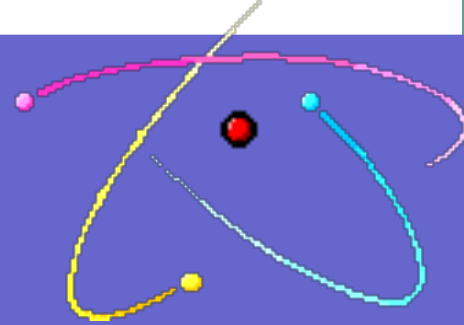


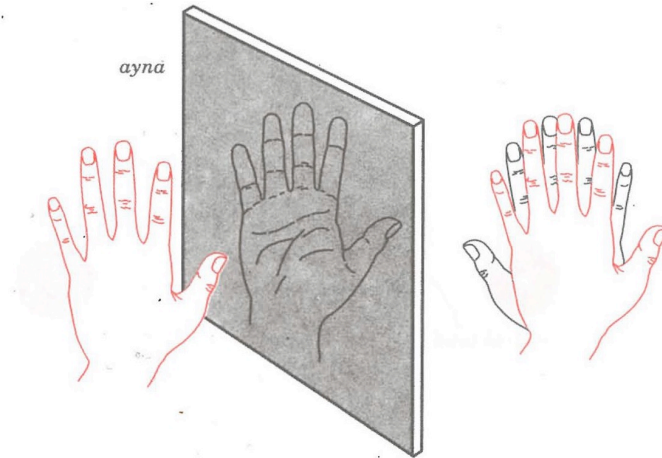
# STEREOKİMYA



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

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- **Üstüste Çakışmazlık (Asimetriklik)**
- Birbirinin düz aynadaki görüntüsü olan bazı cisimler, üstüste çakışmazlar.
- Örneğin, sağ ve sol el, birbirinin düz ayna görüntüsü olup üstüste çakışmazlar (ayaları aynı yöne gelecek şekilde).

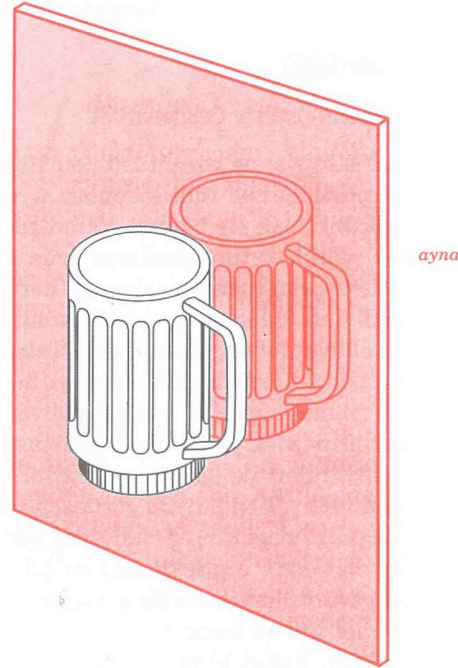


# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Ayakkabılar ve eldivenler de birbirinin düz ayna görüntüsü olup üstüste çakışmazlar.
- **Kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışmayan** herhangi bir cisme **kiral** (çakışmaz) adı verilir.
- Eller, eldivenler ve ayakkabılar, hepsi kiral'dir.
- Buna karşılık, bir bardak yada bir küp, düz ayna görüntüsü ile üstüste çakışır.
- Yani bunlar **kiral değildir.**

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Ayna görüntüsü ile üstüste çakışabilen ve kiral olmayan bir cisim örneği.



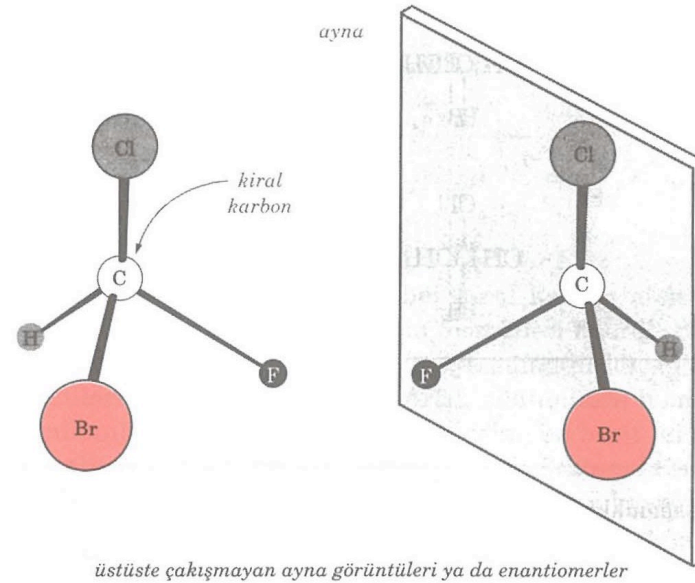
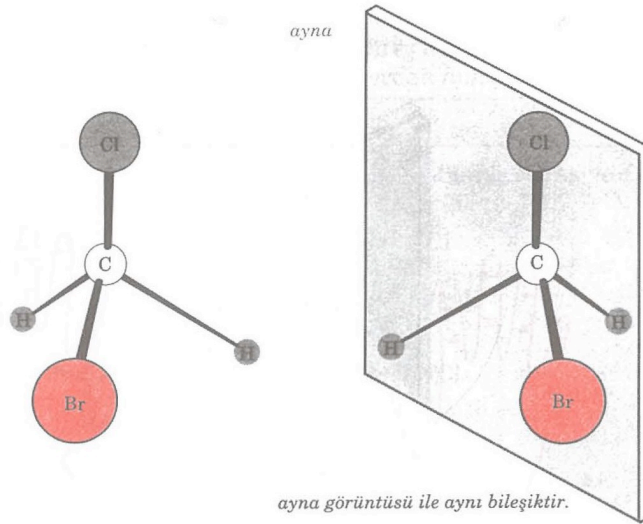
*Kiral olmayan bir cisim kendi ayna görüntüsü üzerine çakışabilir.*

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Sağ ve sol eldeki aynı ilişki, moleküllere de uygulanabilir.
- Kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışabilen bir molekül kiral değildir.
- Buna karşılık, kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışmayan molekül kiral'dir (asimetriktir).

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Düz ayna görüntüsü ile üstüste çakışabilen ve çakışmayan molekül örnekleri.

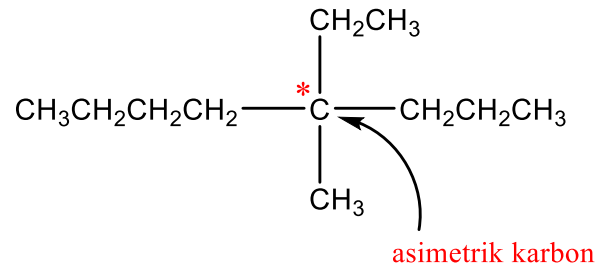


# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Kiral olmayan bir molekül ve bununla çakışan ayna görüntüsü aynı bileşiktir. Bunlar izomer değildir.
- Aksine, kiral bir molekül kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışamaz.
- Bu molekül ve bunun ayna görüntüsü farklı bileşiklerdir ve **enantiomerler olarak adlandırılan** bir stereoizomer çiftini oluştururlar.

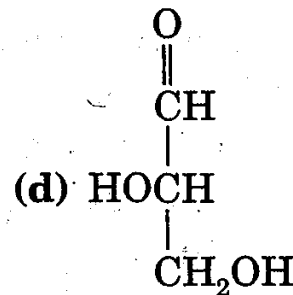
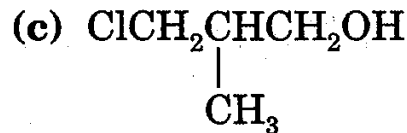
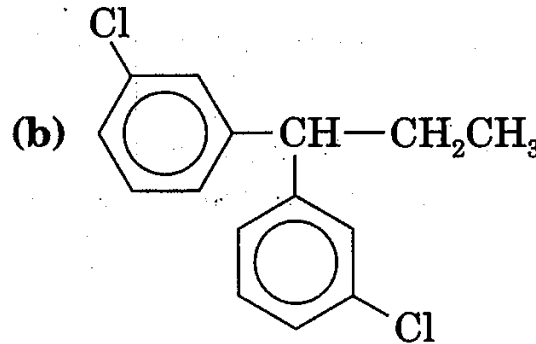
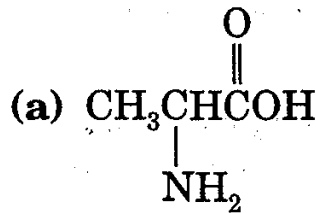
# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Kiral bir molekülün en önemli yapısal özelliği,  $sp^3$  melezleşmesi yapmış ve dört farklı atom yada grubun bağlı olduğu bir karbon atomu bulundurmasıdır.
- Bu karbon atomuna **asimetrik karbon** denir.
- Asimetrik bir karbon atomuna sahip bir molekülün iki enantiomeri vardır.
- Asimetrik karbonlar, çoğu kez bir yıldız işareti ile gösterilir.



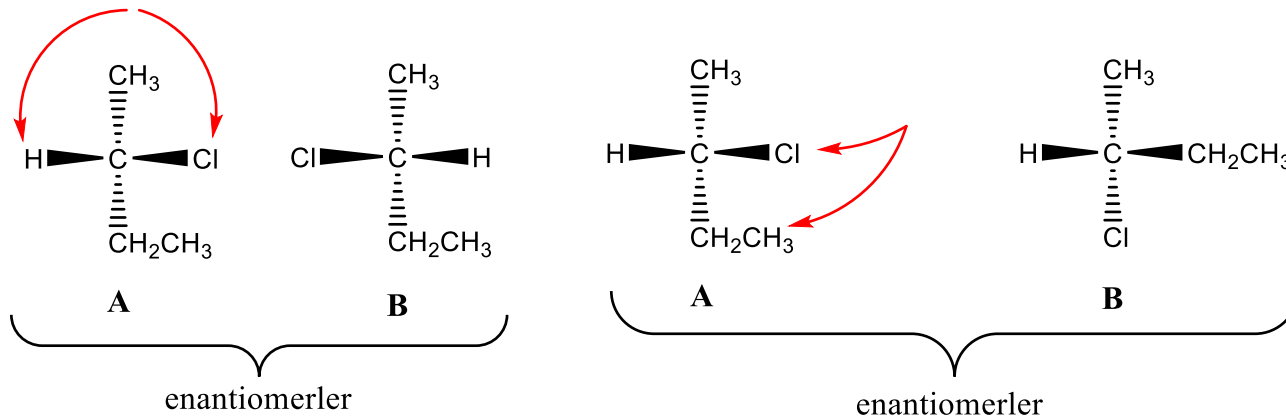
# Enantiomerler (Optik izomerler)

- **Soru:** Aşağıdaki moleküllerde, asimetric karbonları (varsa) yıldız işareti kullanarak belirtiniz.



# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Enantiomerleri göstermede en çok boyutlu formüller kullanılır.
- Boyutlu formüllerde herhangi iki grubun yerleri değiştirildiğinde diğer enantiomer elde edilir.
- Aşağıda, 2-klorbutan'ın enantiomerlerinin boyutlu formülleri ve bir enantiomer formülünden (A) diğer enantiomer formülünün nasıl türetildiği görülmektedir.



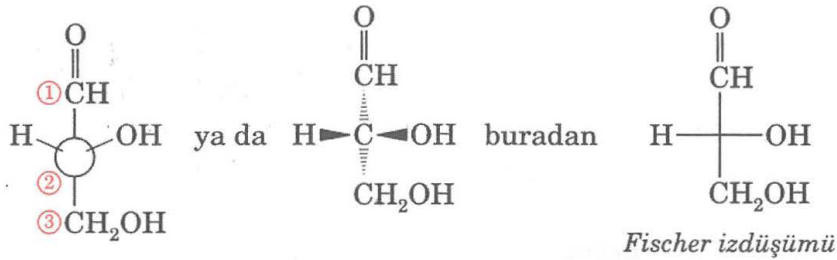
# Enantiomerler (Optik izomerler)

- **Fischer İzdüşüm Formülleri**
- 1800'lü yılların sonlarında Alman kimyacı **Emil Fischer**, asimetric karbon atomu çevresindeki grupların uzaysal düzenini gösteren **izdüşüm formülleri** önerdi.
- Bu izdüşüm formülleri, onun anısına **Fischer izdüşümleri** diye adlandırıldı.
- Fischer, bu formülleri daha çok şeker molekülleri için ortaya atmıştır.
- Ancak günümüzde hemen bütün kiral moleküller için, bu izdüşüm formülleri kullanılabilir.

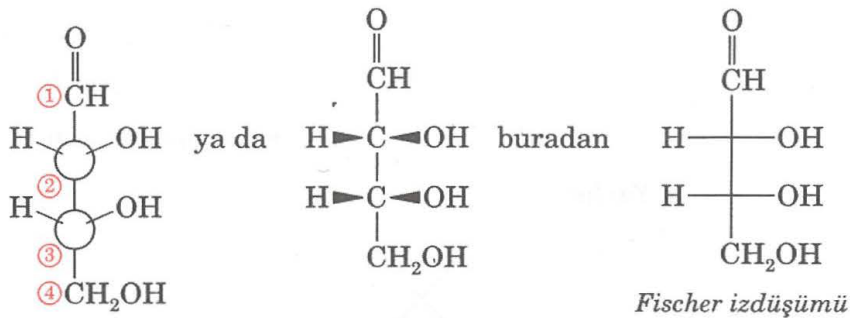
# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Basit iki şeker olan **gliseraldehit** ve **eritröz**'e ait top-çubuk ve boyutlu formüller ve bu formüllerin Fischer izdüşümlerine nasıl dönüştürüldükleri görülmektedir.

*Gliseraldehit için:*



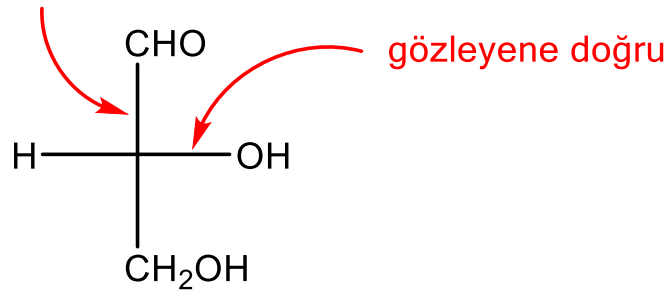
*Eritroz için:*



# Enantiomerler (Optik izomerler)

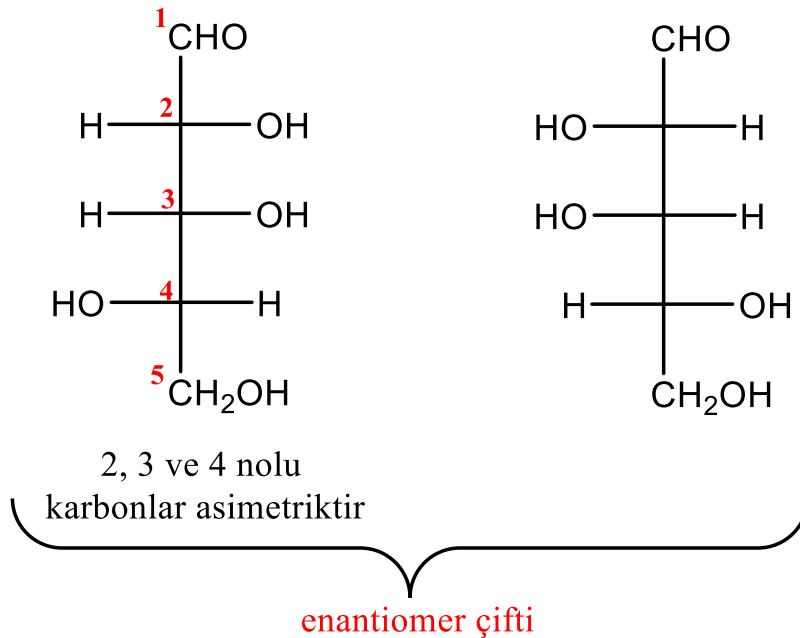
- Fischer izdüşümleri çizilirken, molekülün hangi konformasyonu yeğlediğine bakılmaksızın, bütün sübstitüentler çakışık kabul edilir ve molekülün tümüyle kağıt düzlemine yayıldığı varsayılır.
- İzdüşüm formüllerinde, yatay ve dikey çizgilerin kesim noktası asimetric karbonu simgeler.
- Yatay çizgiler gözlemciye doğru yönelmiş bağları, dikey çizgiler ise gözlemciden uzağa yönelmiş bağları gösterir.

gözleyenden uzakta



# Enantiomerler (Optik izomerler)

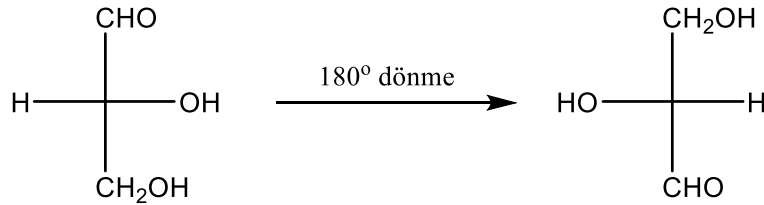
- Fischer izdüşümleri, enantiomer çiftlerini tanımda kolaylık sağlar.



# Enantiomerler (Optik izomerler)

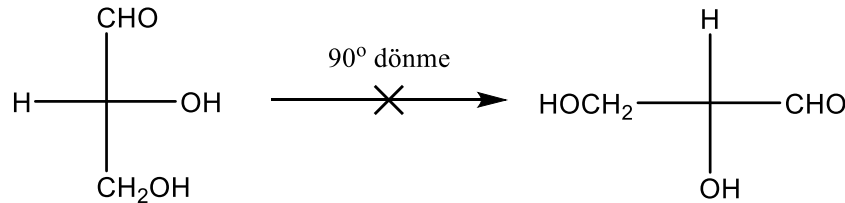
- Fischer izdüşümü kağıt düzleminde  $180^\circ$  döndürülebilir, ancak ters çevrilemez yada bir başka açıyla döndürülemez.
- Bu iki işlem, formülü Fischer izdüşümü olmayan yanlış bir yapıya götürür.

Doğru:



sol taraftaki yapı ile aynı

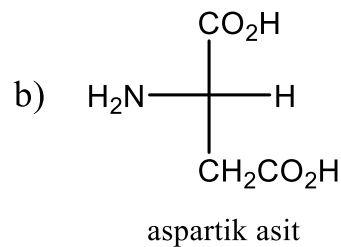
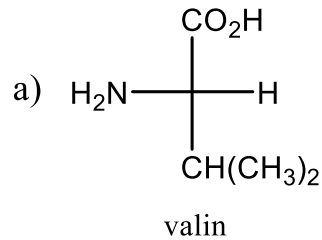
Yanlış:



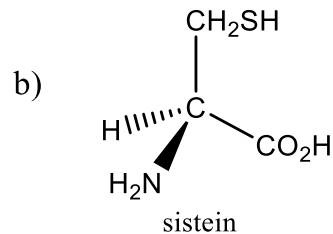
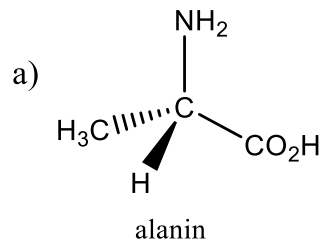
AYNI DEĞİL

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- **Soru:** Aşağıdaki Fischer izdüşümleri, proteinlerin hidrolizinden oluşan iki amino asidi göstermektedir. Bu izdüşümleri, boyutlu formüllere dönüştürünüz.



- **Soru:** Amino asitlerin aşağıdaki boyutlu formüllerini, Fischer izdüşümlerine dönüştürünüz.

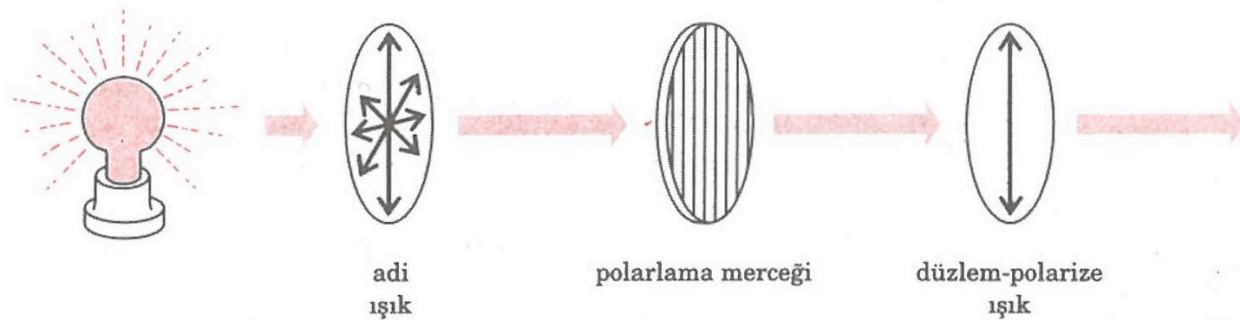


# Enantiomerler (Optik izomerler)

- **Düzlem Polarize Işığın Çevrilmesi**
- Üstüste çakışmazlık (kiral'lık) dışında, enantiomerlerin yapıları aynıdır.
- Bundan dolayı, enantiomerlerin hemen bütün fiziksel ve kimyasal özellikleri aynıdır.
- Örneğin, saf enantiomerlerin erime ve kaynama noktaları aynıdır.
- Enantiomerlerin yalnızca iki özelliği farklıdır. Bunlar:
  1. Düzlem polarize ışık ile etkileşimi
  2. Başka kiral moleküllerle etkileşimi

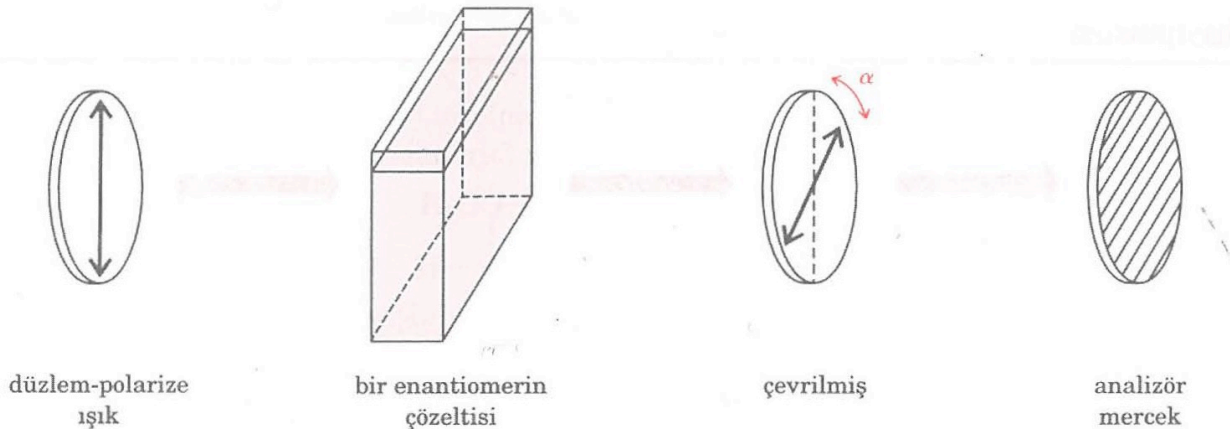
# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Adi ışık, çeşitli dalga boylarında ve çeşitli düzlemlerde hareket eden dalgalardan oluşur.
- **Düzlem polarize ışık**, sadece bir düzlemde hareket eden dalgalardan oluşan ışıktır.
- Düzlem polarize ışık, **polarimetre** denilen cihazlarda, adi ışığın polarlayıcı merceklerden geçirilmesi ile elde edilir.



# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Düzlem polarize ışık, tek bir enantiomeri içeren bir çözeltilerden geçirilirse, ışığın yayılma düzlemi sağa veya sola belli bir açı ( $\alpha$ ) ile çevrilir.



# Enantiomerler (Optik izomerler)

- İki enantiomerden biri, düzlem polarize ışığın yayılma düzlemini sağa belli bir açı ile çevirirken, diğeri sola aynı açı ile çevirir.
- Düzlem polarize ışığın yayılma düzlemini çeviren bir bileşik **optikçe aktiftir**.
- Bundan dolayıdır ki, enantiomerlere **optik izomerler** de denir.

# Enantiomerler (Optik izomerler)

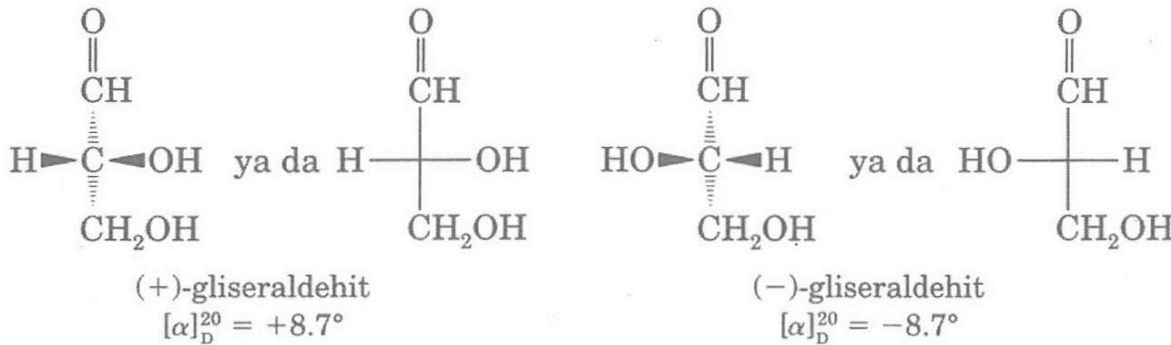
- Polarimetre, aynı zamanda, optikçe aktif bir bileşiğin çevirme açısını ölçmek için de kullanılır.
- Çevirme açısı, aşağıda belirtilen şartlara bağlı olarak değişir.
  1. Moleküllerin yapısı
  2. Sıcaklık
  3. Kullanılan ışığın dalga boyu
  4. Çözeltinin derişimi
  5. Çözücü

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Polarimetrelerde, çevirme açısını ölçmek için genellikle 589,3 nm dalga boyuna sahip ışık (**sodyumun D çizgisi**) ve 1,00 desimetre (dm) uzunluğunda tüpler kullanılır.
- Polarimetrede gözlenen çevirme, **özüml çevirme** açısına  $[\alpha]$  dönüştürülür.
- Kiral bir bileşiğin enantiomerlerinin çevirme açıları, genellikle **özüml çevirme açısı** şeklinde verilir.

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- **Optik Çevirme Konusunda Bazı Terimler**
- Polarize ışığın yayılma düzlemini sağa çeviren enantiomere **dekstrorotatori** (Latince, dexter, 'sağ') yada **sağa çeviren**, sola çeviren enantiomere ise **levorotatory** (Latince, laevus, 'sol') yada **sola çeviren** denir.
- Adlandırmada sağa çeviren (+), sola çeviren (-) işareti ile belirtilir.



# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Enantiomerlerin eşit orandaki (50 : 50) karışımına **rasemik karışım** yada **rasem şekli** denir.
- Adlandırmada, rasemik karışımlar **(±) işareti** ile belirtilir.
- Buna göre rasemik gliseraldehit, **(±)-gliseraldehit** şeklinde yazılır.

%50 (+)-gliseraldehit + %50(-)-gliseraldehit = (±)-gliseraldehit

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.7^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8.7^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0$$

*rasemik karışım*

# Enantiomerler (Optik izomerler)

- Rasemik karışım, düzlem polarize ışığın yayılma düzlemini sağa yada sola çevirmez.
- Çünkü her bir enantiomerin çevirmesi birbirine eşit ve zıt yönlüdür.
- Hem karışımların hem de kiral olmayan bileşiklerin çözeltileri **optikçe aktif** değildir.
- Ancak, optikçe aktif olmayışlarının nedenleri farklıdır.

# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

- **Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini: (R) ve (S) Sistemi**
- Asimetrik karbon atomu çevresinde dört grubun düzenlenme sırası, o atom çevresinde **mutlak konfigürasyon** olarak adlandırılır.
- Belirli bir enantiomerin düzlem polarize ışığı çevirme yönü, fiziksel bir özelliktir.
- Bir enantiomerin mutlak konfigürasyonu ise, onun molekül yapısının bir özelliğidir.
- Enantiomerlerin mutlak konfigürasyonu ile düzlem polarize ışığın yayılma düzlemini çevirme yönü arasında, basit bir ilişki yoktur.

# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

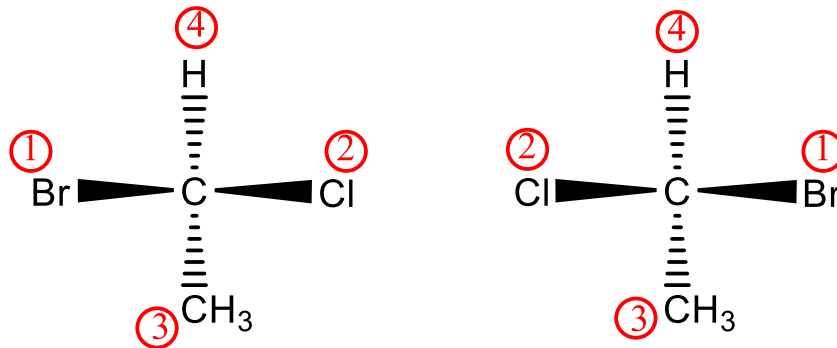
- Enantiomerlerin düzlem polarize ışığın çevirme yönünü göstermede; (+) ve (-) işaretlerinin nasıl kullanıldığı daha önce gösterilmişti.
- Enantiomerlerin konfigurasyonlarını göstermek için (*R*) ve (*S*) simgeleri kullanılır.
- Bir çift enantiomer, zıt konfigurasyonlara sahiptir.
- İki enantiomerden biri (*R*) konfigurasyonuna sahip iken, diğeri (*S*) konfigurasyonuna sahiptir.
- (*R*) Latince kökenli **Rectus** (sağ) ve (*S*) Latince kökenli **Sinister** (sol) kelimelerinin baş harfinden alınmadır.
- Rasemik karışımlar, (*RS*) şeklinde belirtilir.

# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

- Enantiomerlerin konfigurasyonunu belirlemek için şöyle bir yol izlenir:
  1. Asimetrik karbona bağlı dört farklı atom yada grup, (*E*) ve (*Z*) adlandırma sistemindeki kurallara göre öncelik sırasına konular.
  2. Boyutlu formülde en az öncelikli atom yada grup arkaya gelecek şekilde, formülün izdüşümü çizilir.
  3. En öncelikli atom yada gruptan azalan önceliğe doğru eğri bir ok çizilir.
  4. Çizilen eğri ok, saatin dönme yönünde ise konfigurasyon (*R*), tersi yönde ise konfigurasyon (*S*) dir.

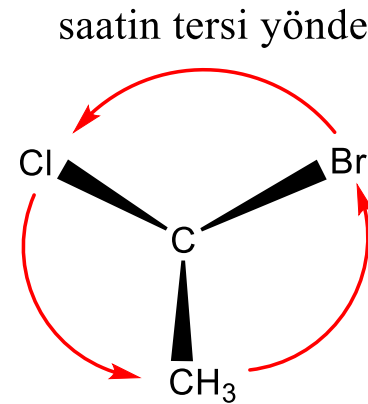
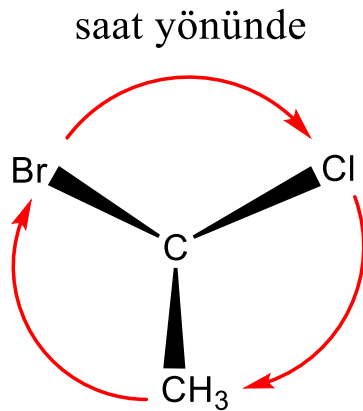
# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

- Bu kuralları, **1-brom-1-kloretan**'in enantiomerlerinin konfigürasyonlarını belirlemeye uygulayalım.
- Enantiomerlerin boyutlu formülleri ve asimetric karbona bağlı grupların öncelik sıraları (1, 2, 3 ve 4 şeklinde)



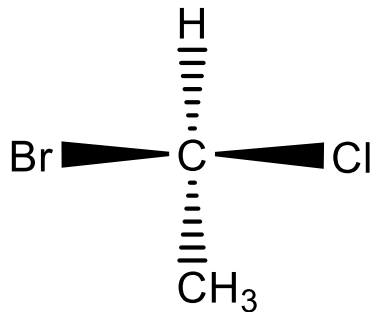
# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

- En az öncelikli grup (**H**) arkada kalacak şekilde enantiomerlerin izdüşümleri

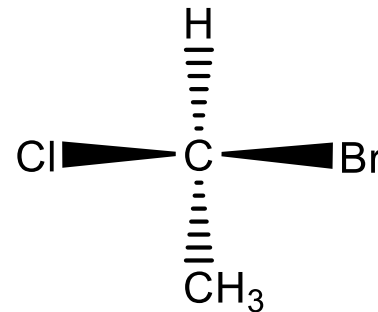


# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

- Böylece, 1-brom-1-kloretan'ın enantiomerlerinin konfigurasyonları aşağıdaki gibi olur.



(*R*)-1-brom-1-kloretan



(*S*)-1-brom-1-kloretan

# Enantiomerlerde Konfigurasyon Tayini

- Molekül modelleri (örneğin top-çubuk) kullanılarak da enantiomerlerin konfigürasyonları kolayca belirlenebilir.
- Bunun için model kurulduktan sonra, en az öncelikli grup avuç içine alınır ve diğer üç gruba karşıdan bakılır.
- Daha sonra, yukarıda belirtilen yol uygulanarak konfigürasyon belirlenir.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- **Birden Fazla Asimetrik Karbon**
- Birden fazla asimetrik karbon bulunduran bileşiklerde, asimetrik karbonların her birinin konfigürasyonu (*R*) yada (*S*) olabilir.
- Örneğin, iki asimetrik karbon içeren bir bileşik için dört farklı konfigürasyon yazılabilir.
- Böyle bir bileşik için **dört stereoizomer** söz konusu olabilir.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- İki asimetrik karbon bulunduran bir bileşiğin stereoizomerleri için olası konfigürasyonel durumlar:

Asimetrik  
Karbon 1

(*R*)

(*R*)

(*S*)

(*S*)

Asimetrik  
Karbon 2

(*R*)

(*S*)

(*R*)

(*S*)

Toplam Moleküler  
Konfigürasyon

(1*R*,2*R*)

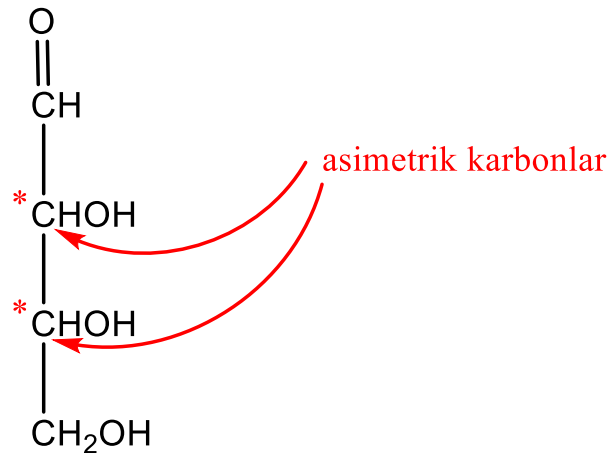
(1*R*,2*S*)

(1*S*,2*R*)

(1*S*,2*S*)

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

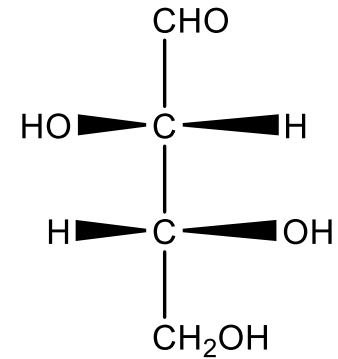
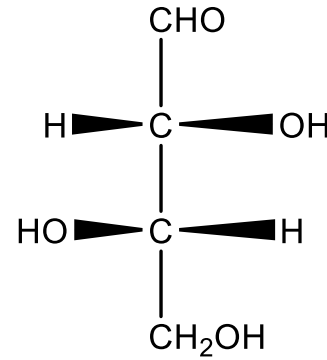
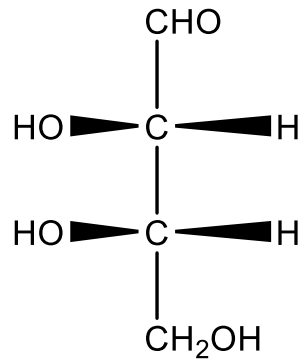
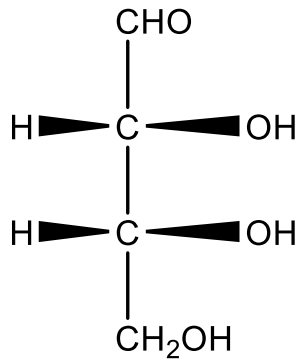
- İki Asimetrik Karbon İçeren Bileşiklerde (*R*) ve (*S*) Sistemi
- 2,3,4-Trihidroksibutanal (eritröz) iki asimetrik karbon ve dört stereoizomere sahip bir bileşiktir.



# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Bu bileşiğin stereoizomerlerinin boyutlu formülleri aşağıda gösterilmiştir.

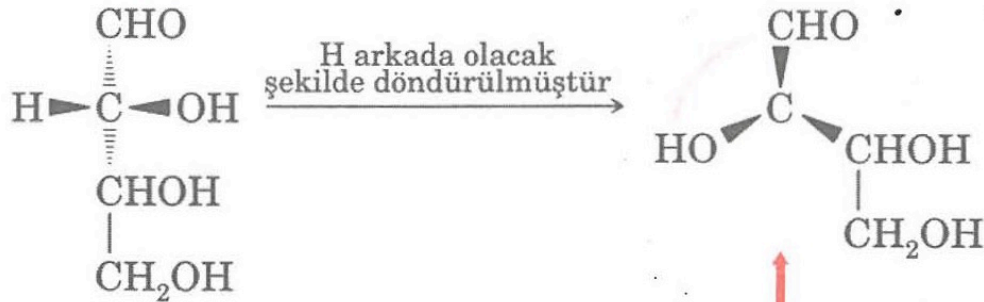
*eritröz'ün stereoizomerleri:*



# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- En soldaki stereoizomerde, 2 ve 3 nolu karbon atomları çevresinde konfigürasyon aşağıda gösterildiği gibi belirlenir.

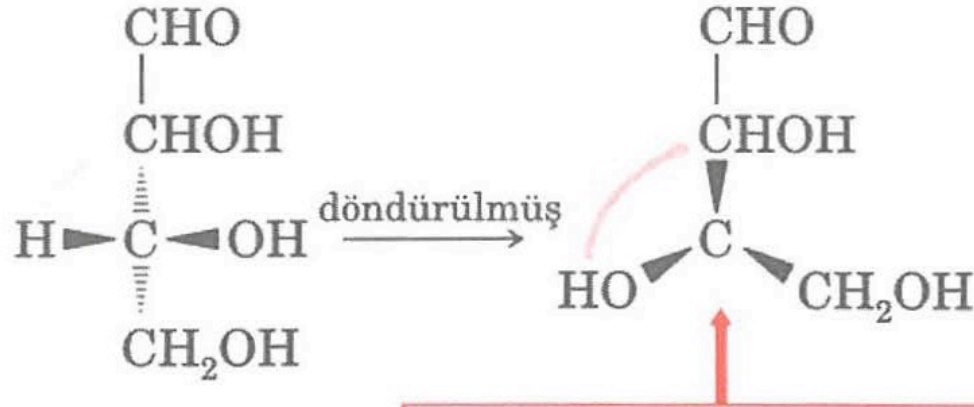
*Karbon 2 için:*



OH (en yüksek öncelikli) dan  
CHO (ikinci) ya gitmek için saat  
yönünde dönme; karbon 2 (2R) dir.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

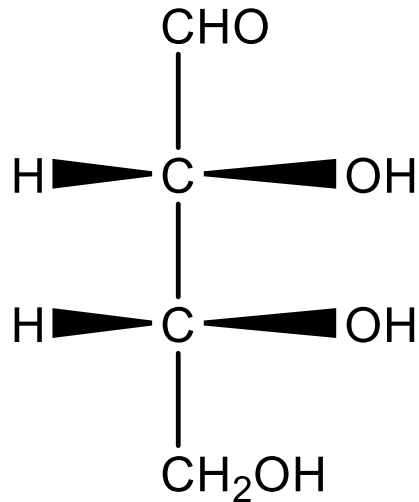
*Karbon 3 için:*



OH dan —CH(OH)CHO ya gitmek için saat yönünde; 3 (3R) dir.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

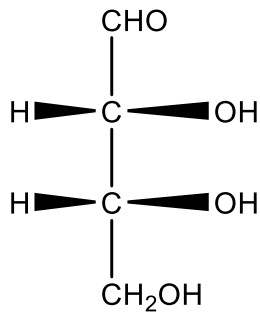
- Bu izomer için toplam moleküler konfigürasyon ( $2R,3R$ ) ve izomerin IUPAC adı ( $2R,3R$ )-2,3,4-trihidroksibütanal'dır.



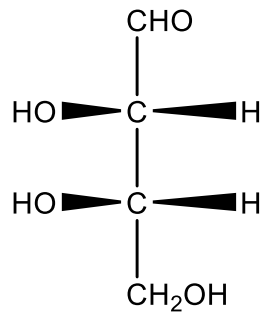
( $2R,3R$ )-2,3,4-trihidroksibütanal

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

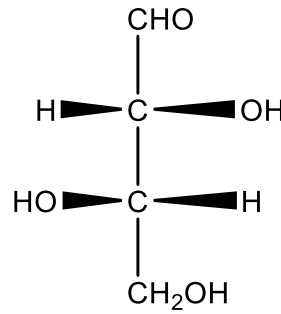
- Diğer stereoizomerlerin moleküler konfigürasyonları aşağıdaki gibidir.



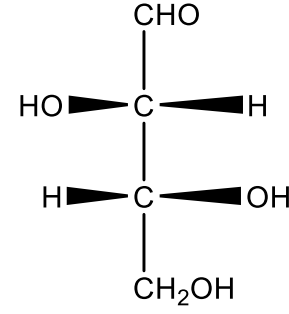
(2R,3R)



(2S,3S)



(2R,3S)

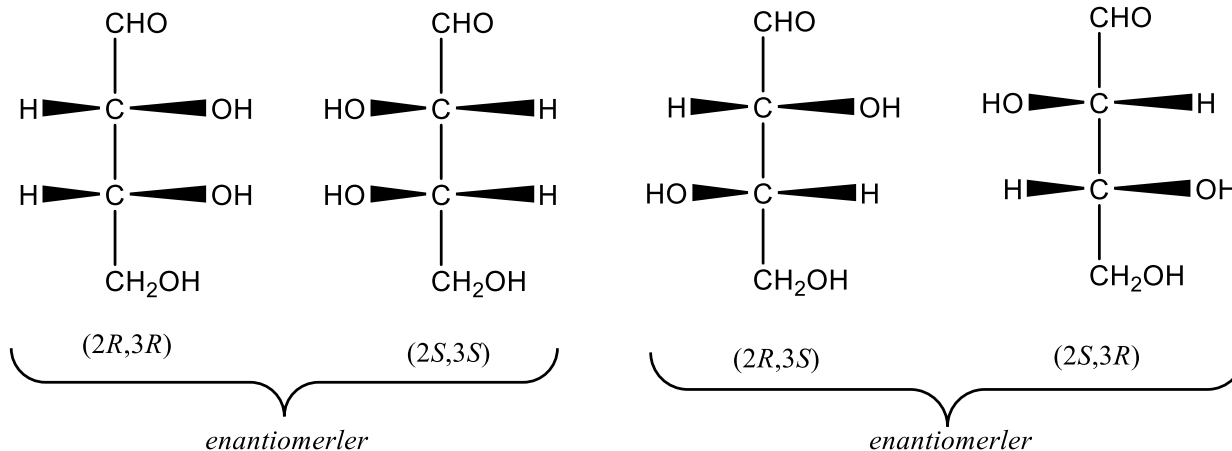


(2S,3R)

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- **Diastereomerler**
- Birden fazla asimetrik karbon bulunduran bir molekülde, bütün stereoizomerler enantiomer değildir.
- Enantiomerler, düz ayna görüntüleri olup bir çift oluştururlar.

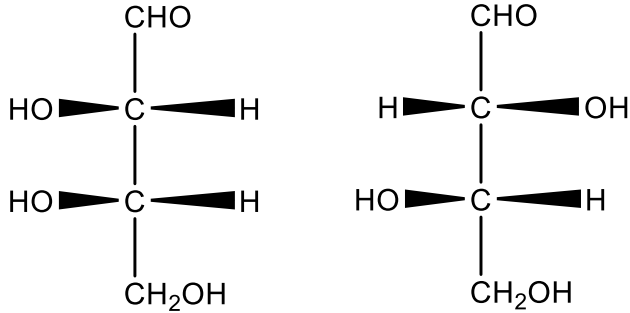
*2,3,4-Trihidroksibutanal'in dört stereoizomeri:*



# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- 2,3,4-Trihidroksibutanal'ın stereoizomerleri incelendiğinde, ikişerli ikişerli enantiomer çifti oluştururlar.
- Enantiomer olmayan stereoizomere **diastereomer** denir.
- O halde; 2,3,4-trihidroksibutanal'ın (2S,3S)- ve (2R,3S)-stereoizomerleri diastereomerdirler.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler



(2S,3S) (2R,3S)  
*enantiomer olmayan stereoizomerler*  
*(bir diastereomer çifti)*

- Benzer şekilde; (2R,3R)- ve (2R,3S)- yada (2R,3R)- ve (2S,3R)- stereoizomerleri de diastereomerdirler.
- Bu tanıma göre, **geometrik izomerler de** [*cis*, *trans*; (*E*) ve (*Z*)] distereomerdirler.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Düzlem polarize ışık ve diğer kiral moleküller ile etkileşim dışında, enantiomerler aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler.
- Buna karşın, diastereomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır.
- Diastereomerler, farklı erime noktalarına ve farklı çözünürlüklere sahiptirler.
- Çoğu zaman kimyasal tepkimeleri de farklıdır.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- **Mezo Bileşikler**
- Birden fazla asimetrik karbon içeren bir bileşik için maksimum stereoizomer sayısı, aşağıdaki formül kullanılarak kolayca belirlenebilir.

$$\text{maksimum stereoizomer sayısı} = 2^n$$

( $n$  = asimetrik karbon sayısı)

Buna göre;

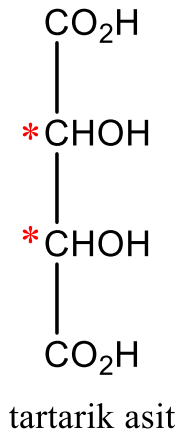
$$n = 1 \text{ ise stereoizomer sayısı} = 2^1 = 2$$

$$n = 2 \text{ ise stereoizomer sayısı} = 2^2 = 4$$

$$n = 3 \text{ ise stereoizomer sayısı} = 2^3 = 8$$

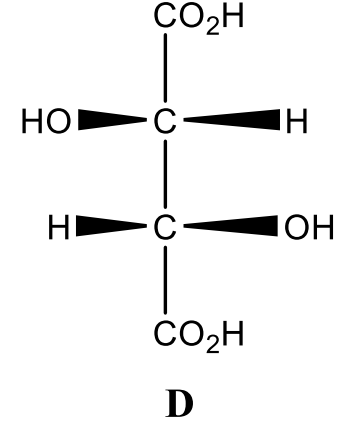
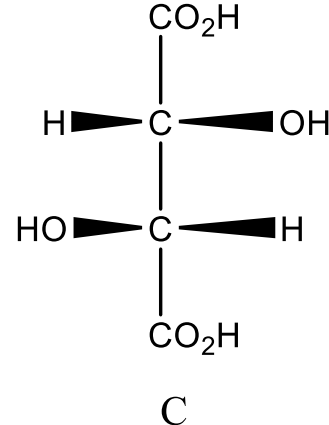
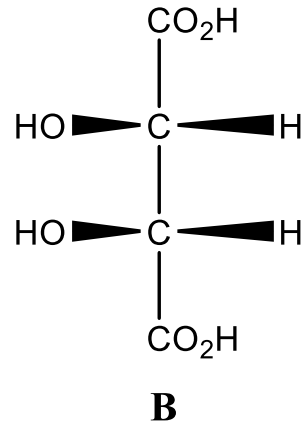
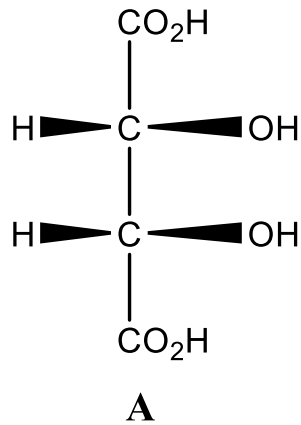
# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Bazı bileşikler bu kurala uymaz.
- Örneğin **tartarik asit**, iki asimetrik karbonlu bir bileşik olup  $2^n$  formülüne göre dört stereoizomere sahip olması gerekir.



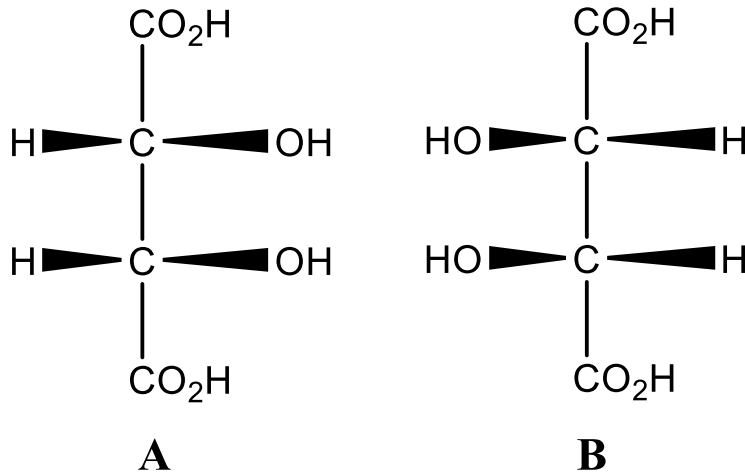
# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Tartarik asit için olası stereoizomerler ve boyutlu formülleri:



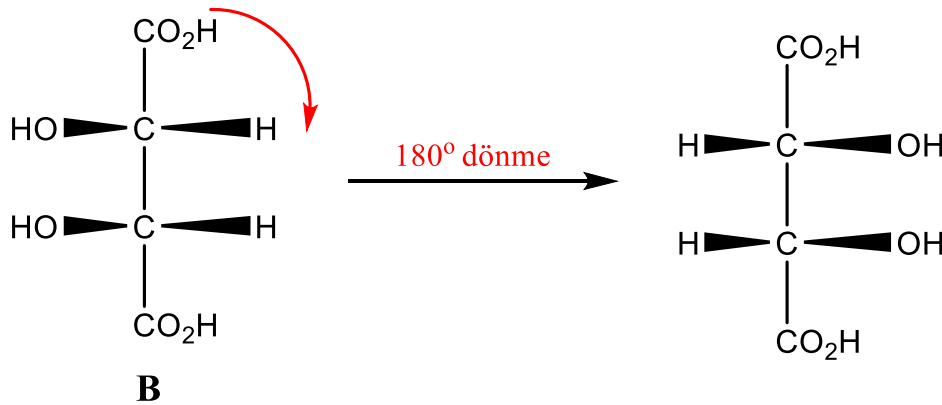
# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Tartarik asit için yazılan ve enantiomer oldukları düşünülen **A** ve **B** stereoizomerleri aynı bileşiktir.



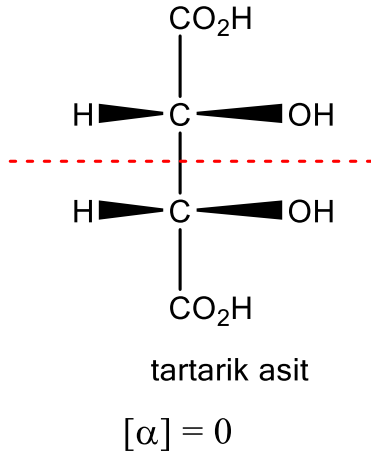
# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Gerçekte **A** ve **B** yapıları birbirinin ayna görüntüsü olup bunlardan biri, kağıt düzleminde  $180^\circ$  döndürüldüğünde diğeri ile üstüste çakışır.
- O halde **A** ve **B** stereoizomer olamazlar. Bunlar aynı bileşiktir.



# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Bu izomerlerin her biri (**A** ve **B**) aynı zamanda bir **iç simetri düzlemine** sahiptirler.
- Yani molekülün üst yarısı alt yarısının ayna görüntüsüdür.

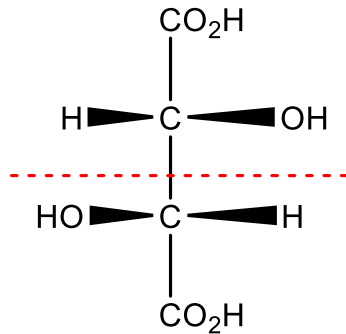


# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

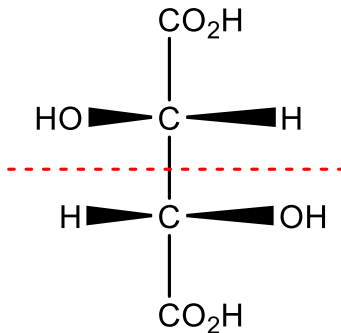
- Bu şekilde asimetrik karbonları olan ancak kiral olmayan bileşiklere **mezo bileşikler** denir.
- Mezo bileşikler, düzlem polarize ışığın yayılma düzlemini çevirmezler.
- O halde **A** ve **B** ile simgelenen bileşik *mezo-tartarik asittir*.

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Tartarik asidin diğer iki stereoizomeri (**C** ve **D**) birbirinin enantiomeridir.
- Bunların her ikisi de optikçe aktiftir ve düzlem polarize ışığın yayılma düzlemini aynı açı ile zıt yönde çevirirler.



(2*R*,3*R*)-(+)-tartarik asit



(2*S*,3*S*)-(-)-tartarik asit

# Birden Fazla Asimetrik Karbonlu Bileşikler

- Sonuç olarak, *mezo*-tartarik asitteki simetri nedeniyle, tartarik asit için  $2^n$  kuralına göre dört değil sadece üç stereoizomer vardır.
- Bu üç stereoizomer; bir çift enantiomer ve bunların diastereomeri olan şeklidir.