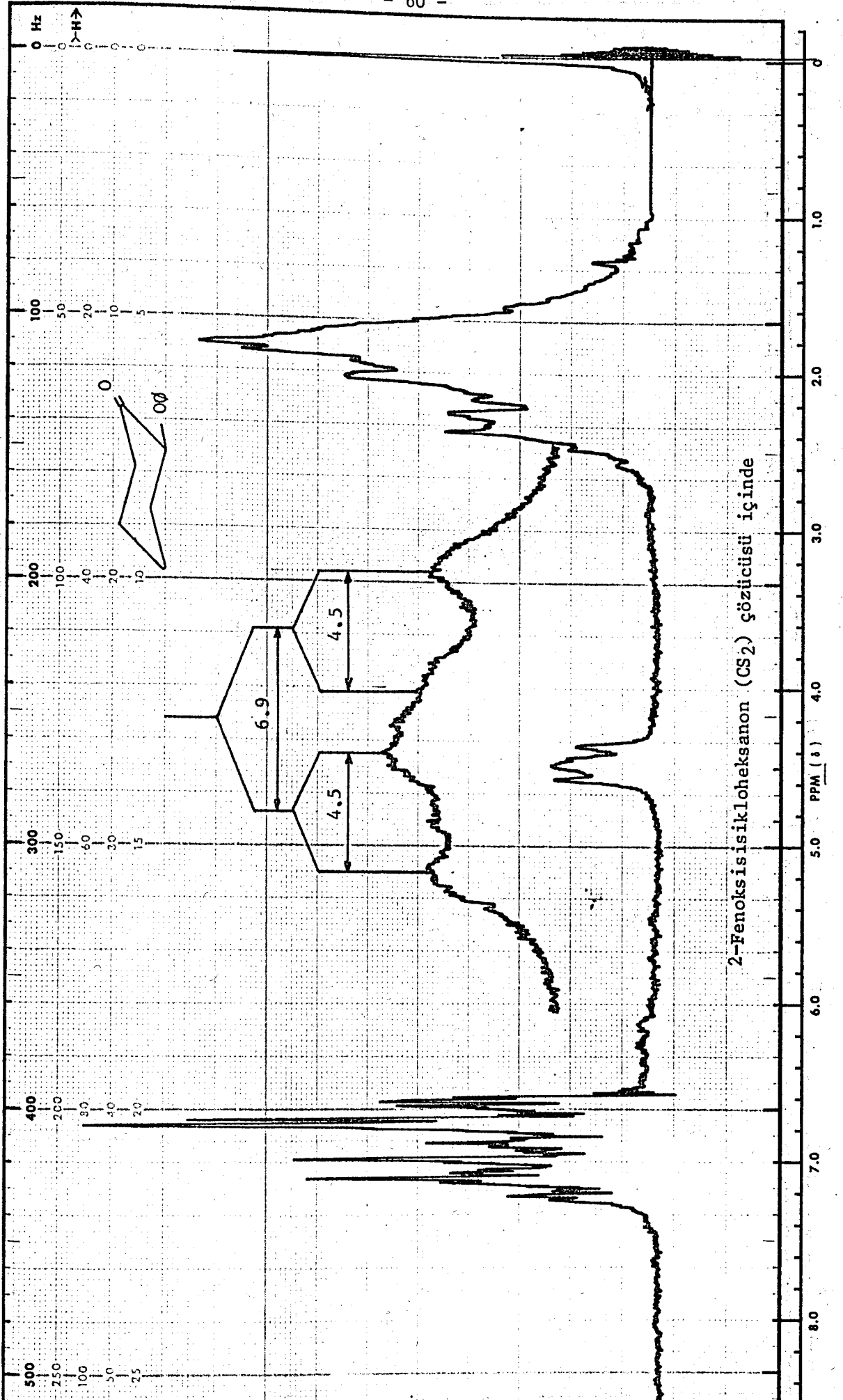
300
150
60
30
15

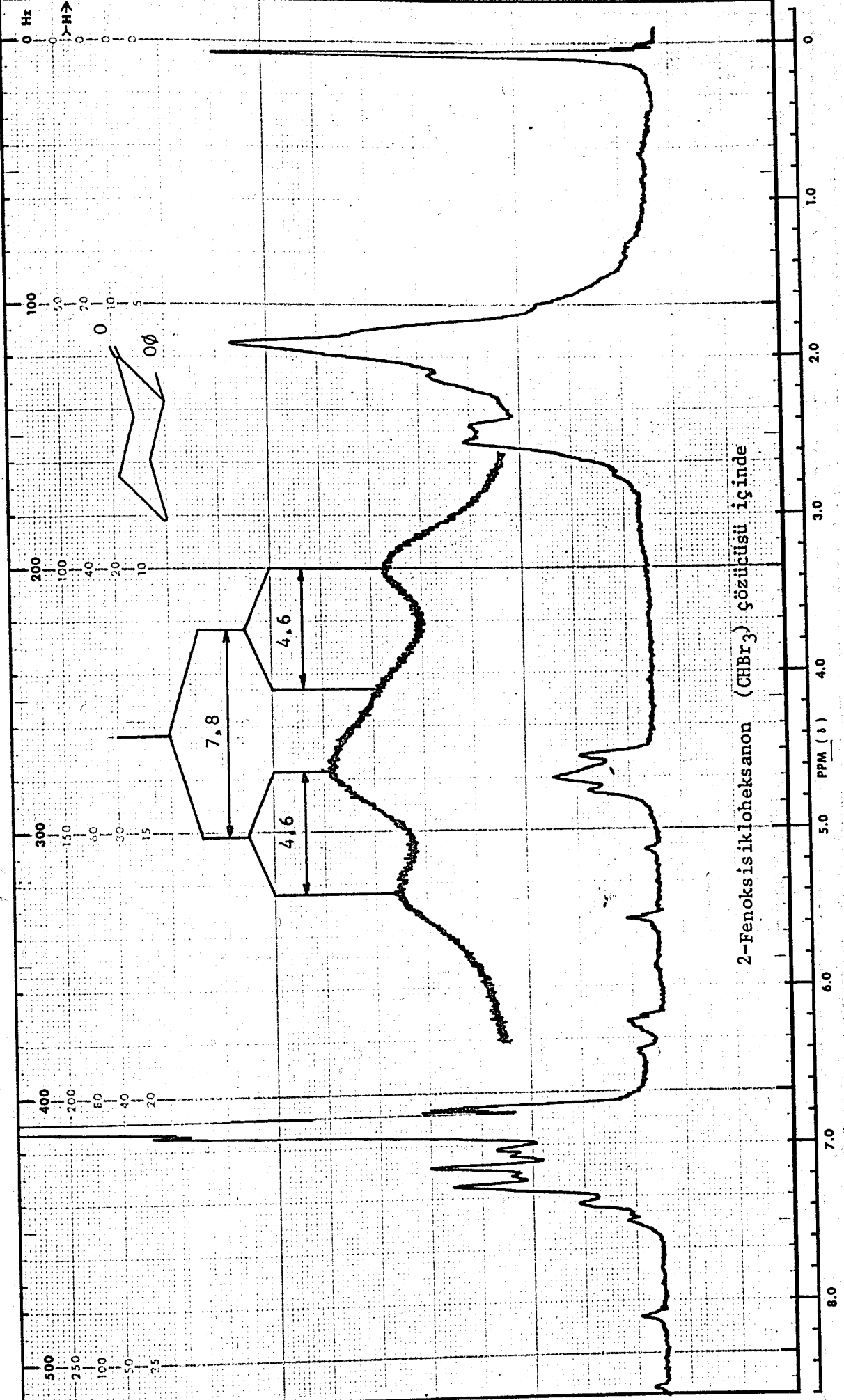
200
100
40
20
10

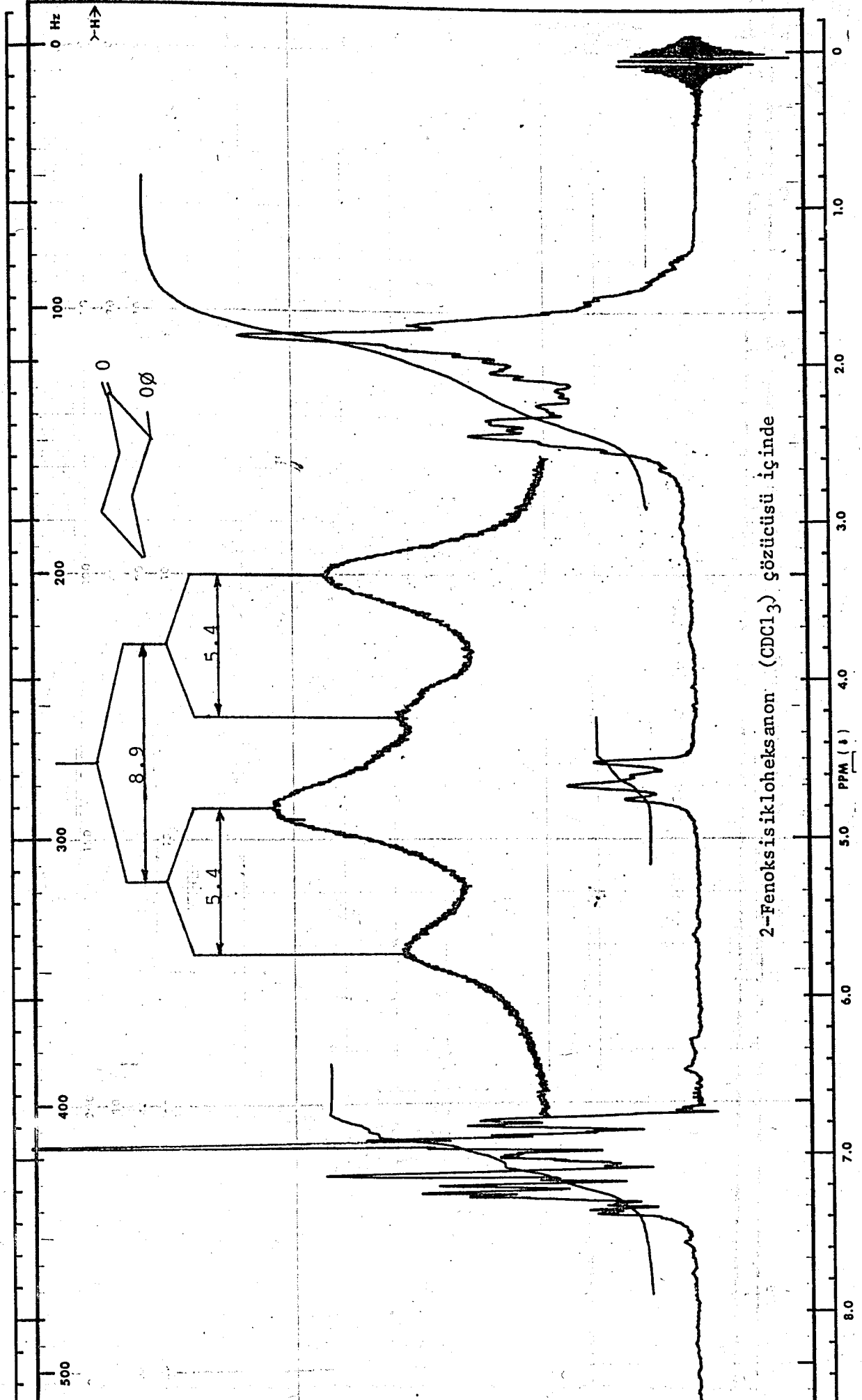
100
50
20
10
5



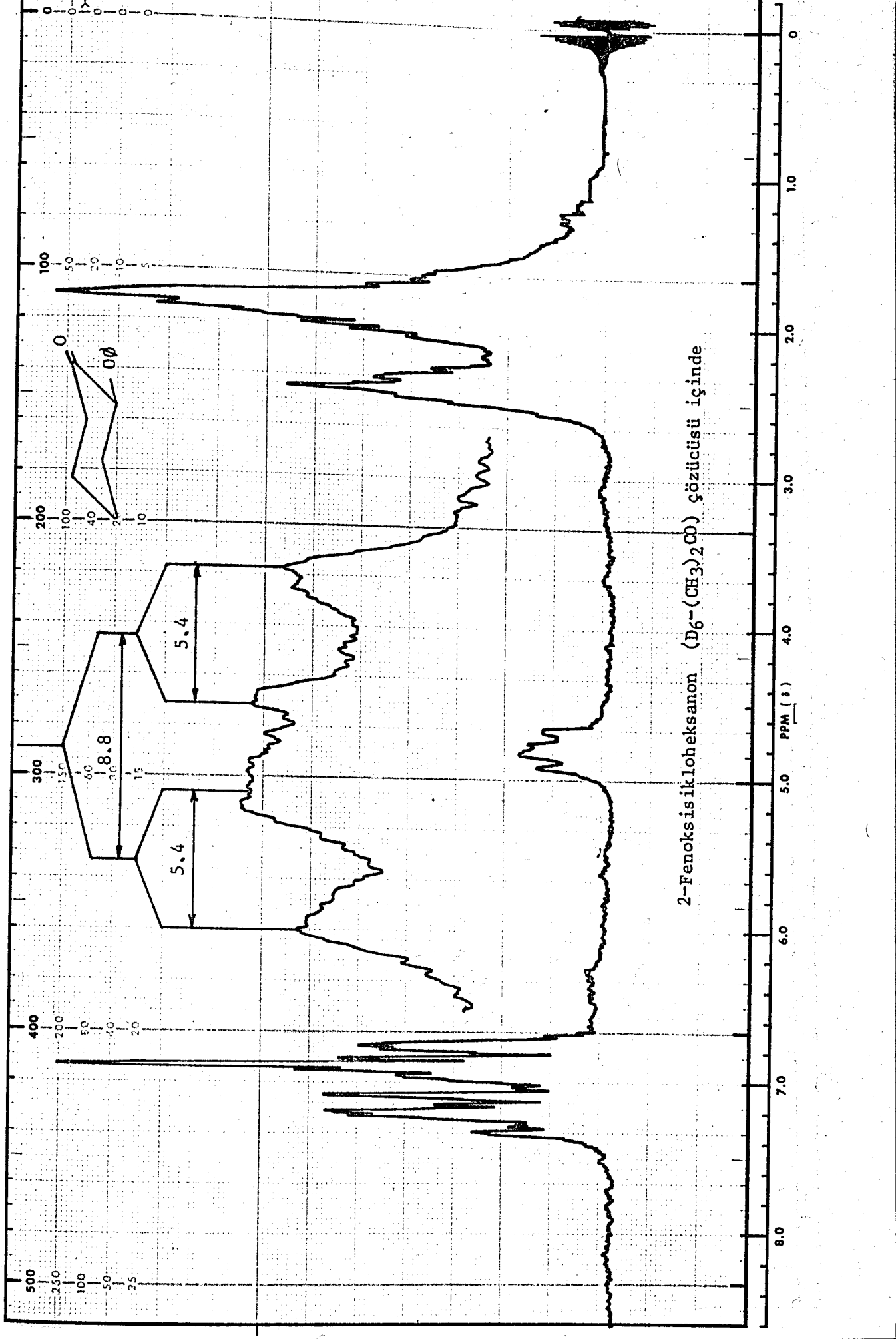
2-Fenoksisikloheksanon (CCl₄) çözücüsü içinde

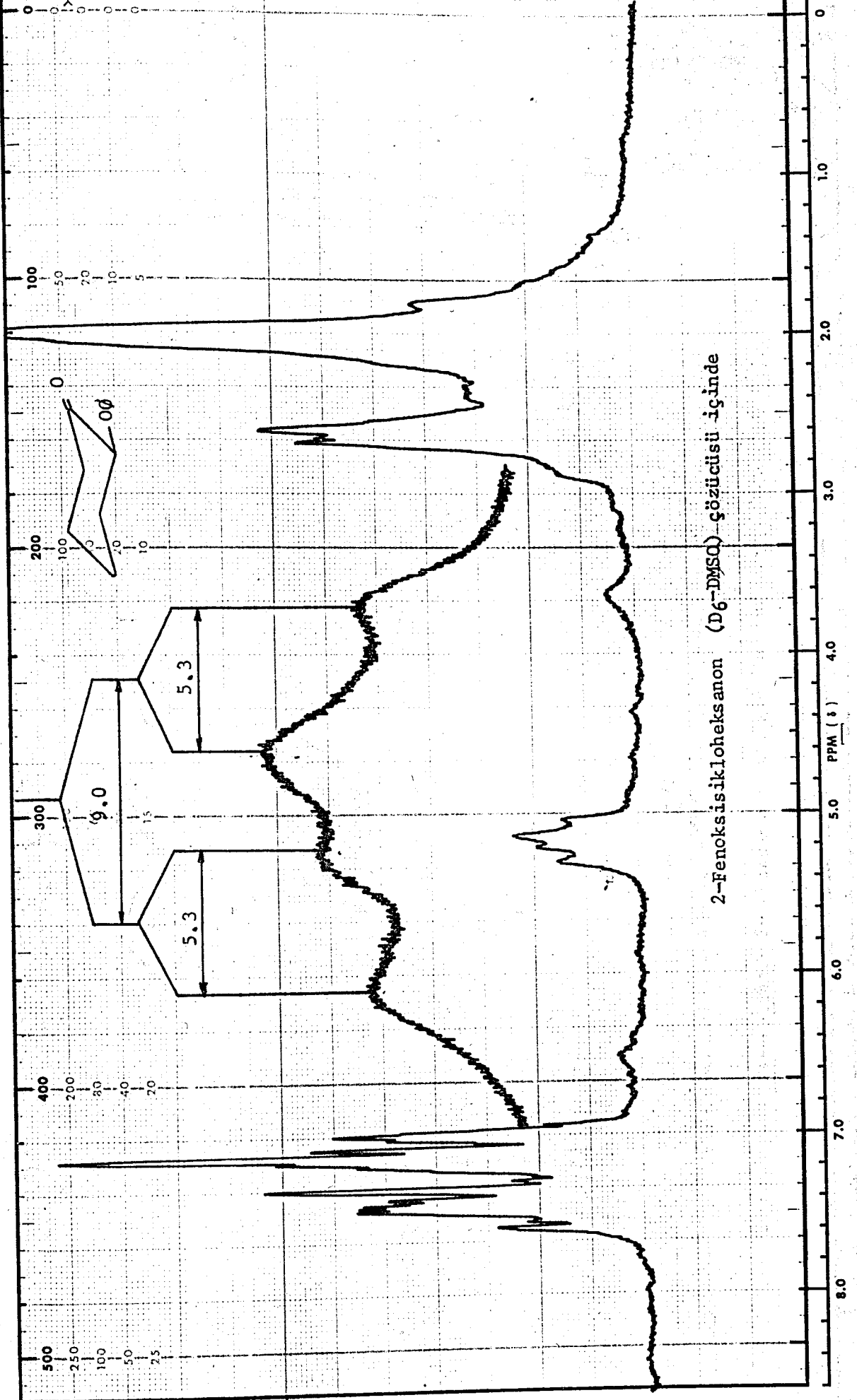




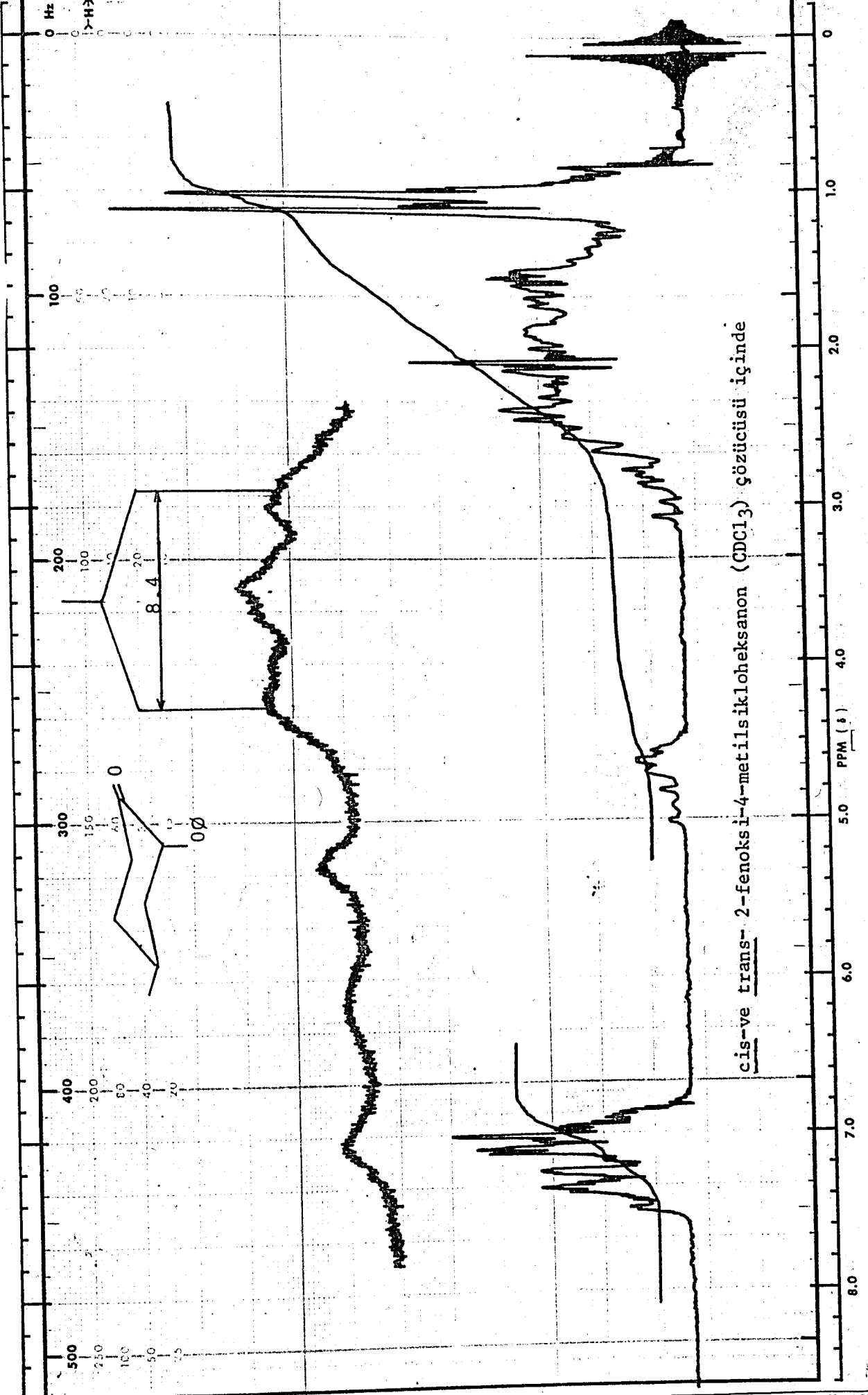


2-Fenoksikloheksanon (CDCl_3) çözücüsünde

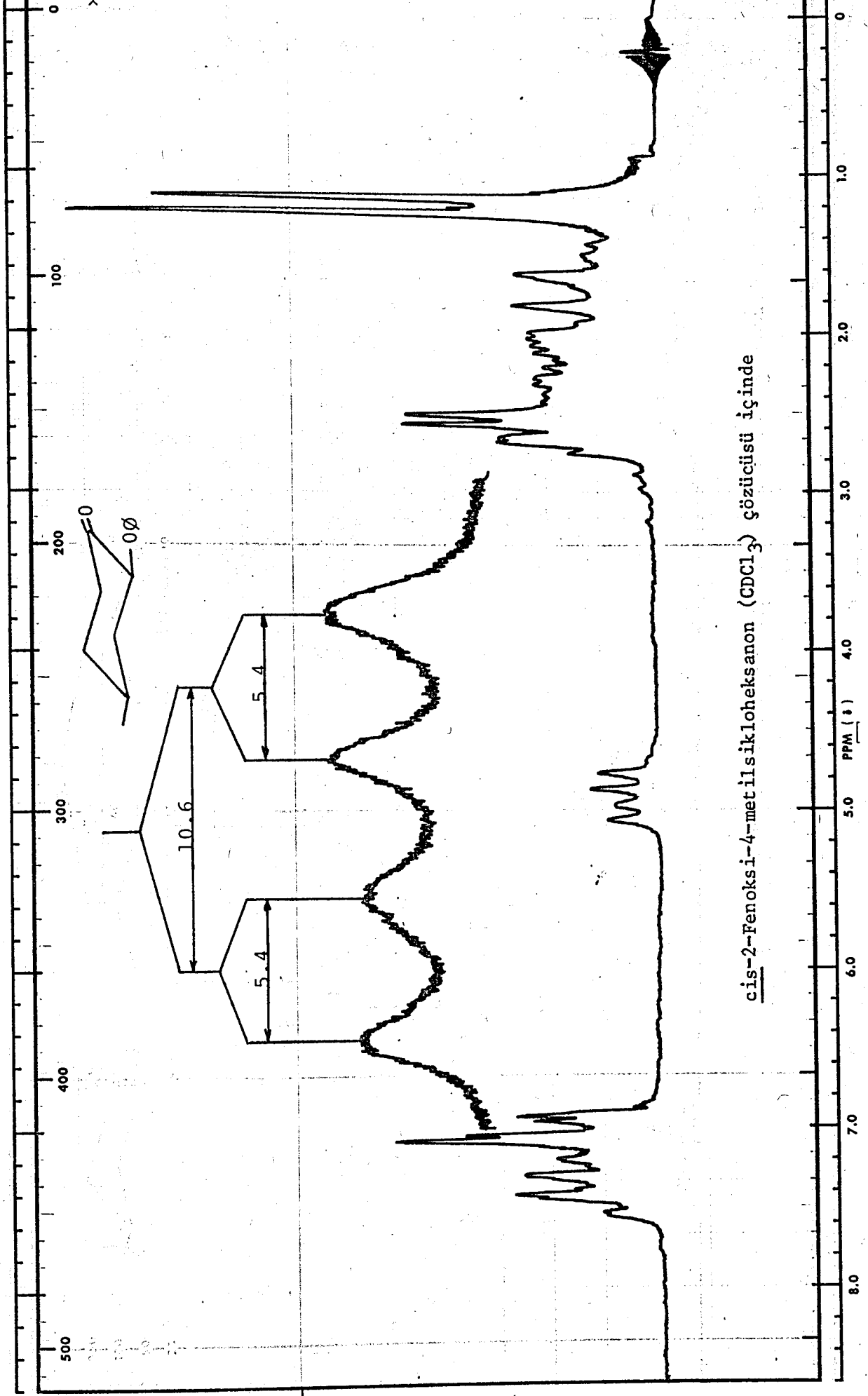




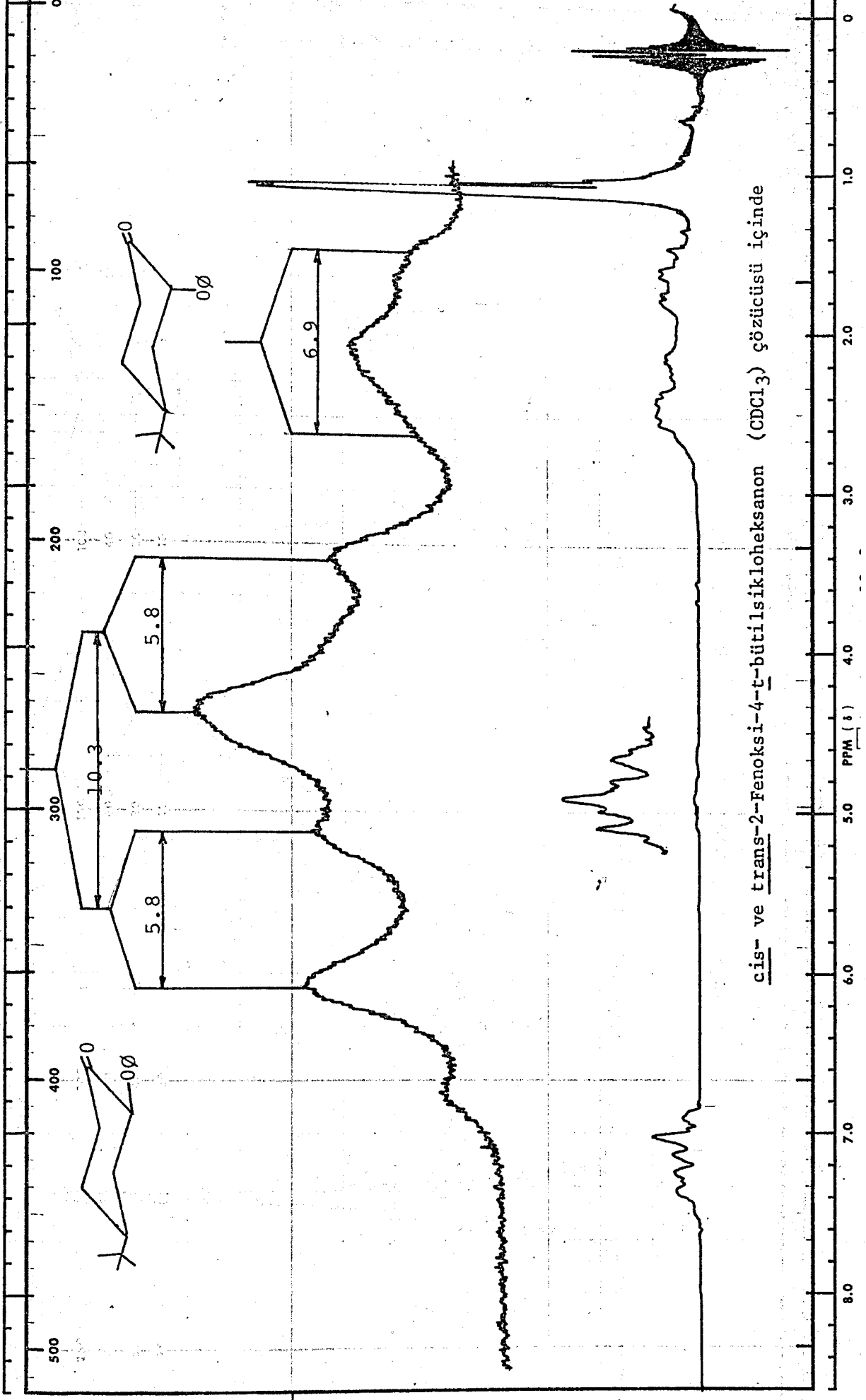
2-Fenoksikloheksanon (D_6 -DMSO) çözücüsü içinde



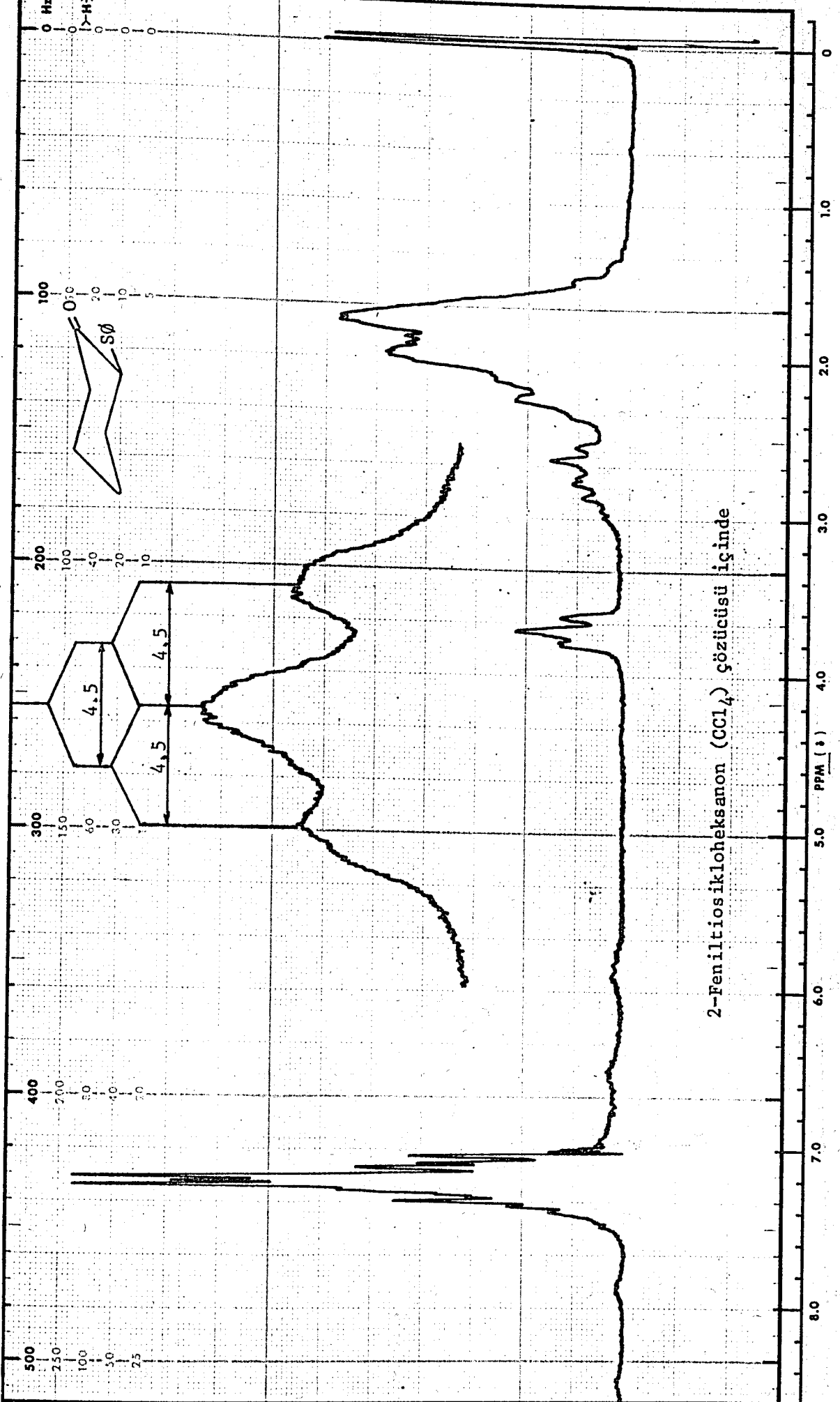
cis-ve trans-2-fenoksi-4-metilsikloheksanon (CDCl_3) çözücüsü içinde



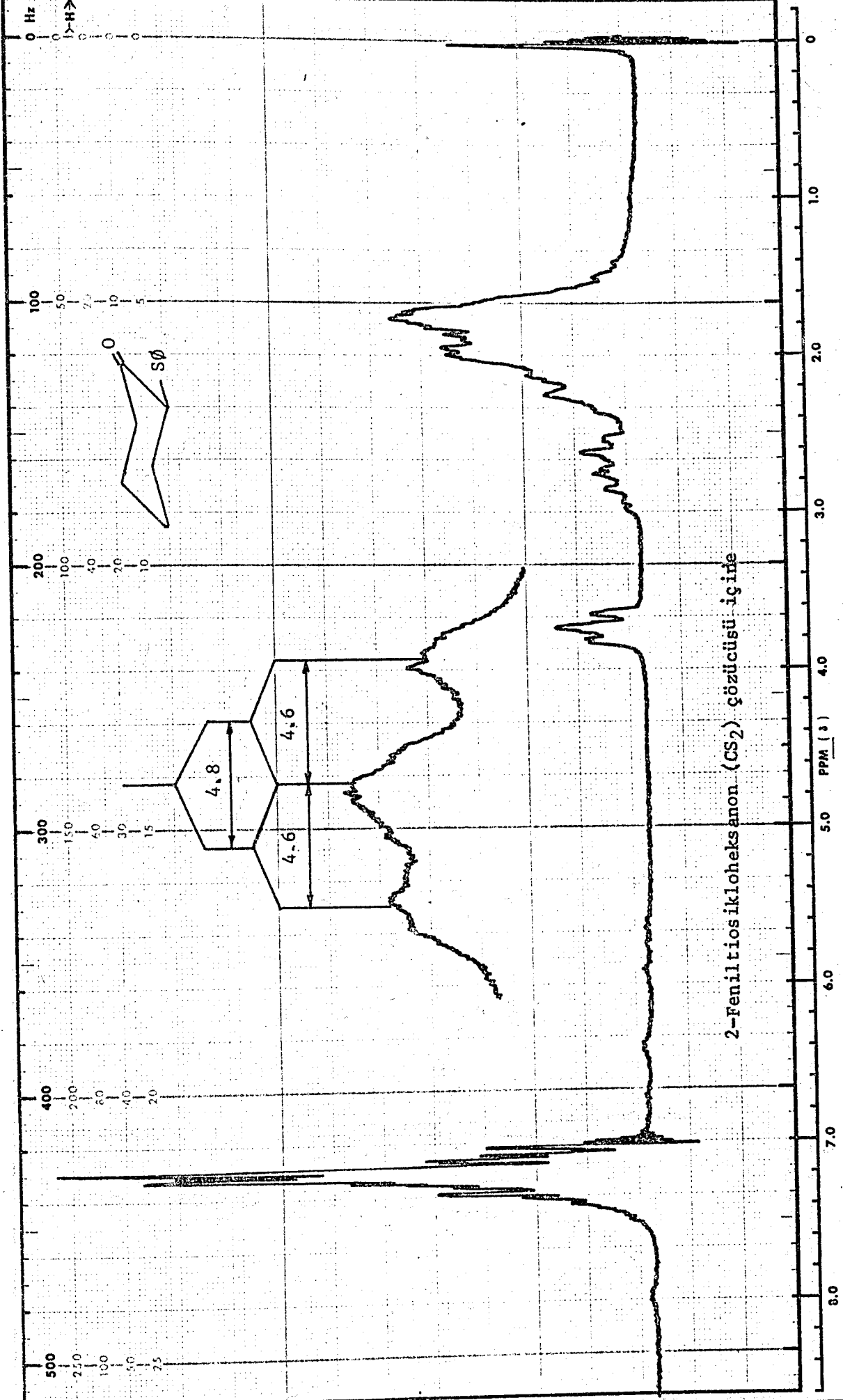
cis-2-Fenoksi-4-metil sikloheksanon (CDCl_3) çözücüsü içinde

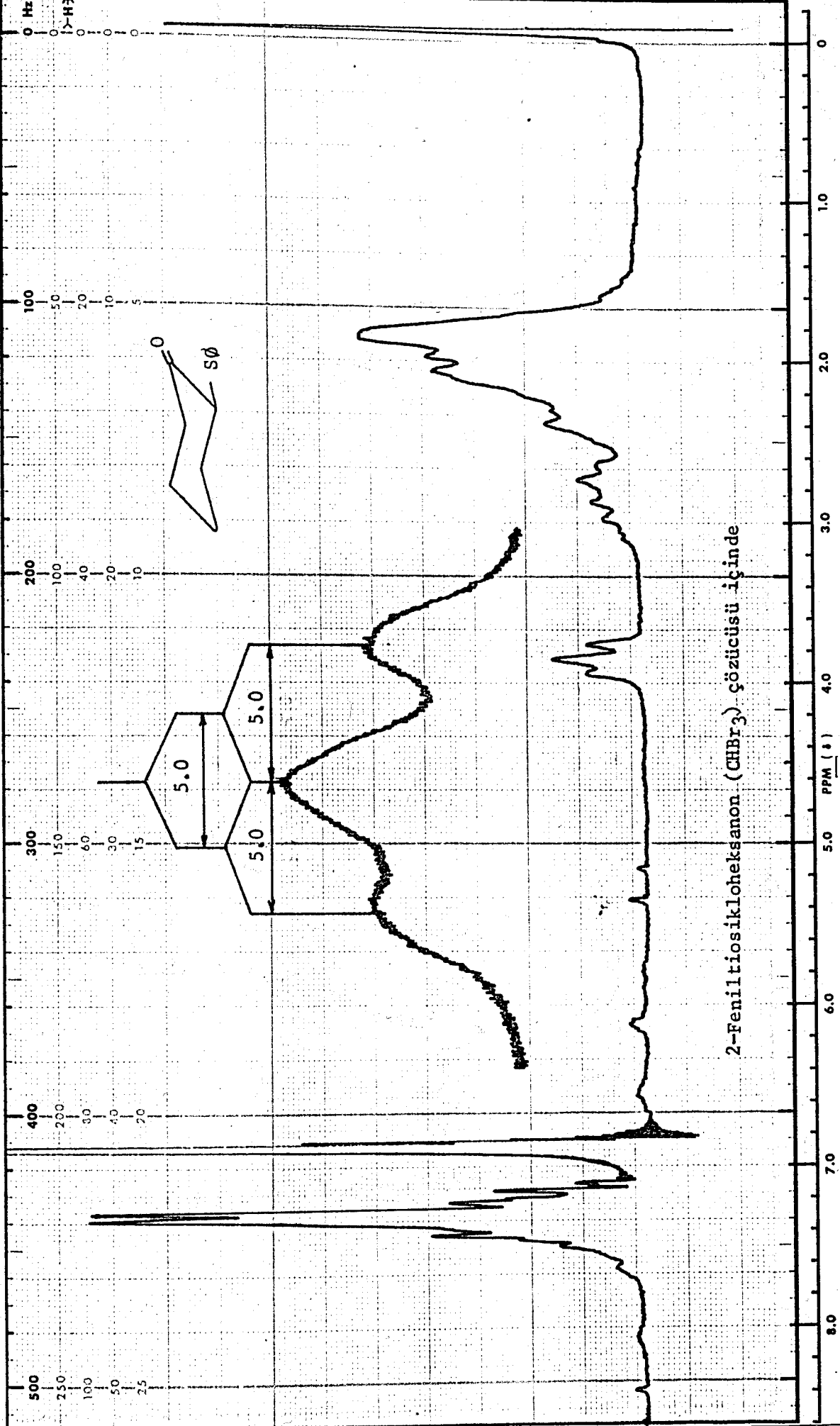


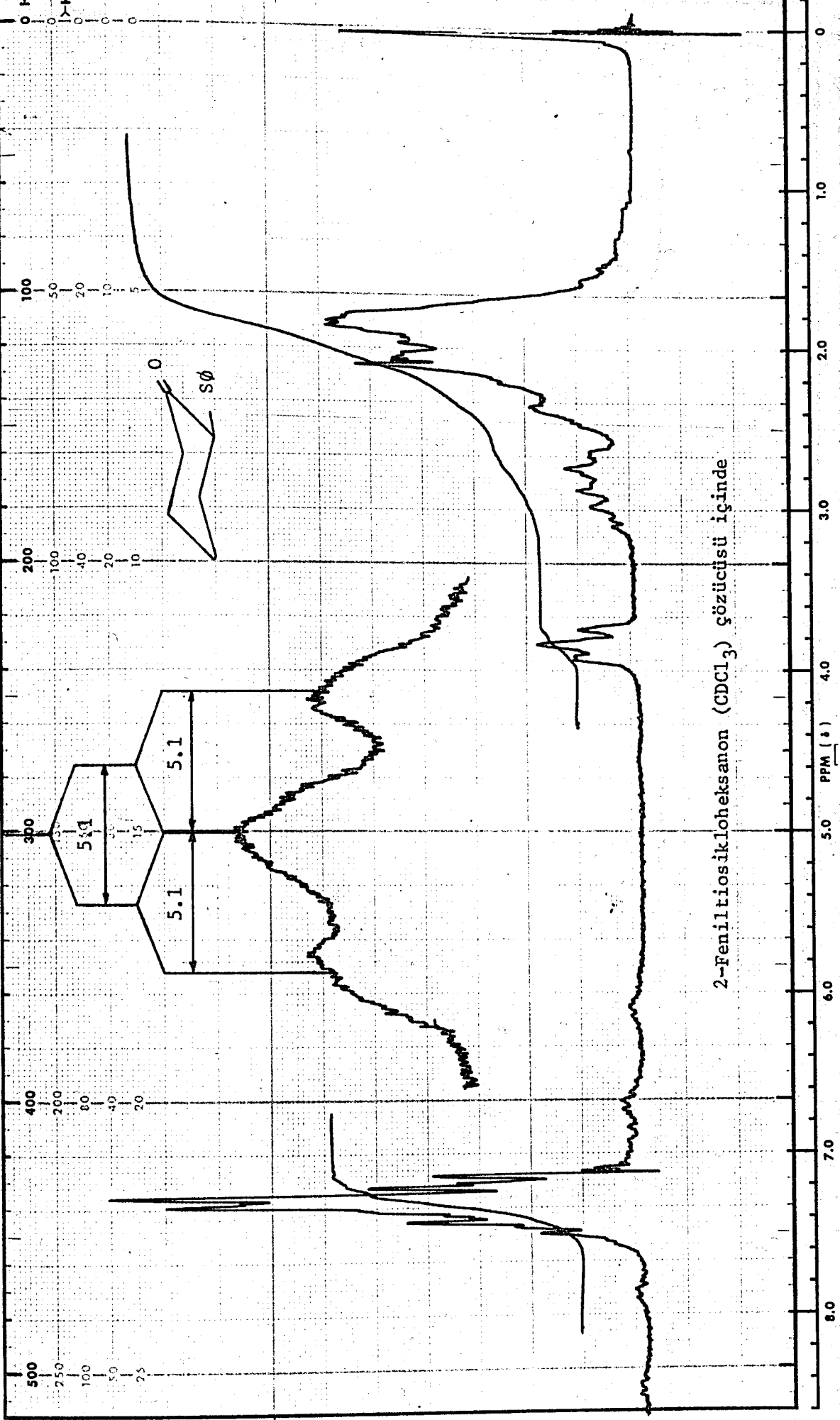
cis- ve trans-2-Fenoksi-4-t-bütilsiklohexanon (CDCl₃) çözücüsü içinde



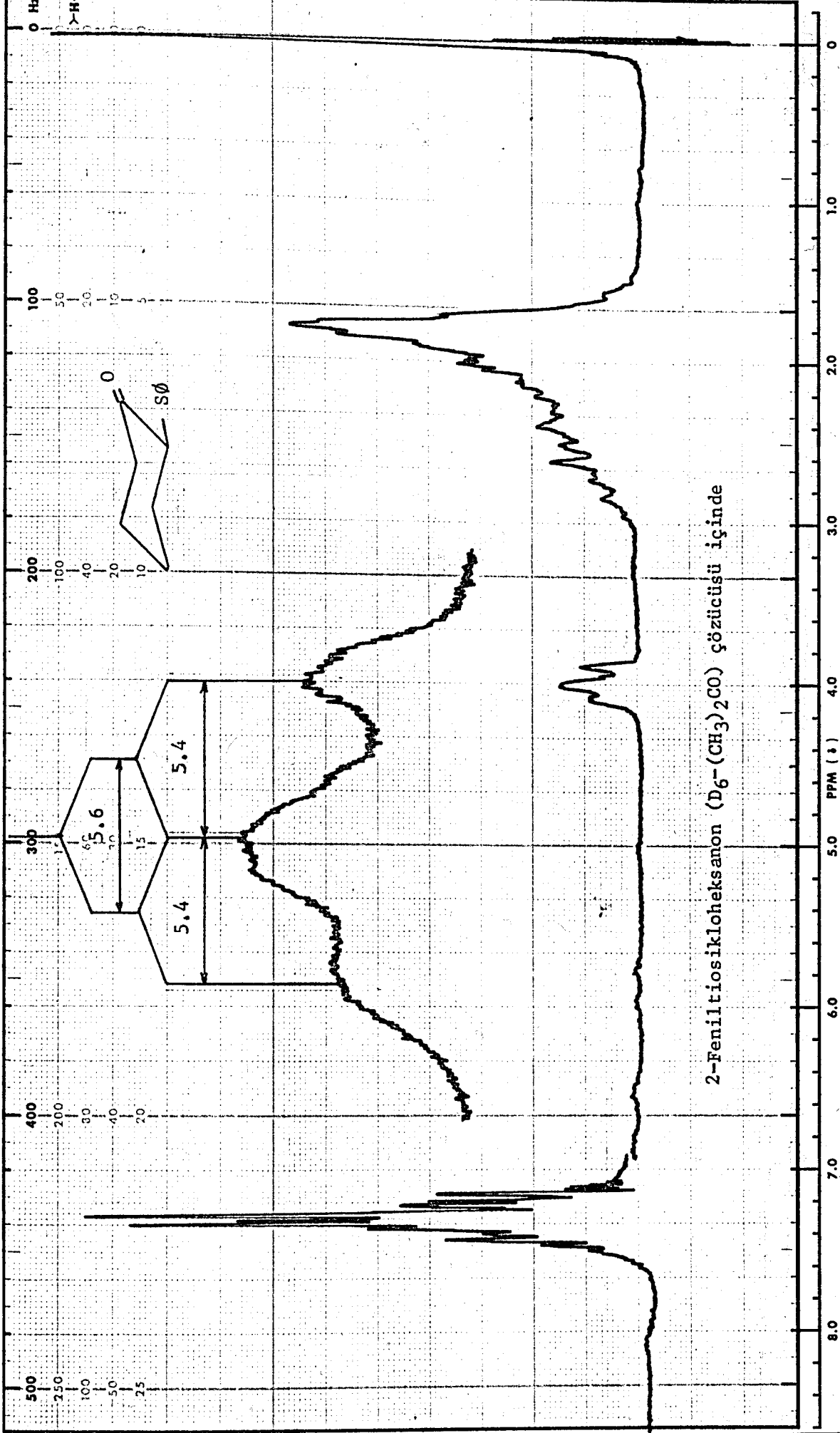
2-Feniltioheksanon (CCl₄) çözücüsünde

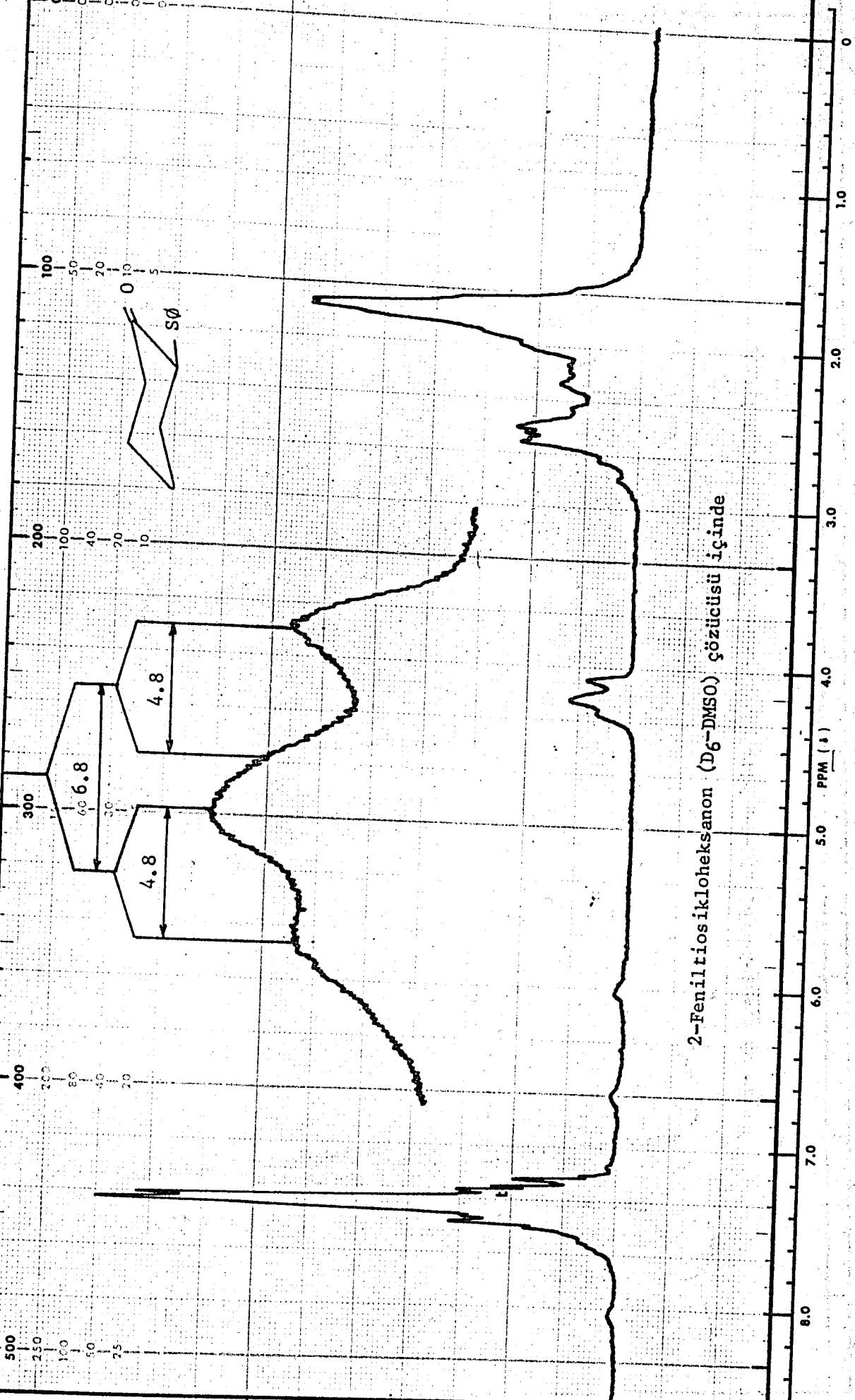




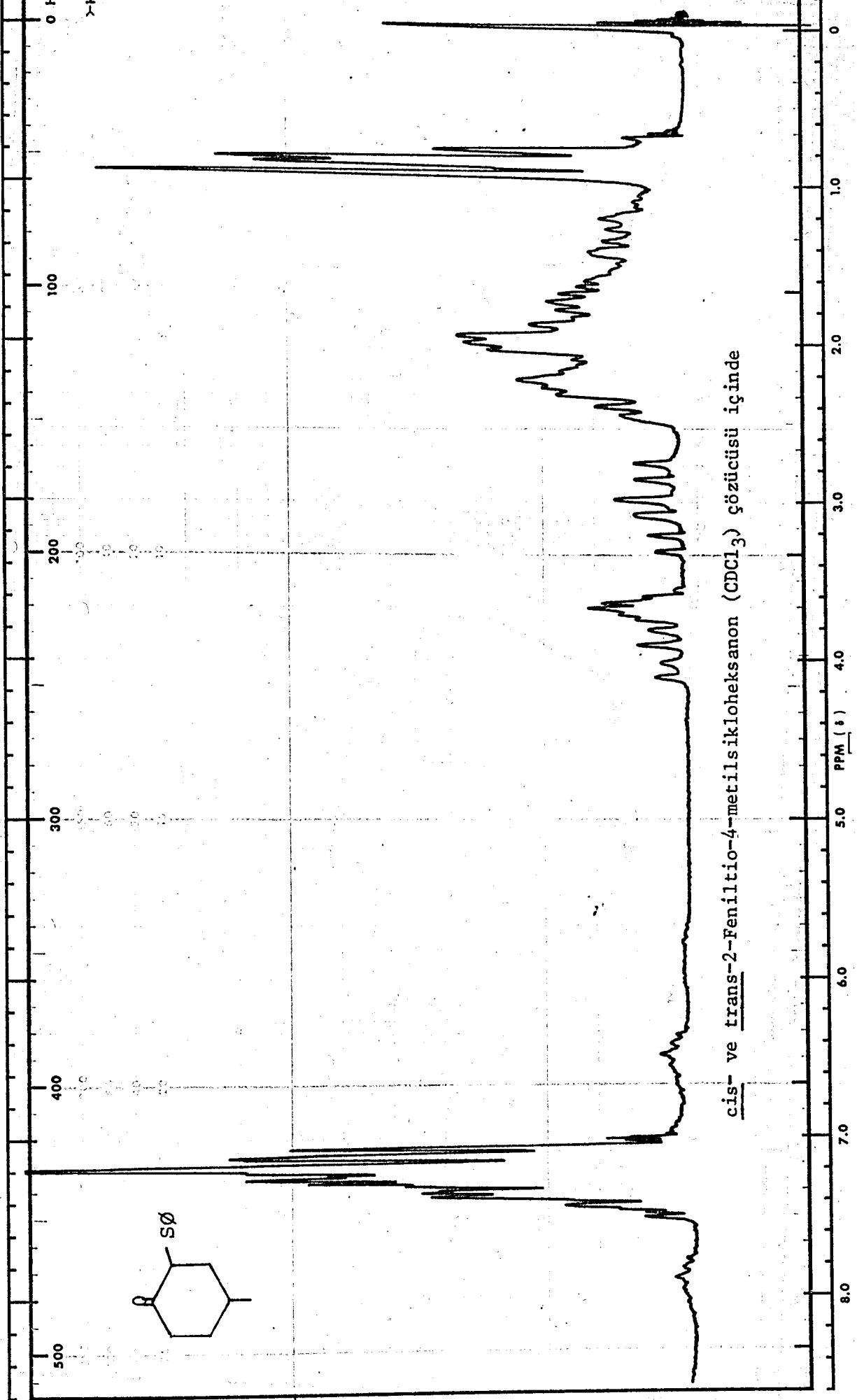


2-Feniltiosikloheksanon (CDCl_3) çözücüsü içinde





2-Feniltiosikloheksanon (D₆-DMSO) çözücüsü içinde



cis- ve trans-2-Feniltio-4-metilsikloheksanon (C₁₃H₁₈S) çözücüsü içinde

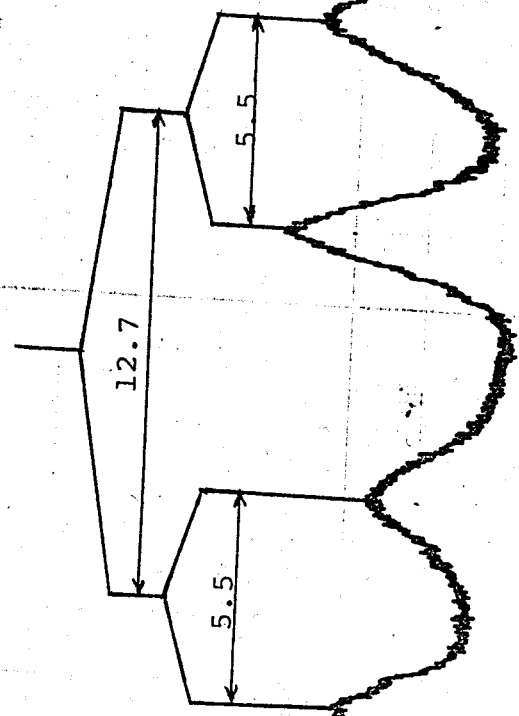
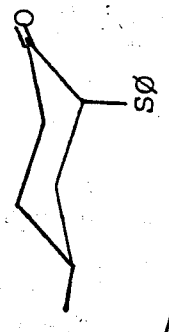
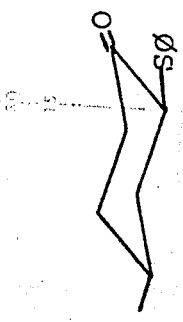
500
250
100
50
25

400

300

200

100



cis- ve trans-2-Feniltio-4-metilsikloheksanon(CDCl₃) çözücüsü içinde

8.0

7.0

6.0

5.0

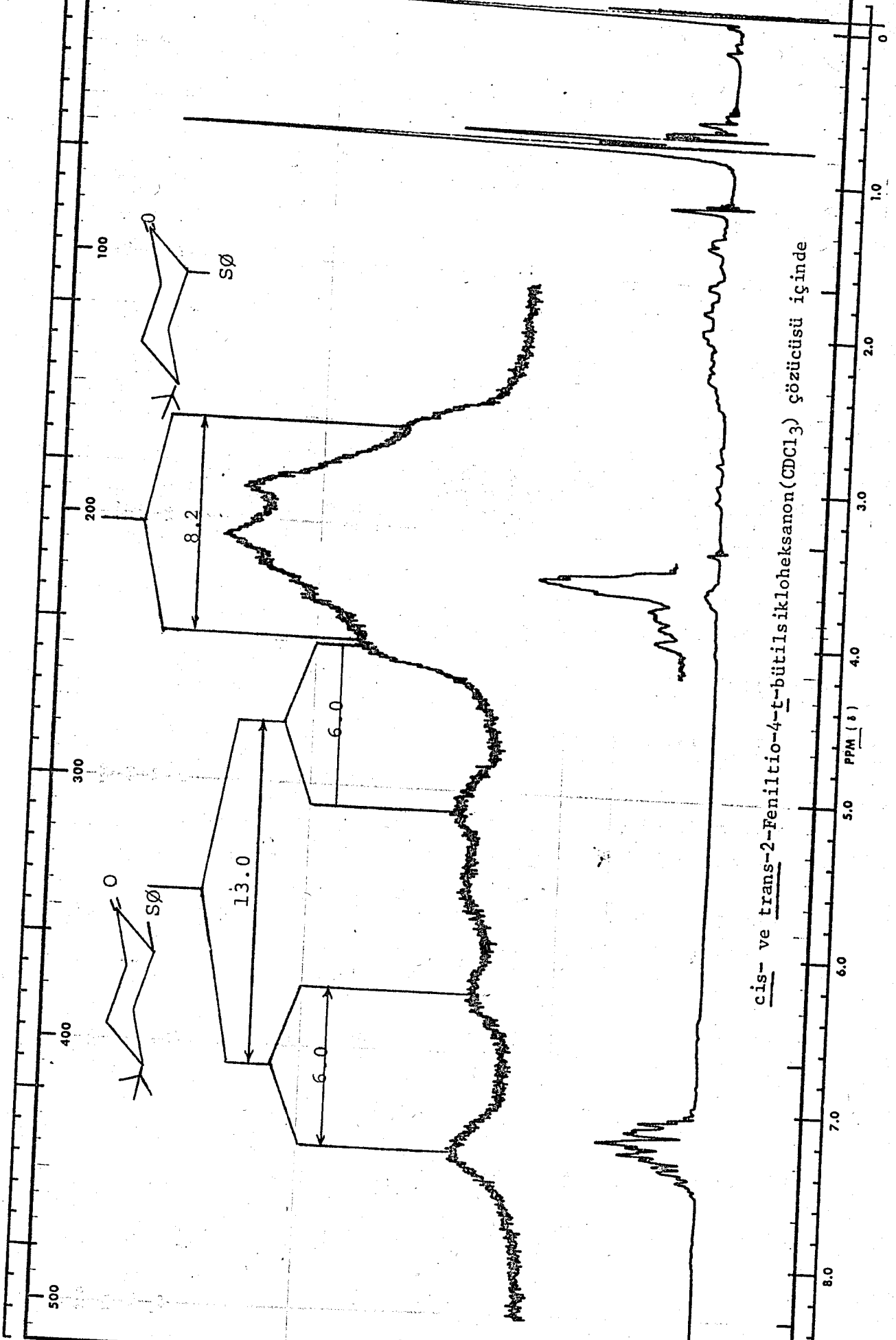
4.0

3.0

2.0

1.0

0



cis- ve trans-2-Feniltio-4-t-bütülsikloheksanon(CDCl₃) çözücüsü içinde

- K A Y N A K L A R -

1. W.G.Dauben ve K.S.Pitzer, "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S.Newman Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956, Bölüm 1.
2. R.McWeeny, Proc.Roy.Soc., A253, 242 (1959).
3. K.S.Pitzer, Advan.Chem.Phys., 2, 59 (1959)
4. T.L.Hill, J.Chem.Phys., 16, 399 (1948).
5. E.L.Elciel, N.L.Allinger, S.J.Arygal ve G.A.Morrison, "Conformational Analysis", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966, Bölüm 7.
6. L.N.Ferguson, "The Modern Structural Theory of Organic Chemistry", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1964, Bölüm 3.
7. N.L.Allinger ve W.Szkrybalo, J.Org.Chem., 27, 4601(1962).
8. N.L.Allinger, M.A.DaRooge ve R.B.Hermann, J.Org.Chem., 26, 3626 (1961).
9. N.L.Allinger, "Advances in Physical Organic Chemistry", V.Gold, Ed. Academic Press, New York, 1976, Bölüm 1.
10. J.Jeans, "The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism", Cambridge University Press, London, 1958, Sayfa 372.
11. C.P.Smyth, R.W.Dornte ve E.B.Wilson, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 53, 4242 (1931).
12. E.J.Corey, J.Amer.Chem.Soc., 75, 2301 (1953).
13. J.Allinger ve N.L.Allinger, Tetrahedron, 2, 64 (1958).
14. N.L.Allinger, J.Allinger ve N.A.LeBel, J.Amer.Chem.Soc., 82, 2926 (1960).

15. N.L.Allinger, J.Allinger, L.A.Freiberg, R.F.Czaja ve N.L. LeBel, J.Amer.Chem.Soc., 82, 5876 (1960).
16. J.M.Lehn ve G.Ourisson, Bull.Soc.Chim. France, 1113 (1963).
17. E.L.Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw Hill Book Co.Inc., New York, 1962, Bölüm 8.
18. M.Hanack, "Conformation Theory", Academic Press, New York, 1965, Bölüm 3.
19. C.W.Beckett, K.S.Pitzer ve R.Spitzer, J.Amer.Chem.Soc., 69, 2488 (1947).
20. N.L.Allinger, J.Amer.Chem.Soc., 81, 5723 (1959).
21. N.L.Allinger ve L.A.Freiberg, J.Amer.Chem.Soc., 82, 2393 (1960).
22. F.R.Jensen, D.S.Noyle, C.H.Sederholm ve A.J.Berlin, J. Amer.Chem.Soc., 84, 386 (1962).
23. 17 nolu kaynak, sayfa 207.
24. 17 nolu kaynak, sayfa 210.
25. G.H.Stewart ve H.Eyring, J.Chem.Educ., 35, 550 (1958).
26. R.Gane ve C.K.Ingold, J.Chem.Soc., 2153 (1931).
27. K.Kozima ve T.Yoshino, J.Amer.Chem.Soc., 75, 166 (1953).
28. M.Kilpatrick ve J.G.Morse, J.Amer.Chem.Soc., 75, 1846 (1953).
29. H.J.Hageman ve E.Havinga, Tetrahedron, 22, 2271 (1966).
30. R.J.Abraham ve Z.L.Rossetti, J.Chem.Soc., Perkin II, 582 (1973).

31. E.J.Corey ve R.A.Sneen, J.Amer.Chem.Soc., 77, 2505 (1955).
32. W.Moffitt, R.B.Woodward, A.Moskowitz, W.Klyne ve C. Djerassi, J.Amer.Chem.Soc., 83, 4013 (1961).
33. F.Anet, G.N.Chmurny ve J.Krane, J.Amer.Chem.Soc., 95, 4423 (1973).
34. M.Bernard, L.Canuel ve M.St-Jacques, J.Amer.Chem.Soc., 96, 2929 (1974).
35. N.L.Allinger ve H.M.Blatter, J.Amer.Chem.Soc., 83, 994 (1961).
36. N.L.Allinger ve L.A.Freiberg, J.Amer.Chem.Soc., 84, 2201 (1962).
37. J.C.Richer, L.A.Pilato ve E.L.Eliel, Chem.Ind., (London), 2007 (1961).
38. R.A.Benkeser ve E.W.Bennett, J.Amer.Chem.Soc., 80, 5415 (1958).
39. K.L.Servis, D.J.Bowler ve C.Ishii, J.Amer.Chem.Soc., 97, 73 (1975).
40. Yuh-Hsu Pan ve J.B.Stathers, Can.J.Chem., 45, 2943 (1967).
41. W.D.Kumler ve A.C.Huitric, J.Amer.Chem.Soc., 78, 3369 (1956).
42. A.S.Kende, Tetrahedron Letters, 13 (1959).
43. E.W.Garbish, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 86, 1780 (1964).
44. S.Winstein ve N.J.Holness, J.Amer.Chem.Soc., 77, 5562 (1955).

45. E.L.Eliel ve R.S.Ro, Chem.Ind. (London), 251 (1956).
46. E.L.Eliel, Angew.Chem.Internat.Edit., 4, 761 (1965).
47. E.L.Eliel ve C.A.Lukach, J.Amer.Chem.Soc., 79, 5986 (1957).
48. E.L.Eliel ve R.S.Ro, J.Amer.Chem.Soc., 79, 5992 (1957).
49. E.L.Eliel, J.Chem.Educ., 37, 126 (1960).
50. 5 nolu kaynak, Bölüm 3.
51. F.R.Jensen, D.S.Noyce, C.H.Sederholm ve A.G.Berlin, J. Amer.Chem.Soc., 82, 1256 (1960).
52. R.K.Harris ve N.Sheppard, Proc.Chem.Soc., 418 (1961).
53. W.W.Paudler, "Nuclear Magnetic Resonance", Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1971, Bölüm 8.
54. N.C.Franklin ve H.Feltkamp, Angew.Chem.Internat.Edit., 4, 774 (1965).
55. E.L.Eliel ve R.J.L.Martin, J.Amer.Chem.Soc., 90, 698 (1968).
56. F.R.Jensen ve B.H.Beck, J.Amer.Chem.Soc., 90, 3251 (1968).
- 57- L.M.Jackman ve S.Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, New York, 1969, sayfa 238-241.
58. K.M.Wellman ve F.G.Bordwell, Tetrahedron Letters, 1703 (1963).
59. M.Karplus, J.Chem.Phys., 30, 11 (1959).

60. K.L.Williamson ve W.S.Johnson, J.Amer.Chem.Soc., 83, 4623 (1961).
61. 57 nolu kaynak, Bölüm 4-2.
62. H.Booth, Tetrahedron, 20 2211 (1964).
63. N.S.Bhacca ve D.H.Williams, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1966, Bölüm 6.
64. A.Segre ve J.L.Musher, J.Amer.Chem.Soc., 89, 706 (1967).
65. J.A.Hirsch, "Topics in Stereochemistry", E.L.Elciel ve N.L.Allinger Ed., Interscience Publishers, New York, 1967, Sayfa 199-222.
66. 5 nolu kaynak, sayfa 454.
67. "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", The Chemical Society, London, 1958, sayfa S17.
68. 67 nolu kaynak, sayfa S18.
69. V.I.Minkin, O.A.Osipov ve Y.A.Zhdanov, "Dipole Moments in Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1970, sayfa 84.
70. 6 nolu kaynak, sayfa 200.
71. J.A.Riddick ve W.B.Bunger, "Organic Solvents", Cilt II, Wiley-Interscience, New York, 1970.
72. J.G.Kirkwood ve F.H.Westheimer, J.Chem.Phys., 6, 506 (1938).
73. "Organic Synthesis", Collective Volume 3, sayfa 188.

74. F.Winternitz, N.J.Antia, T.Tumlirova ve R.Lachazette,
Bull.Soc.Chim. France, 1817 (1956).
75. Gy.Frater ve H.Schmid, Helv.Chim.Acta., 50, 255 (1967).