



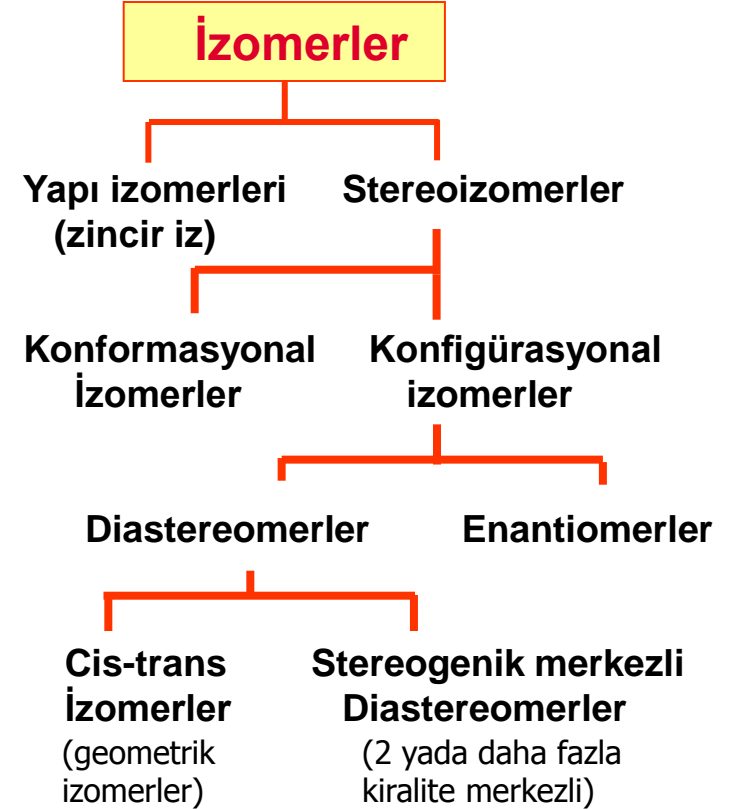
# Stereokimya

**Prof. Dr. Arif ALTINTAŞ**

# Stereokimya

## (moleküllerin üç boyutlu tasarımı)

- Moleküllerin yapılarının üç boyut içerisinde incelenmesi **Stereokimya** olarak bilinir.
- Atomların uzayda bir molekül içinde birbirine göre nasıl düzenlenmiş olduklarını araştırır.
- Moleküllerin uzaydaki yerleşimleri incelendiğinde karşımıza çıkan ilk kavram **izomerizm**'dir.
- Aynı molekül formülü ile gösterilebilen iki veya daha fazla sayıda farklı bileşiklere **izomer** denir.
- Bunlar aynı molekül formülüne sahip fakat atomlarının düzeni farklı olan bileşiklerdir.
- İzomer bileşiklerin kimyasal özellikleri de farklıdır.
- **İzomerler esasta yapı izomerlerine ve stereoizomere ayrılır =>**



# I. Yapı İzomeri (zincir izomeri)

- Aynı molekül formülü ile gösterildiği halde atomlarının bağlanma düzeni farklı olan bileşiklere **yapı izomerleri** denir. **Zincir izomeri olarak da adlandırılır**. Fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır

Örnek 1: **Dimetileter** ve **Etanol**  
( $C_2H_6O$  kapalı formülleri aynı)

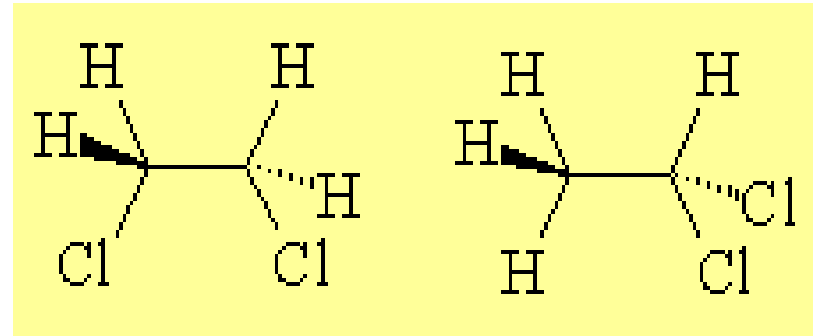


Oda sıcaklığında gaz

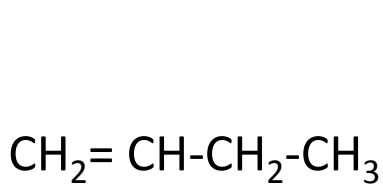


Oda sıcaklığında sıvı

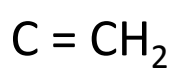
- Örnek 2:  $C_2H_4Cl_2$  izomerleri



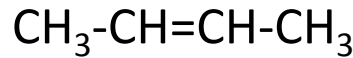
- **Zincir izomeri** iki şekilde olabilir:
  - **Zincir –dallanma izomeri:** Düz zincirli moleküllerin kaynama noktası daha yüksektir. Dallanma arttıkça kaynama noktası düşer (**düz zincirli moleküllerde Van der Waals çekmeleri daha etkindir**)
  - **Zincir –halka izomeri:** C<sub>4</sub> H<sub>8</sub> yapıdaki çeşitli organik bileşikler:



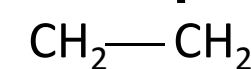
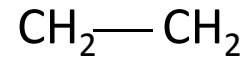
1-büten



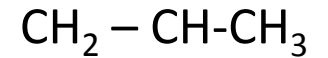
izobütilen



2-büten

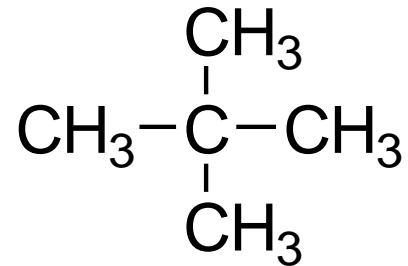
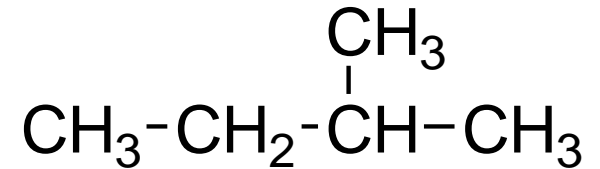


siklobütan

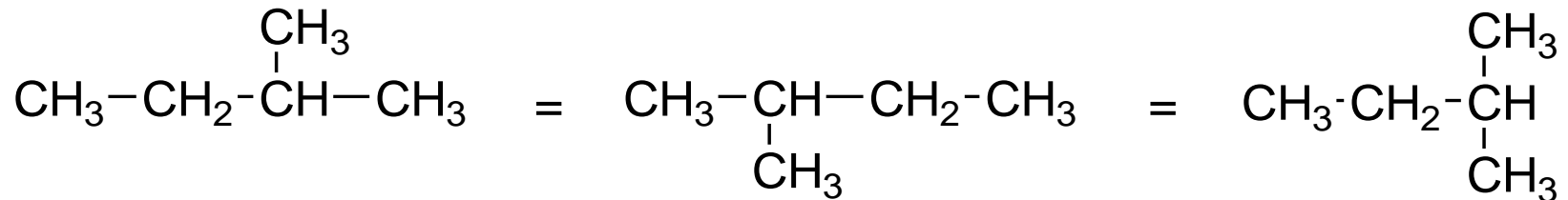


metil-siklopropan

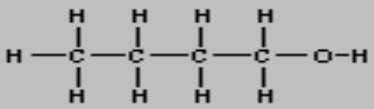

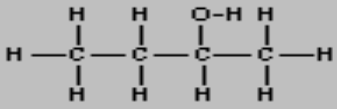
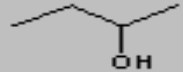
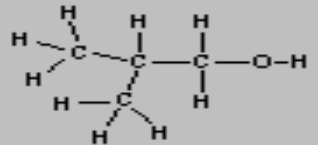
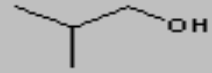
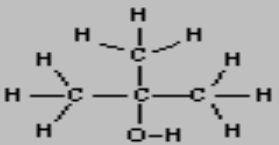
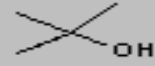

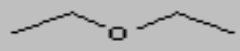
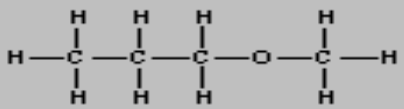

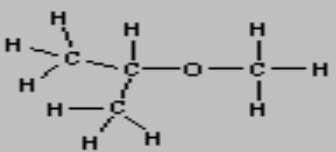
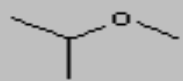
## Pentan ( $C_5H_{12}$ ) - 3 yapı izomeri



□ Bunların hepsi karbonun tetrahedral yapısı üzerine oturur



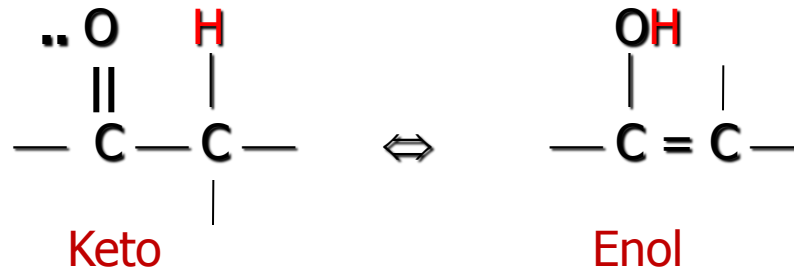
# C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O İzomerlerinin yapısal formülleri

Kekulé Formül	Kondanse Formül	Shorthand Formül
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH <sub>3</sub>	

# Tautomerizm

## (özel bir yapı izomerizmi)

- **Birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir.** Asidik alfa hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri **tautomerler** adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve alfa ( $\alpha$ ) hidrojeninin yerinden kaynaklanır.
- **Bunlar *keto tautomer* ve *enol tautomer* diye adlandırılır.** Karbonil bileşiğinin bilinen karbonil yapısı aynı zamanda onun *keto tautomeridir*.



# Fonksiyon İzomeri

- Atomların farklı dizilişleri farklı fonksiyonel grupların oluşmasına neden olur.
  - *Bazı eterlerle alkoller*
- $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$  dimetileter ile  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  etilalkol  
( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )
  - *Bazı aldehitlerle ketonlar*
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$  propiyonaldehit ile  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  aseton  
( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )
  - *Bazı esterlerle karboksilik asitler*
- $\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$  metilasetat ile  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  propiyonat  
( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ )



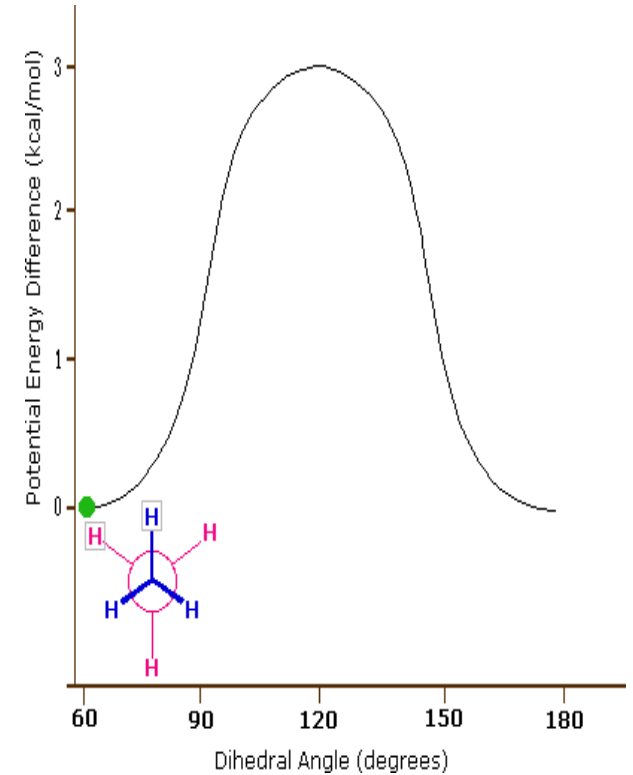
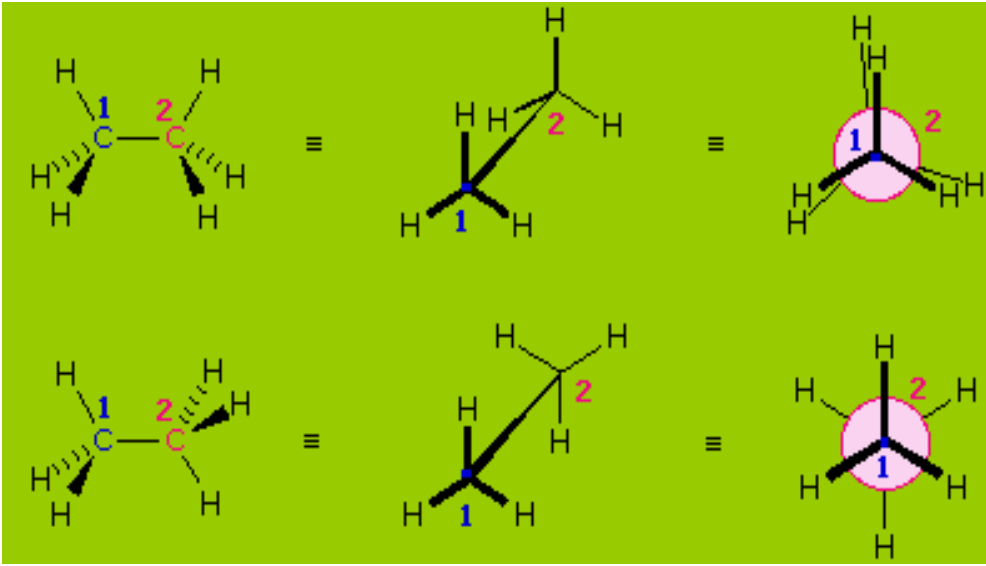
# Pozisyon İzomeri

Moleküller benzer karbon iskeletleri ve benzer kimyasal özellikler sergilerler. Sadece kimyasal fonksiyonların pozisyonları, karbon zincirinin uzunluğu farklıdır.

Wedge-Hatched  
Bağ Yapı

Sawhorse  
Yapı

Newman  
Projeksiyon

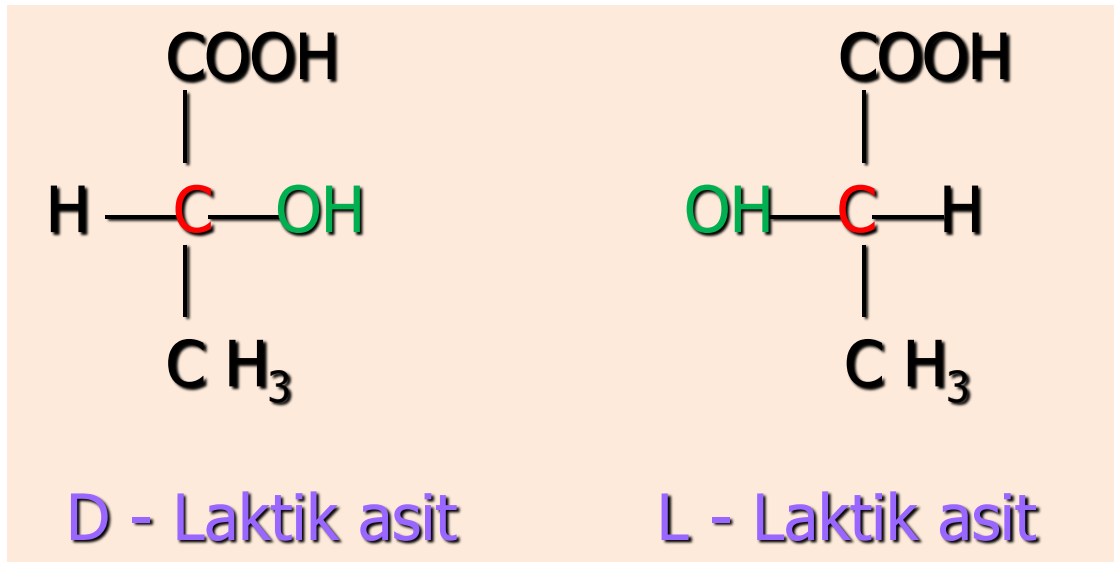


# Stereoizomeri

- **Bir biyomolekölün kovalan bağları ve fonksiyonel grupları o molekülün fonksiyonunda merkezi önemdedir**
- Molekülün üç boyutlu tasarımı (stereokimyası) atomlarla oluşturulur.
- **Karbon bileşikleri stereoizomerler şeklinde mevcuttur. Yapı ve bağlar aynı fakat atomların boşluktaki dizilişleri farklıdır.**
- Biyomoleküller arasında karşılıklı moleküler ilişkiler değişken olmayacak biçimde stereospesifiktir ki bu söz konusu moleküllerde spesifik stereokimya gerektirir.
- Atomların düzenlenmesi (ki kısmi bir stereoizomeri sergiler) konfigürasyon olarak adlandırılır (cis, trans konfigürasyonları, ya da optik stereoizomerlerin D, L-konfigürasyonları).
- Bu stereokimya üç boyutlu yapı olarak ifade edilir.

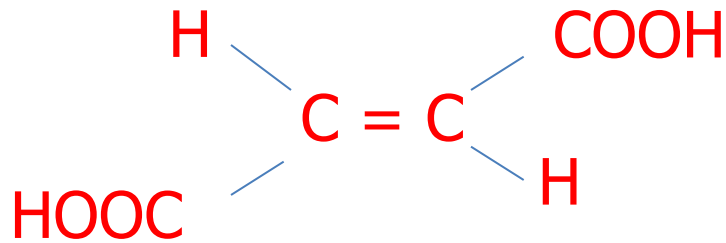
# Stereoizomeri

- Bir karbon atomu 4 farklı atom ya da gruplar ile asimetric ya da chiral “kiral”dır.
- Bir ya da daha çok asimetric karbon içeren bir molekül de asimetrictir
- **Asimetric laktik asitin merkezi C’u 4 farklı atom ya da gruplara bağlıdır.** Bu yüzden dönen madde değil moleküldür

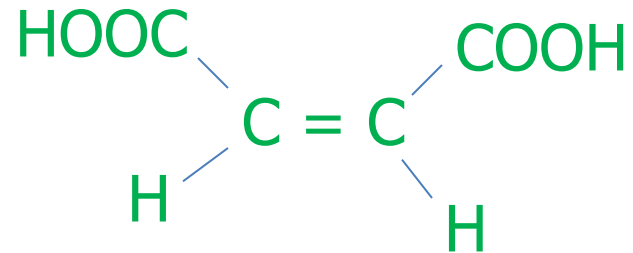


# Enantiomerler

- Biri diğ erinin görüntüsü olan iki molekül izomerdir. Bunlar **enantiomerler** olarak bilinir. Her bir enantiomerin mol sayısı eşit olarak bulunduran bir karışım “**Rasemik karışım**” olarak adlandırılır
- Maleik asit ile fumarik asit izomerdir.  
(**geometrik izomer** ya da **cis-trans izomer**)
- $C_4H_4O_4$  /  $HOOC - CH = CH - COOH$  Maleik asit
- $C_4H_4O_4$  /  $HOOC - CH = CH - COOH$  Fumarik asit

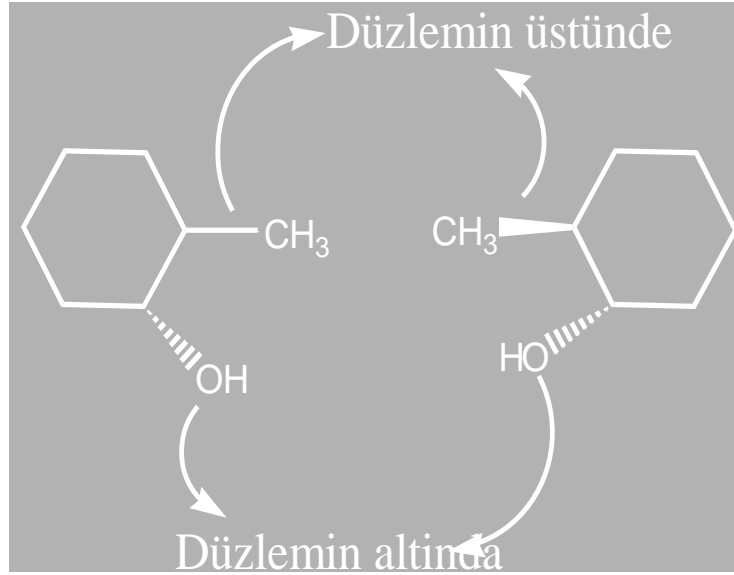


Fumarik asit  
(trans)

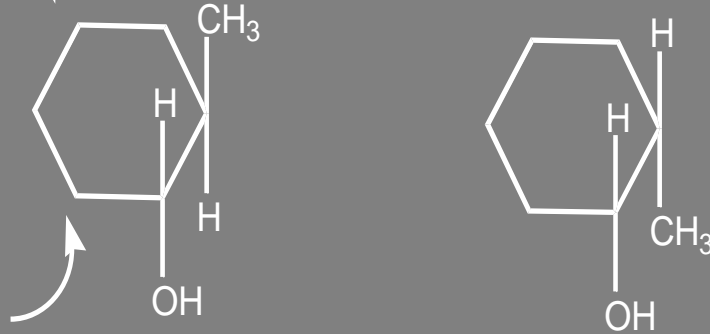


Maleik asit  
(cis)

## Halkalı bileşiklerde **geometrik izomeri**:

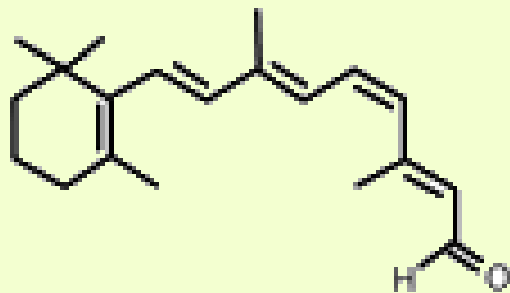


bizden uzak kısım



trans-2-metilsikloheksanol    Cis- 2-metilsikloheksanol  
(iki grup halkanın karsit tarafında)    (iki grup halkanın aynı tarafında)

- Benzer şekilde Vit A aldehyd (Retinal) de ortamda **cis-** ve **trans-retinal** olarak bulunur.
  - Retinal  $\Rightarrow$  11 cis retinal  $\Rightarrow$  All-trans retinal



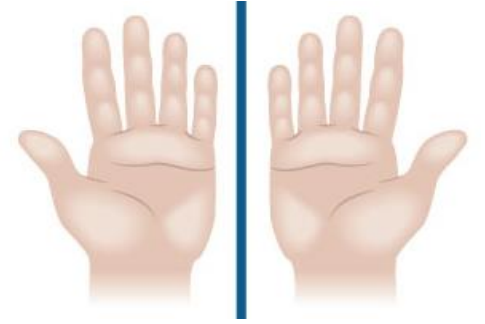
11-cis retinal



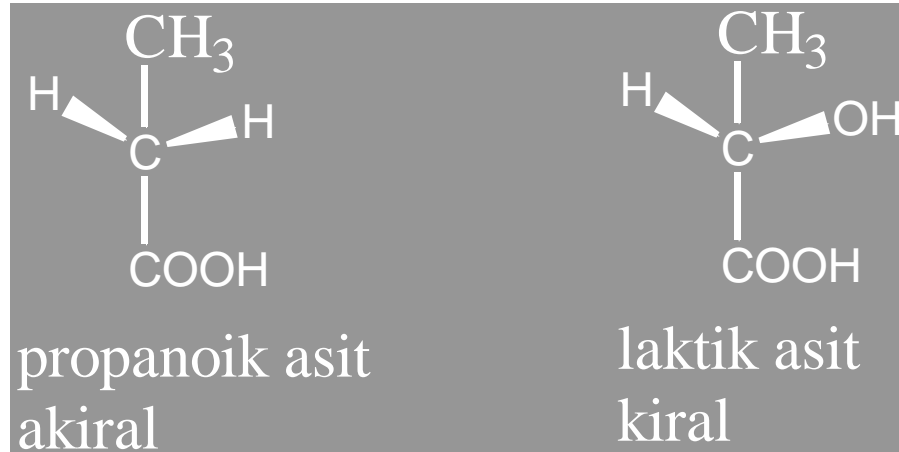
all-trans retinal

# Optik izomeri-Kiralite:

- Enantiomerler ve tetrahedral karbon:
  - Sağ el ile sol el birbirinin aynadaki görüntüsüdür ve üst üste çakıştırılmazlar.
- $sp^3$  hibritleşmesine uğramış tetrahedral bir karbon atomu eğer dört farklı substitüent taşıyorsa; CHXYZ; tıpkı sağ ile sol el gibi; aynadaki görüntüsü ile üst üste çakışmaz.
- Kendi ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan stereoizomerlere; **enantiomer**ler denir.
- Bu bileşiklerde tetrahedral C atomu 4 farklı atom/grup taşır ve kiral veya **asimetrik** olarak isimlendirilir.



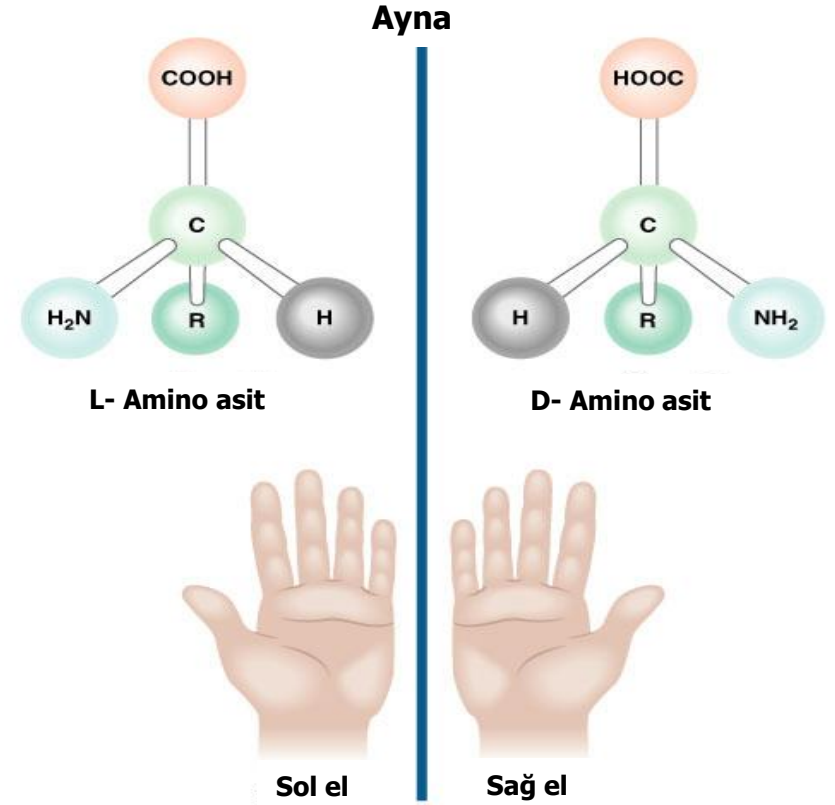
- Kiral veya asimetric karbon atomu C\* ile gösterilir.
- **Kiral molekül**: kendi ayna görüntüleriyle çakışmayan, dolayısıyla iki enantiomerik formda bulunabilen moleküllerdir
- **Örnek: Laktik asit**
- **Eğer bir molekül simetri düzlemine sahipse kiral olamaz; böyle moleküllere akiral denir. Örnek : Propiyonik asit (propanoik)**
- **Simetri düzlemi**: Molekölü bir yarısı diğer yarısının ayna görüntüsünü verecek şekilde kesen düzlem.





- **Optik izomeri**

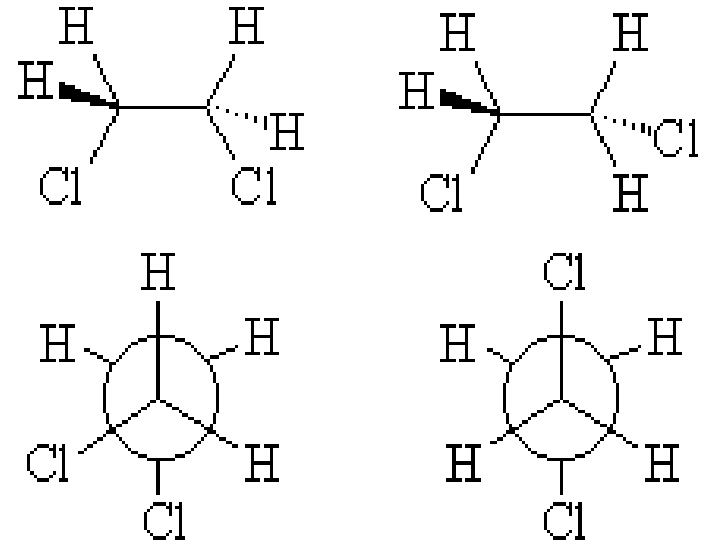
Kendisinden veya çözeltilisinden geçirilen polarize ışığın düzlemini çevirebilen bileşiklere **optikçe aktif bileşikler** denir.



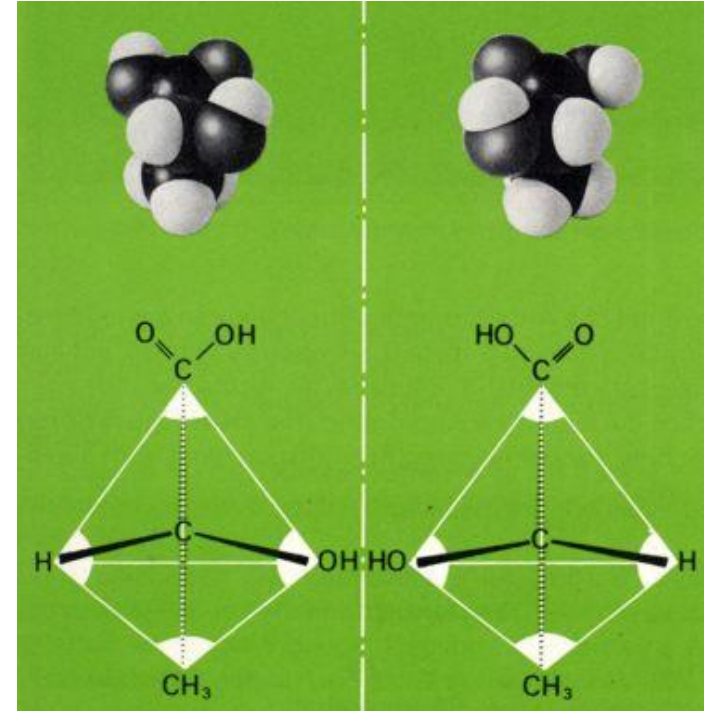
# Stereoizomerler

- Stereoizomerler aynı yapıya sahip olan ve sadece atomların uzaydaki düzeni ile farklılaşan moleküllerdir. **Konformasyon ve konfigürasyon izomerlere ayrılır.**
- **Konformasyon izomerler (Konformerler ya da Rotamerler)**
- Bir molekül sigma bağı çevresindeki dönmeler nedeniyle çok sayıda konformasyona sahip olabilir.
- Bağ çevresindeki dönmelerden oluşan değişik yapılara **konformerler** ya da **rotamerler** adı verilir.
  - Konformerler birbirlerine kolayca dönüşür ve genelde saf olarak ayrılamazlar.
  - **Oysa yapı izomerleri net olarak ayrılabilir**

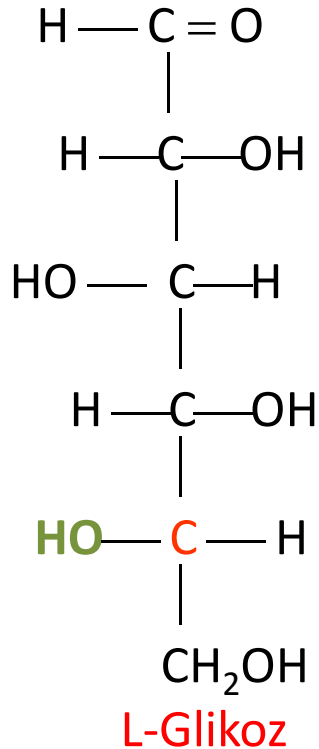
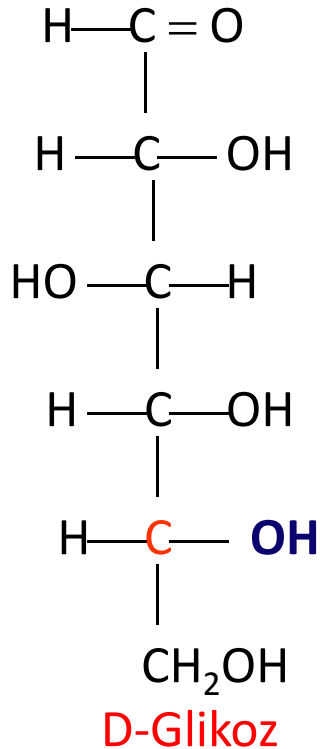
$C_2H_4Cl_2$  rotamerleri



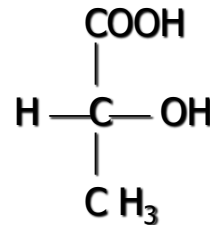
- Birbirlerine dönüşebilen kiral konformasyonlara konformasyon enantiomerleri ya da dinamik enantiomerler denir.
- Normal enantiomerlerin aksine, konformasyon enantiomerleri ayrılamaz.
- **Konfigürasyon İzomerler**
- Tekli bağların etrafında dönmelerden sonra dizilişleri farklılaşan moleküllere **konfigürasyon izomerleri** denir.



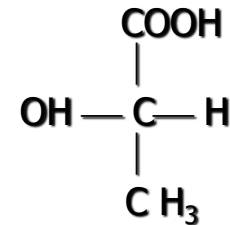
- Bir formdan diğereine geçiş kimyasal bir bağın etrafında dönme gerektirir.
- Konfigürasyon izomerleri enantiomerler ve diastereoizomerlere ayrılır
- **Enantiomerler:** Birbirinin ayna hayali olan stereoizomerlerdir.
  - **Örnek:** D-alanin ile L-alanin (D ve L seriler).
- Enantiomerlerin tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinin aynıdır. Tek fark polarize ışığı çevirme yönlerinin zıt olmasıdır.



Enantiomerler



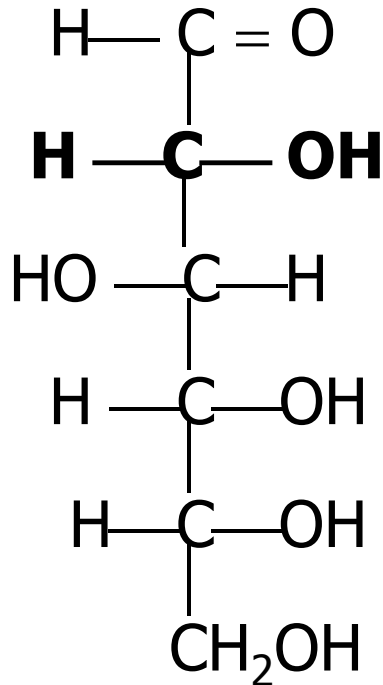
D - Laktik asit



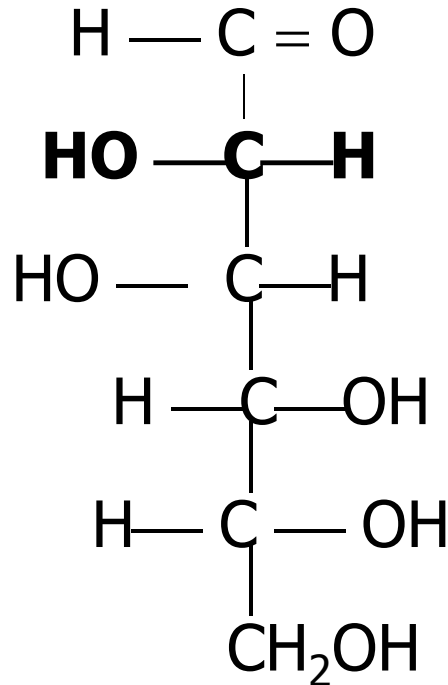
L - Laktik asit

- **Epimerler:** Bir çeşit diasteromerlerdir.
- Birden fazla asimetric karbon atomu içeren moleküllerde sadece bir karbon atomuna bağlanan H ve OH gruplarının konfigürasyonları farklıdır.

– D-Glikoz ile D-Mannoz

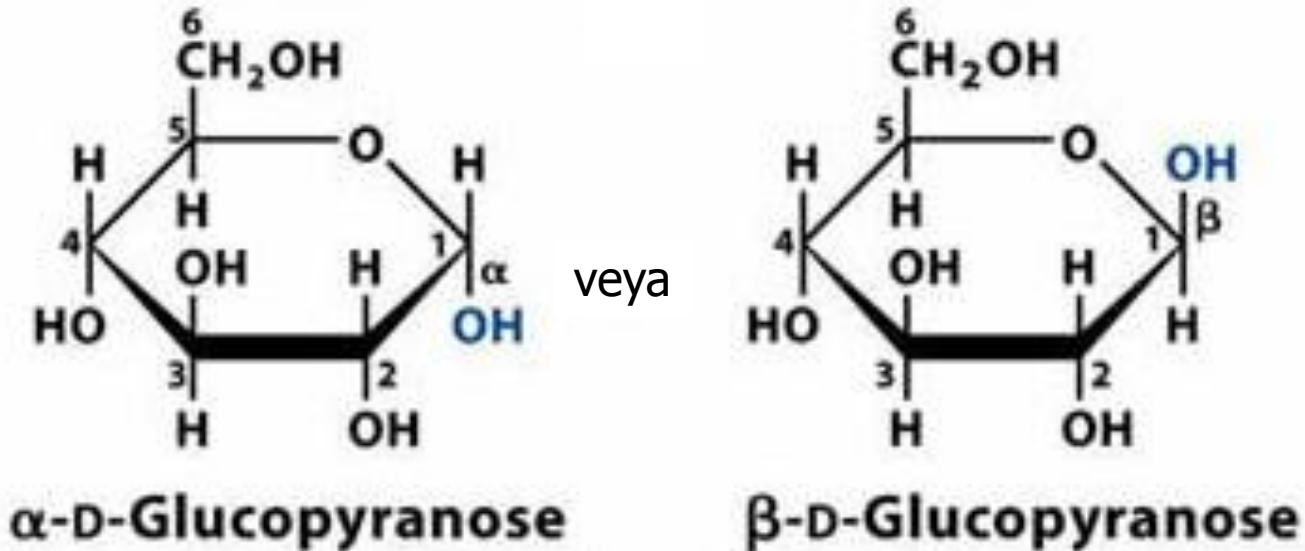


D-Glikoz

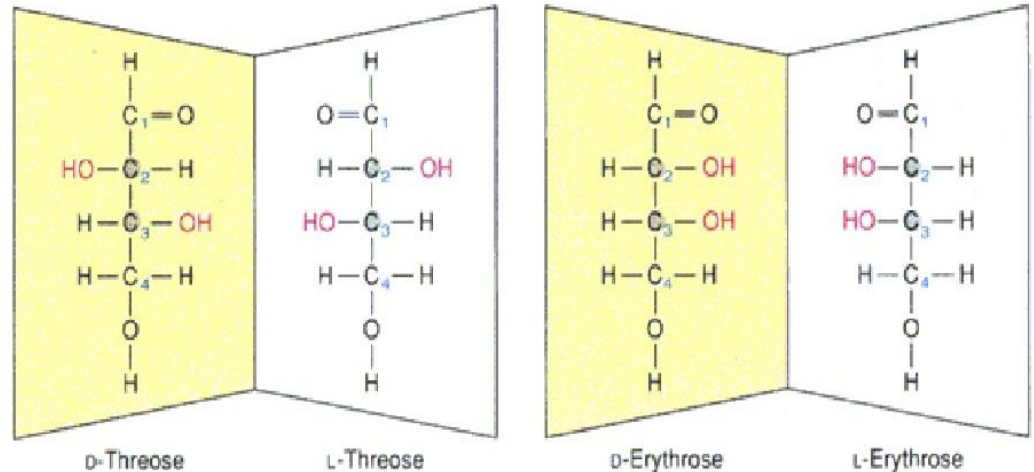


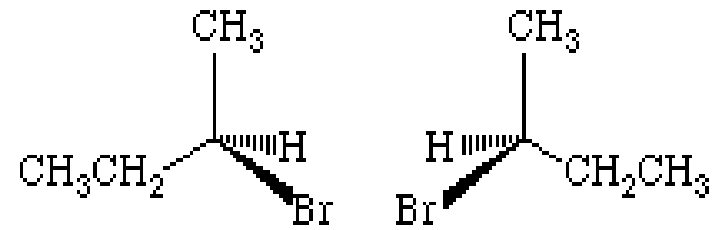
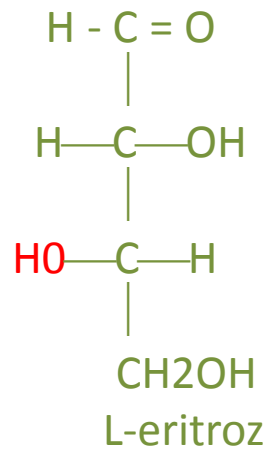
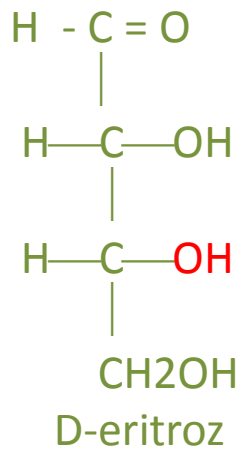
D-Mannoz

- **Anomerler:** Karbonhidrat epimerlerinin özel bir formudur
- Anomerik karbonda farklılık vardır.
- **Anomerik karbon** aldehitlerde 1.C; ketonlarda 2.C'dur.
- Aldehitlerde 1.C'na bağlı - OH molekül düzlemine göre aşağıda ise  $\alpha$ , - OH grubu yukarıda ise  $\beta$  formu oluşur.



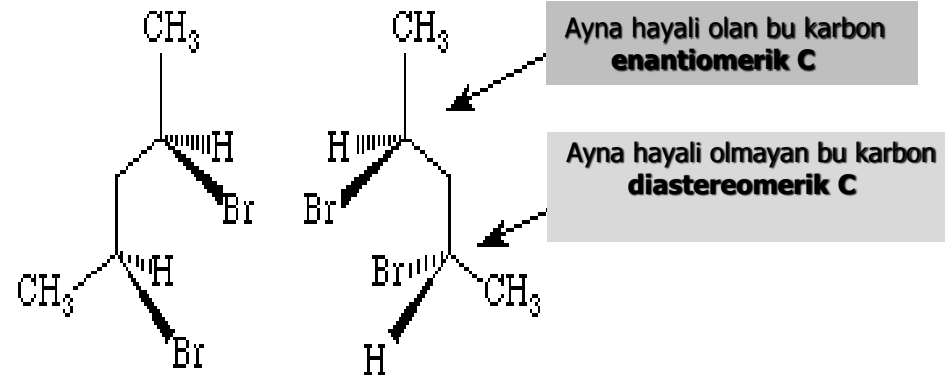
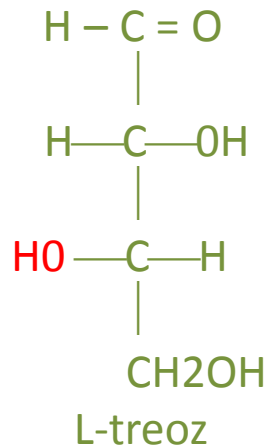
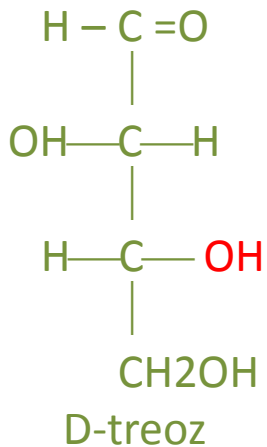
- **Enantiomerler** benzer kimyasal özelliklere (optikçe aktif özellik hariç) ve benzer fiziksel özelliklere sahiptirler (polarize ışığın düzlemde saptırma yönü hariç).
- **Diastereoizomerler** benzer kimyasal özelliklere sahiptirler, fakat fiziksel özellikleri farklıdır.
- **Diastereoizomerler enantiomer olmayan stereoizomerlerdir.** Stereoizomerlerin ayna hayali olmayan çiftleridir.
  - **Örnek:** İzolöysin ve Threonin; D-glikozun diğer izomerleri; birden çok asimetric C bulundurlar.
- **Diastereomerler:** Birbirlerinin ayna hayali olmayan stereoizomerlerdir. Molekülde birden fazla sayıda asimetric karbon atomu vardır.
- **Diastereomerlerin tüm fiziksel, kimyasal özellikleri ve polarize ışığı çevirme yönleri farklıdır.**
  - **Eritrozlar ve treozlar diastereomerlerdir.**





Ayna hayali  
Enantiomerler

### Enantiomerler



Ayna hayali olmayan  
Diastereomerler

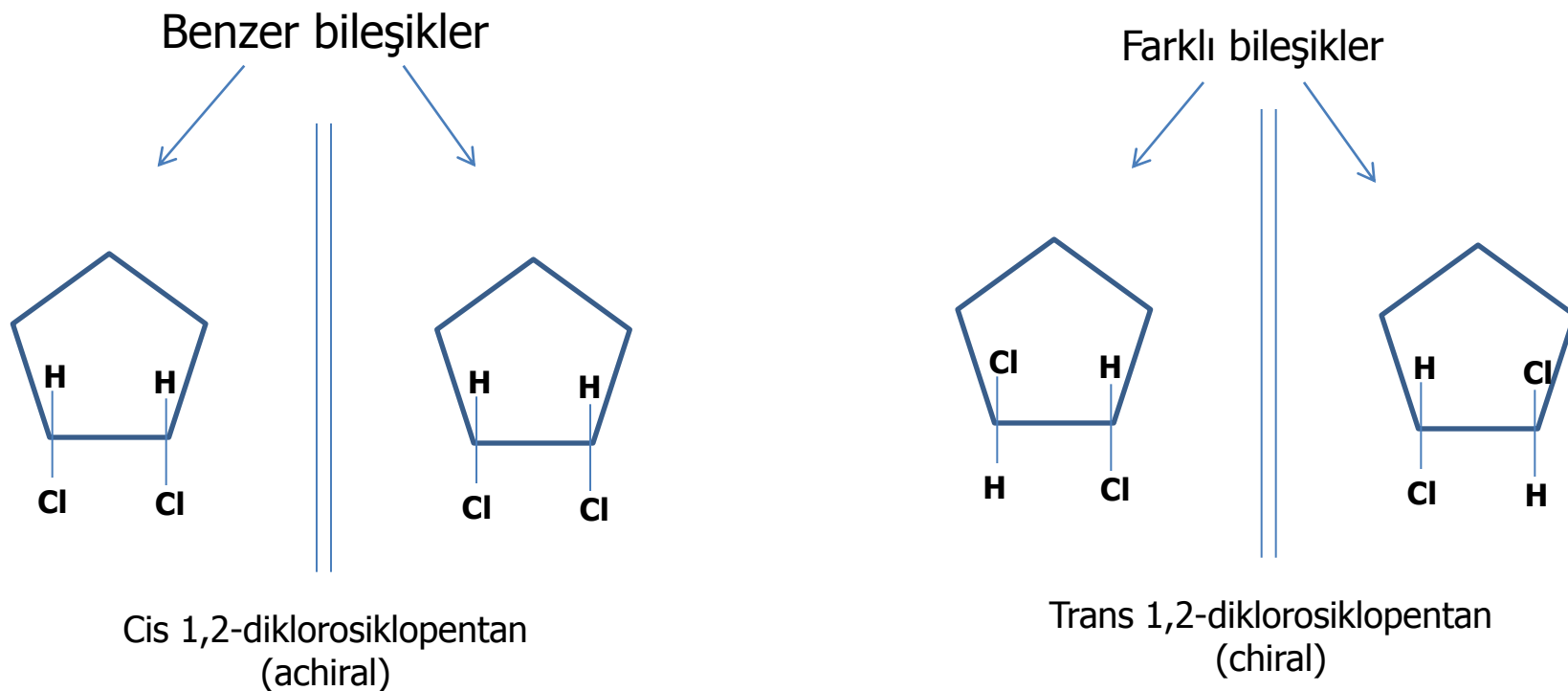
### Diastereomerler



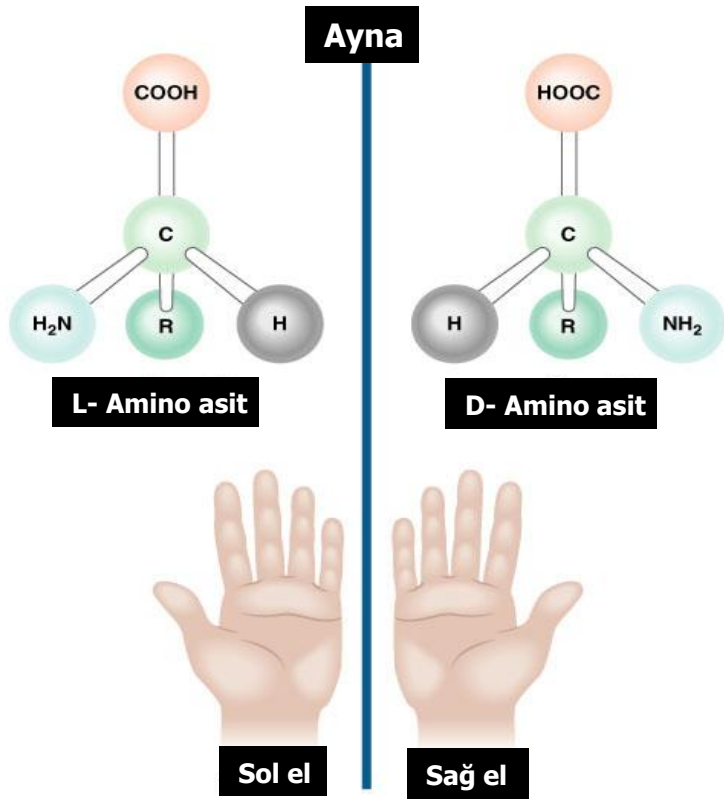
# Moleküler asimetri: kiral (Chiral) ve kiral olmayan (achiral) moleküller

- “Kiral” bir molekül ayna hayali ile üst üste çakışmayandır. “Kiral olmayan” bir molekül simetri merkezi ve simetri düzlemini taşımaz
- Bir mezobileşik ayna hayalleri üzerinde çakışabilen moleküllerden biridir ki bunlar kiral merkez içerirler ve optikçe inaktiftirler.
- Simetri merkezi ve simetri düzleminin olmayışı “Kirallık” için gereklidir, fakat yeterli değildir.
- Çakışmazlık (Asimetriklik)
- Kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışamayan herhangi bir cisime “kiral” “Chiral” (çakışmaz) adı verilir.
  - Eller, ayakkabılar, eldivenler hepsi kiraldır (asimetriktir).
  - Bir bardak ya da bir küp üst üste çakışır ve kiral değildir.

# Chiral ve achiral yapılar



- **Cis izomer enantiomerlere sahip değildir.** Ve bir achiraldir.
- **Trans izomer chiraldir ve iki enantiomerik formu söz konusudur.**

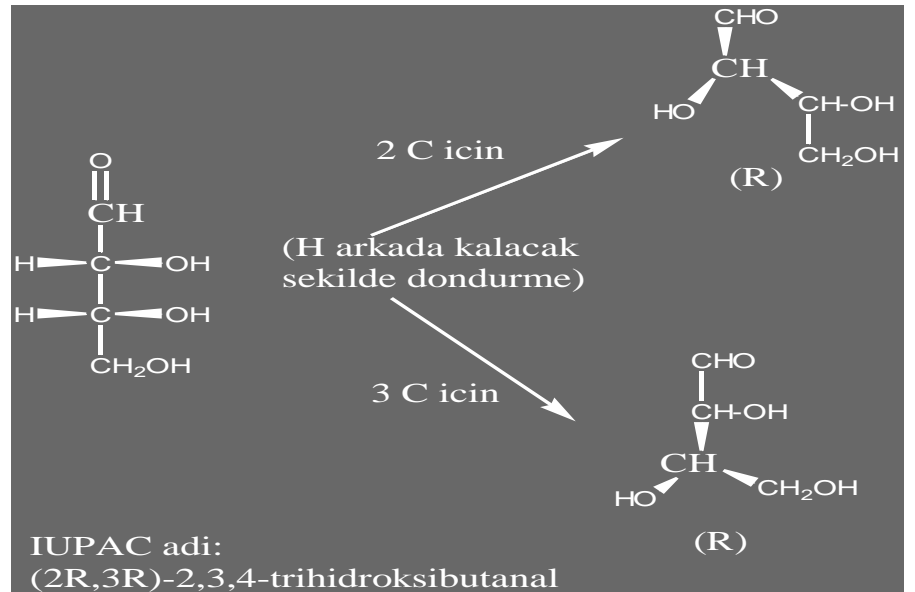
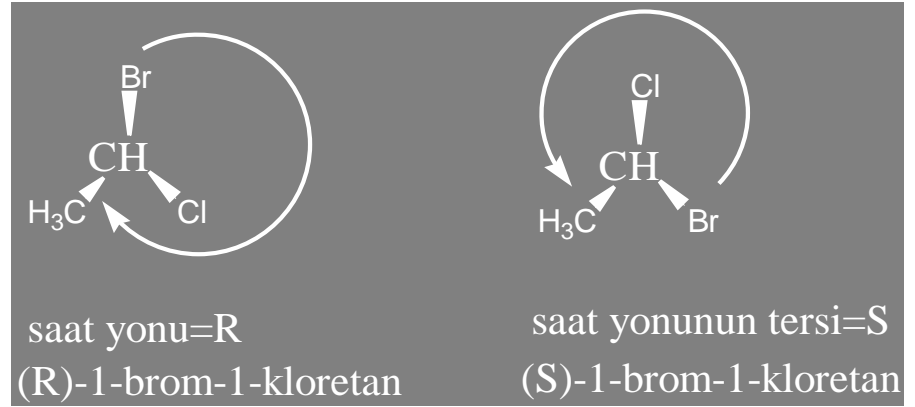


- Kiral bir molekül kendi ayna görüntüsü ile üstüste çakışmaz. Bunlar farklı bileşiklerdir ve enantiomerler olarak adlandırılan bir çift stereoizomeri gösterir.
- Kiral C atomu asimetrik karbon atomu:** dört bağına dört farklı grup ya da atom bağlanmış karbon atomudur.
- Aslında kiral olan C atomu değil moleküldür**
- Konformasyon** bağlar etrafındaki dönmeden ileri gelir. **Konfigürasyon** ise, kiral C atomu çevresindeki 4 grubun düzenlenme sırası ile ilgilidir.
- Kiral C atomu (R) veya (S) konfigürasyona sahip olabileceğinden enantiomerlerden biri (R) diğeri (S) yapıdadır.
- Rasemik karışımlar (RS) şeklinde belirtilir ve iki enantiomerin karışımıdır.

# İki kiral C atomlu bileşiklerde (R) ve (S) sistemi:

1. Formül; izdüşümü ‘en az öncelikli’ grup arkaya gelecek şekilde çizilir.
2. En büyük öncelikli atom ya da gruptan, azalan önceliğe doğru eğri bir ok çizilir.
3. Bu ok saat yönünde ise konfigürasyon (R), saat yönünün tersi yönde ise (S) dir.

1-brom-1-kloretanın (R) ve (S) konfigürasyonu



## Birden fazla kiral merkez taşıyan bileşikler:

- İki farklı asimetric karbon taşıyan bir molekülde, bu karbonların herbiri ya R ya da S konfigürasyonunda olabilir.
- | 1.C* | 2.C* | toplam konfigürasyon |
|------|------|----------------------|
| (R)  | (S)  | (1R, 2S)             |
| (S)  | (R)  | (1S, 2R)             |
| (R)  | (R)  | (1R, 2R)             |
| (S)  | (S)  | (1S, 2S)             |

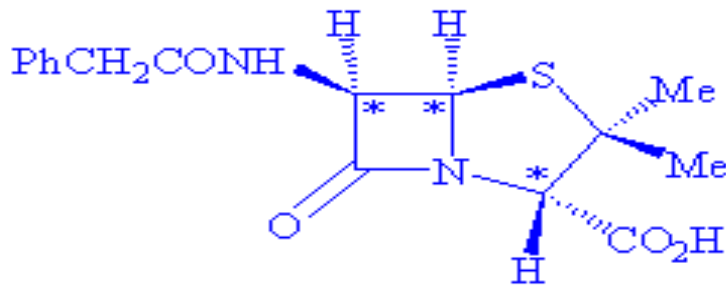
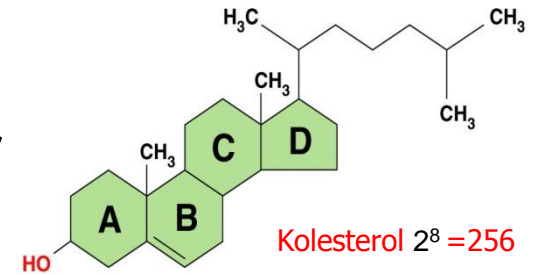
- Kiral karbon sayısı = 2 ise, stereoizomer sayısı = 4'tür
- Bir bileşiğin optik izomerlerinin maksimum sayısı  $2^n$  dir.  
n= kirale karbon sayısı

### Örnek:

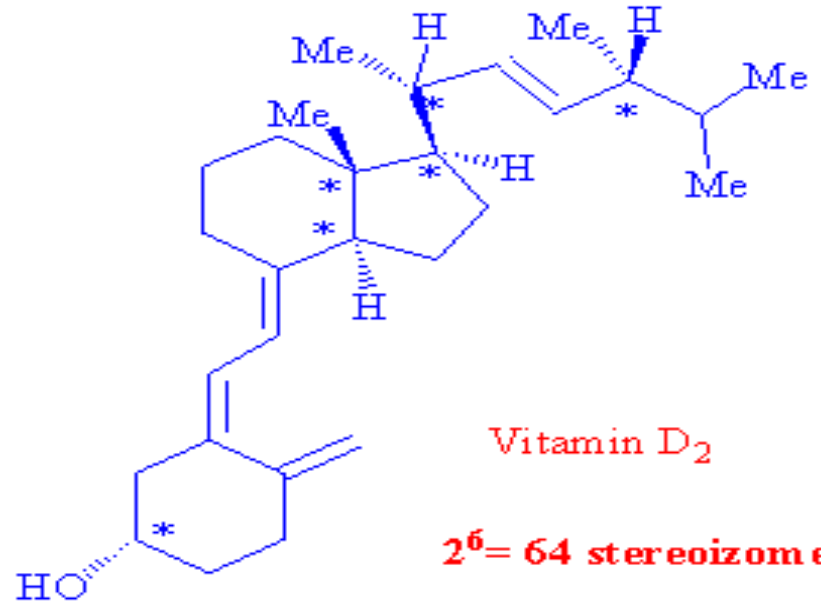
İki asimetric karbon =  $2^2 = 4$  stereoizomer

3 asimetric karbon =  $2^3 = 8$  stereoizomer

6 asimetric karbon =  $2^6 = 64$  stereoizomer



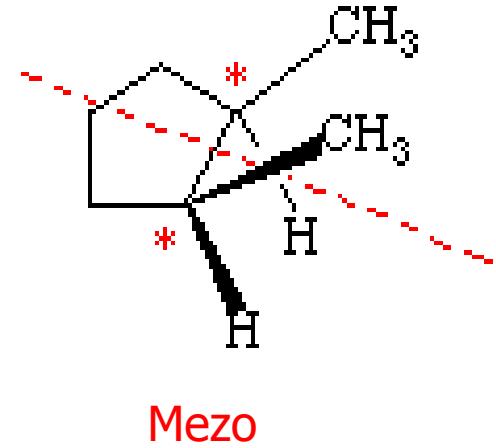
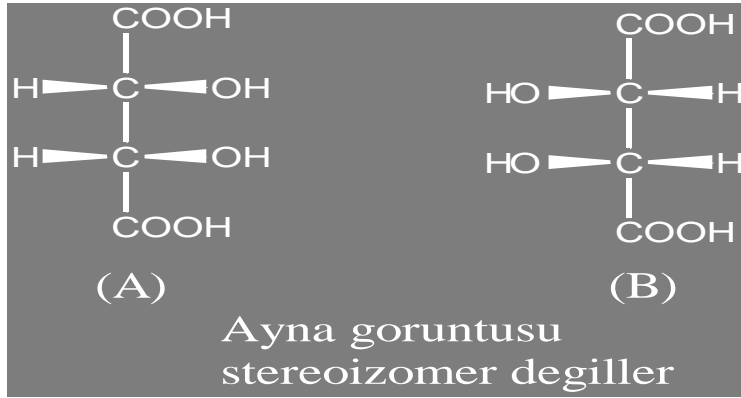
$2^3 = 8$  stereo izomeri vardır



$2^6 = 64$  stereoizomer

# Mezo bileşikleri

- Kiral karbonları olan fakat kendi ayna görüntüsü ile çakışan stereoizomere ‘**mezo**’ şekli denir.



- B bileşiği kağıt üzerinde  $180^0$  döndürüldüğünde B ile A'nın aynı bileşik olduğu görülür. Yani ayna görüntüleri çakışır. Molekülün üst yarısı ile alt yarısı birbirinin ayna görüntüsüdür.
- Optik aktivite yok
- Bir mezo bileşik 2 stereogenik merkez içerir, bu nedenle molekül kendisi kiral değildir.**

