

1. STEREOKİMYA: (Kirallik)

Stereokimya, organik kimyanın bir moleküldeki atomlarının bağlanış şekillerini ve atomların uzayda diziliş şekillerini inceleyen kısmıdır. Genelde **atom sayısı ve bağ yapıları aynı** olmakla birlikte, uzaysal dizilişlerinin farklılığını anlatan **izomerlik** kelimesi ile birlikte anılır.

Organik kimyanın kimya bilimi içerisinde çok geniş bir yer kaplaması ve hala genişleyerek devam etmesinin kaynağı olan karbon atomunun, hibritleşme ve uzaysal dizilişinde değişiklik arz etmesi özelliğidir.

Hibritleşme ve bunun sonucu **uzaysal dizilişi** anlaşılmadan, organik kimyayı ve mekanizmaları anlamak oldukça güç ya da imkânsızdır.

Stereokimyayı iyi anlayabilmenin yolu, organik kimyayı da iyi anlayabilmenin ön şartı olan, atomların orbital yapıları, özellikle de karbon atomunun hibrit yapıları ve bu hibritleşmeden kaynaklanan uzaysal dizilimleri ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasıdır diyebiliriz.

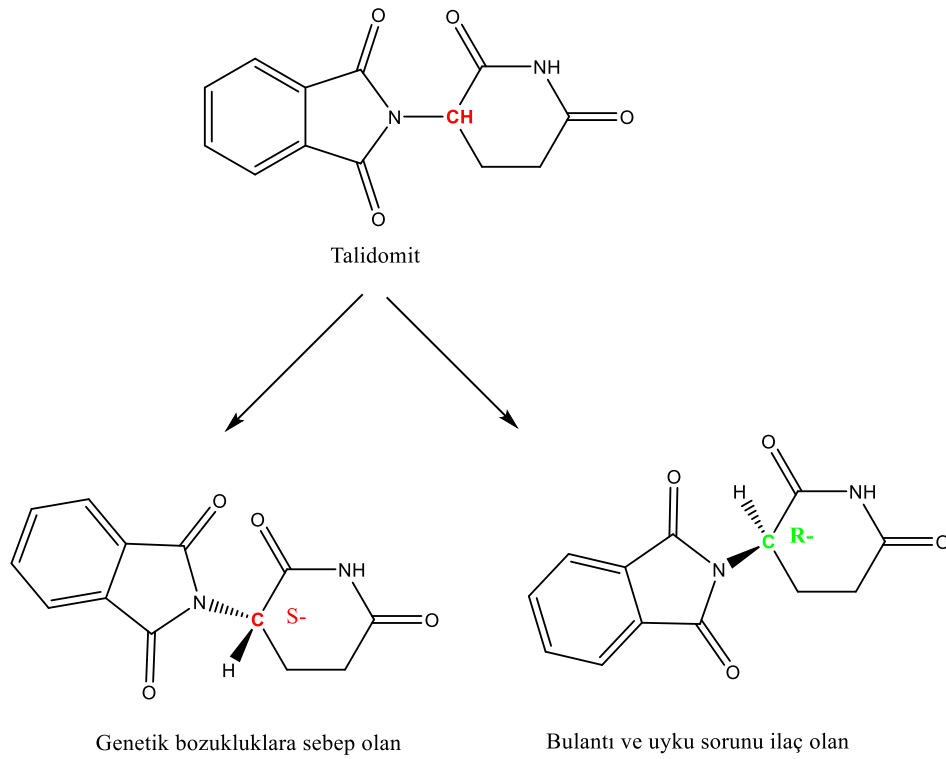
Periyodik cetvelde çok sayıda element olmakla birlikte, bu atomlar, proton sayılarına göre (ya da başka bir deyişle yüksüz atomun elektron sayılarına göre veya daha doğru bir açıklamayla, son yörüngesindeki elektronlarına (değerlik elektronlarına) göre sıralanmıştır.

Nükleer kimya dışındaki diğer kimyasal olayların alt yörüngelerdeki elektronların oldukça kararlı ve doymuş yapıda olmalarından kaynaklanan bir özellik, son yörüngesindeki elektron alışverişi veya ortaklaşması ile yürüdüğünü biliyoruz.

Organik kimyada, organometalik yapılar hariç, tüm bağlar, kovalent veya polar kovalent yapıdadır. Yani elektron ortaklaşması ile yapılan bir bağ şeklidir.

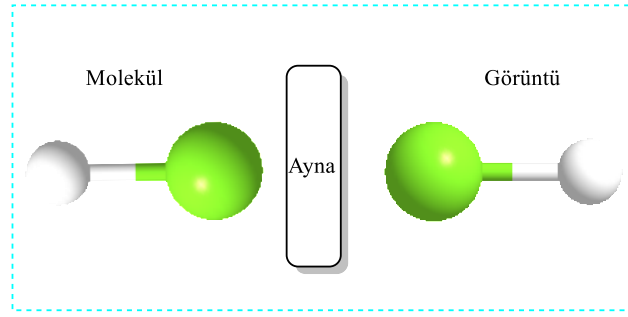
Kimyasal bağların oluşumunu ve bu molekülün yapısı dediğimiz, uzaysal dizilişini de son yörüngedeki elektronlar belirlemektedir.

Talidomit faciasını araştırıp inceleyiniz.

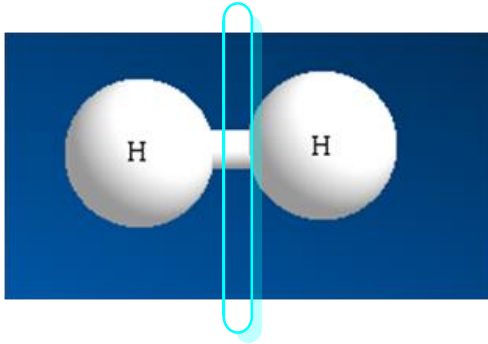


➤ Ayna görüntüsü

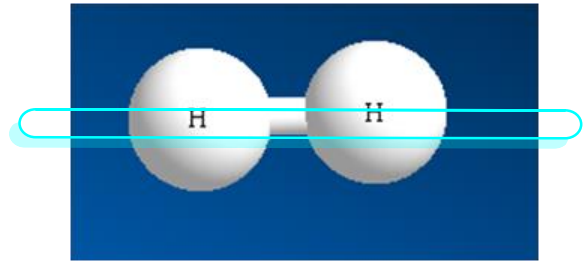
Ayna görüntüsü stereokimyanın en çok kullanılan terimidir. Bu zamana kadar aynaya bakarken ne tür bir etki gösterdiğine dikkat ettiniz mi?



Şimdi ayna görüntüsü kavramına bir hazırlık yapalım ve hidrojen atomu ya da molekülünü kesen öyle bir düzlem bulalım ki bu düzleme koyulan bir ayna molekülü ayna görüntüsü ile toplandığında tam göstersin. **"Bir elmanın iki yarısı" terimini hatırlayınız.**



Bir tane dönme eksen



sonsuz tane dönme eksen

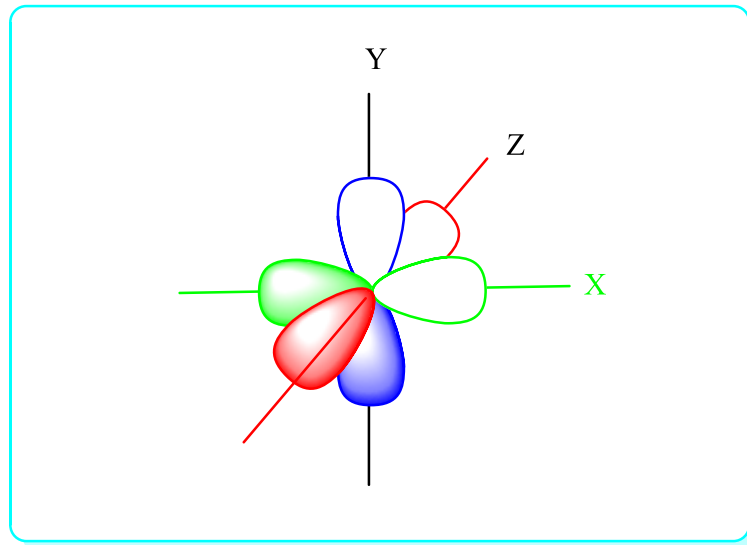
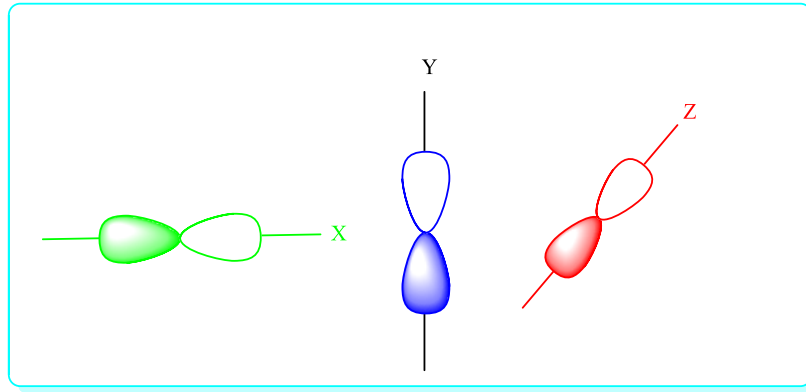
Dikkatlice bakılacak olursa hidrojen molekülünde molekülü tam ortadan ikiye bölen, ya da başka deyişle **ayna görüntüsü kendini tamamlayan, sonsuz** düzlem vardır.

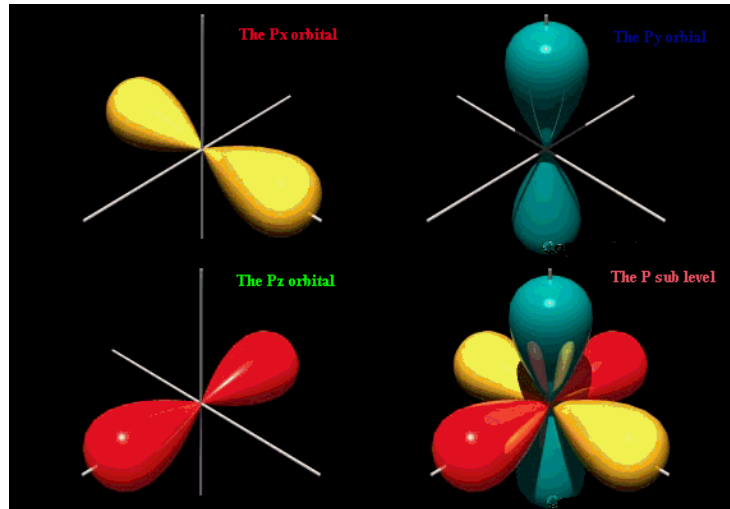
Stereokimya'da molekülün üç boyutlu halinin kafada canlandırılması ve ayna düzleminin varlığının ya da yokluğunun bulunması oldukça önem taşımaktadır. Hidrojen atomu veya molekülü için çok kolay gözüken bu durumun tespiti daha kompleks moleküllerde biraz zorlaşabilir.

Periyodik cetvelin ikinci elementi helyum, iki proton ve iki elektrona sahip olmasına rağmen, soy gaz konumu gereği organik moleküllerde yer olmaz. Ama uzaysal dizilişin anlaşılabilir olması için, ikili bağ yapan, son yörüngesinde iki elektronu bulunan diğer elementlerin, Ca, Ba, Sr gibi elementlerin kovalent bağ yaptığı düşüncesi ile bağ yapıları ve uzaysal dizilişlerine de kısaca bir göz atmakta fayda vardır.

Eğer merkez atoma bağlı her iki atomda aynı ise o takdirde bir tanesi horizontal (Dikey) , sonsuz sayıda da vertikal (Yatay) ayna düzlemi bulmak mümkündür. (Hidrojen molekülü gibi)

Üçüncü atom olan bor atomu, $2S^2 2P^1$ yapısına sahiptir. **S-orbitalinin küresel** olduğu daha önce anlatılmıştı, **P-orbitaleri** ise her biri **x, y, z uzaysal geometriye** dağılmış bir yapıdadır.

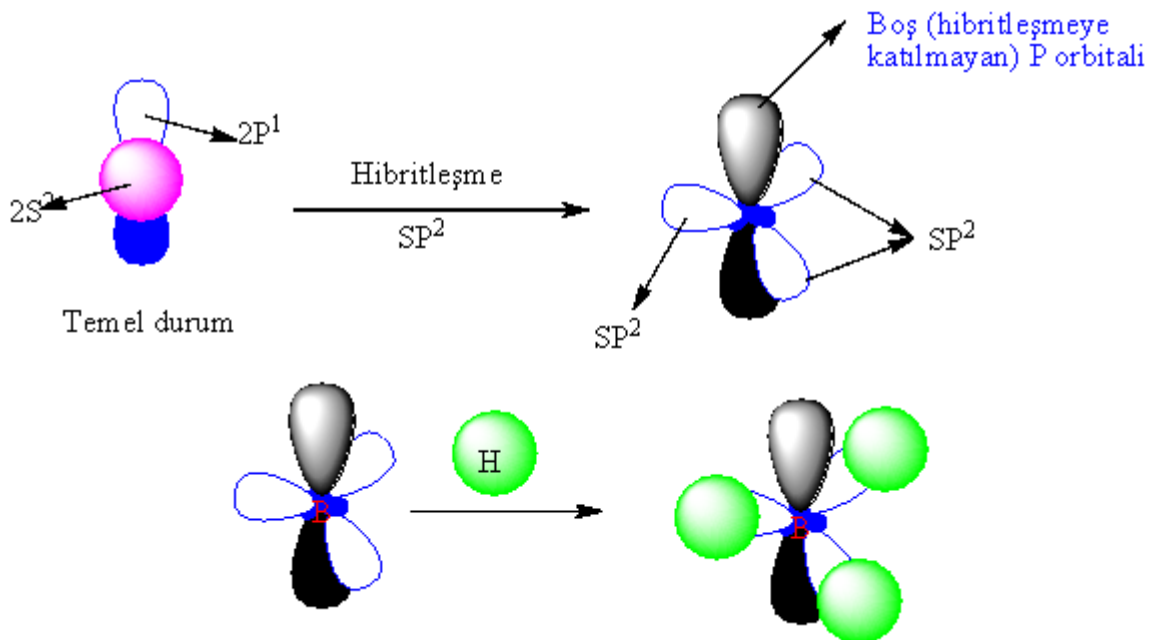


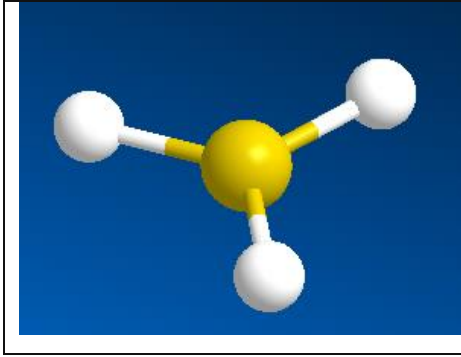


Konumuzun bu kısmında çok dikkat edilmesi gereken bir kimyasal olaydan, **hibritleşme**'den, daha önce bahsedilmişti.

- **Bor atomunun**, temel yapısının S^2P^1 yapısında olduğunu söylemiştik. S ve P- orbitallerinin de yapılarını ayrı ayrı anlatmıştık. Şu hâlde bor atomunun yapacağı BH_3 molekülünün yapısının nasıl olması gerektiğini tahmin etmeye çalışalım.

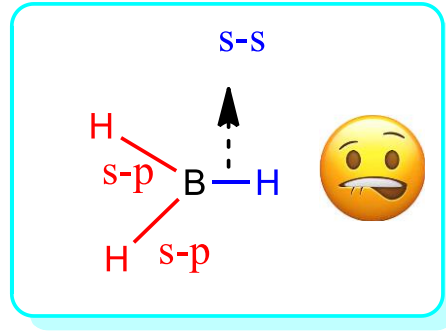
Tahmini bir yaklaşımla,





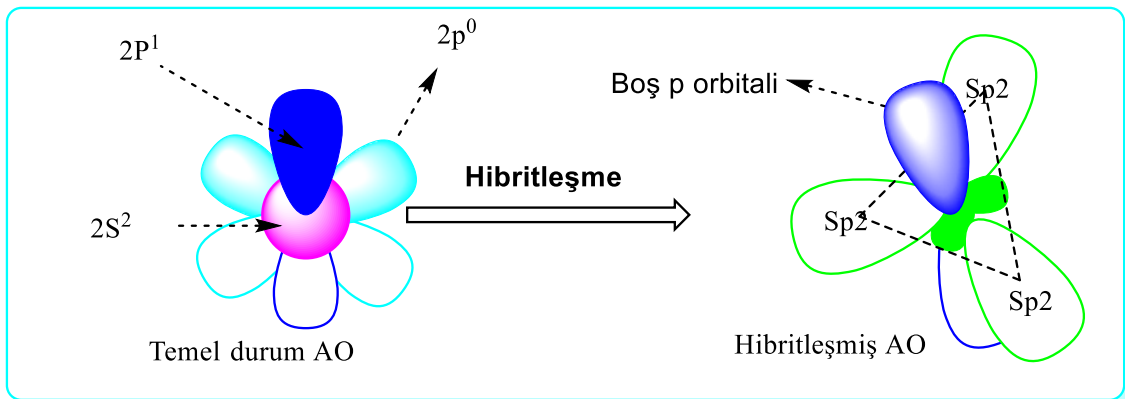
Buraya BH₃.mol gelecek

Klasik bir düşünce ile, (hibritleşme yok ya da bir S elektronunun bir P orbitaline geçmesi) molekülde beklediğimiz; iki tür bağ bulunması ve bunlardan da **S-S** bağının daha kısa olurken **S-P** bağının daha uzun olmasıdır. Moleküldeki bağlanma bir T- şeklini oluşturacak şekilde düşünülebilir.



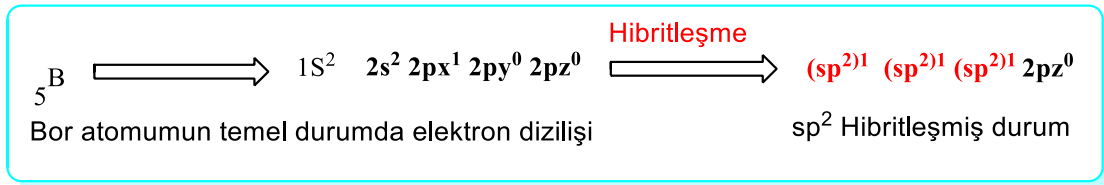
Bu noktada çok dikkat edilmesi gereken durum bor atomunun spektroskopik verileri (aletlerle ölçülebilir özellikleri) göstermektedir ki, tüm bor hidrojen bağları aynı yapıdadır ve bunlar ne **s-s** nede **s-p** bağının aynıdır. Bağ yapıları S ve P orbitalleri karışımına benzemekte ve bir S iki P karışımı bir özellik göstermektedir. Yani bu yapı ve bağlar **SP²** adı verilen bir yapıdadır.

Bu durumu, **hibritleşme** kavramı ile açıklıyoruz. Hibritleşme asıl olarak, önceden bilinen atomik orbitallerin sonradan bulunan orbital yapısına uydurulması mantığıdır.

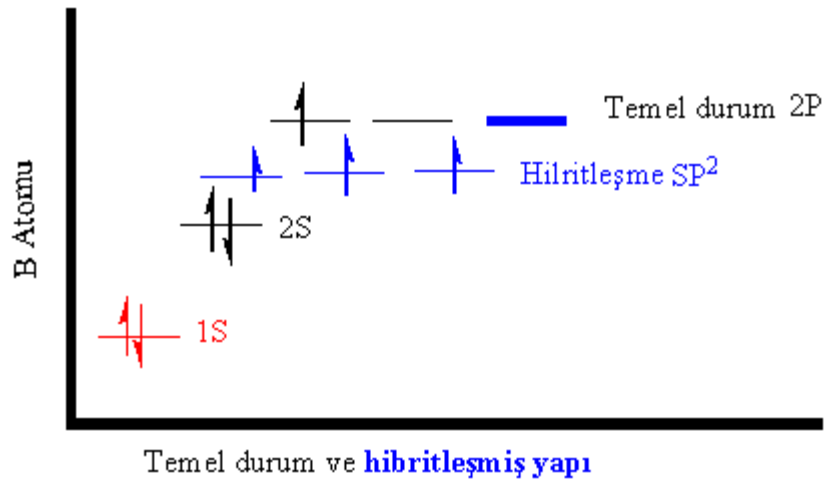


Atomik orbitali daha önce bahsedilen T yapısına benzeyen bor atomu moleküler halde iken sp^2 denen yapıya geçmişti. Bu yapı şekil...da görüldüğü gibi düzlemseldir (tek düzlemde) ve her bir orbital arasında 120° lik açılar vardır. Anlama kolaylığı açısından bir üçgene benzetilebilir. Orbitallerdeki adı geçen dönüşümün birçok farklı açıklanış şekli bulunmakla birlikte genel anlamda bu olaya **hibritleşme** denir.

En kısa ve öz anlamda hibritleşme, bir atomun son yörüngesindeki atomik orbitallerin karışarak enerji seviyeleri aynı olan yeni orbitaller sistemi oluşturması olarak tanımlanabilir.



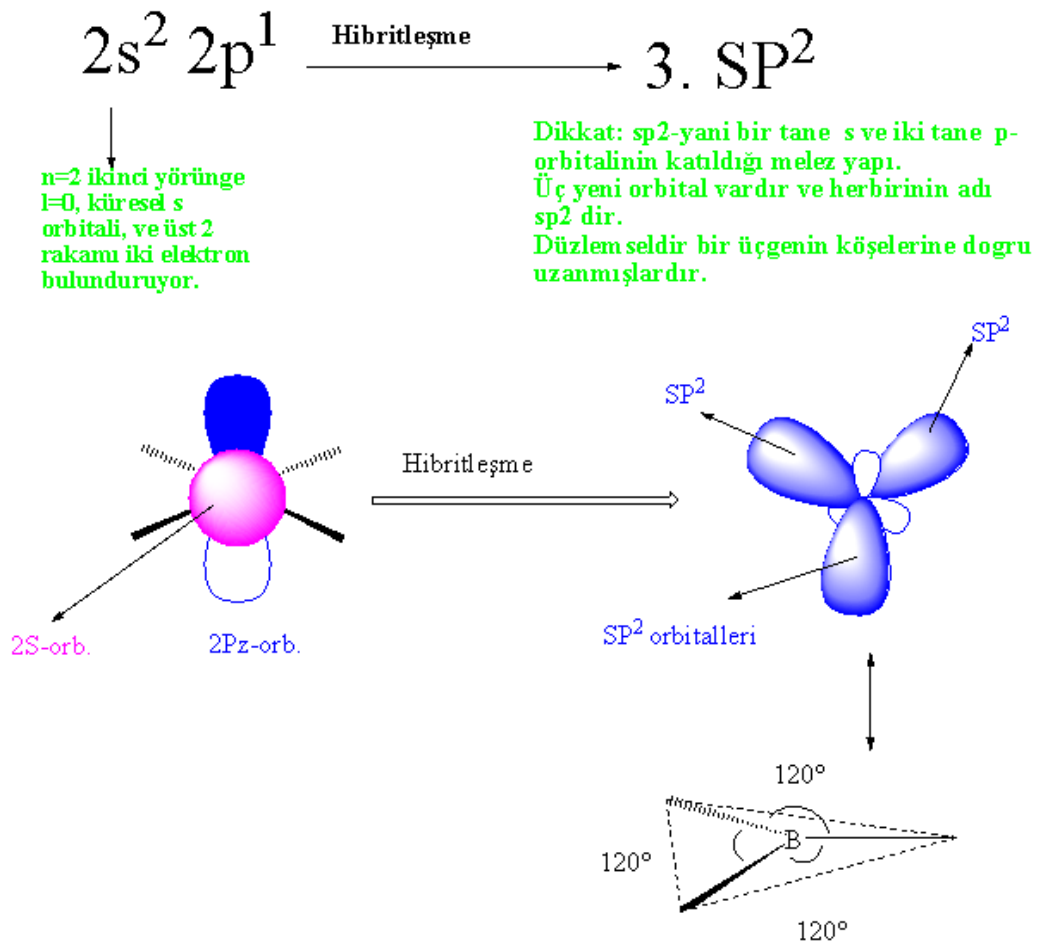
Hibrit orbitalleri ile atomik elektron konfigürasyonu arasında yazım benzerliği olmakla birlikte anlam kargaşasına yol açan bazı farklılıklar vardır.



Bu farklılıklar kısaca;

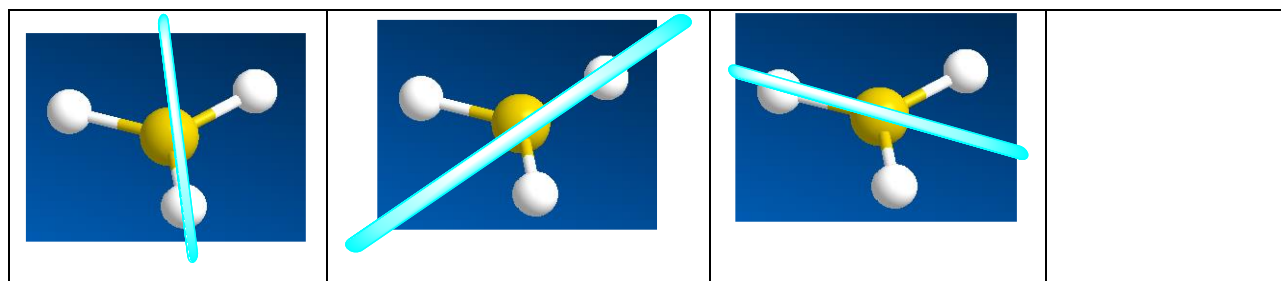
- Atomik orbitaller yazıldığında, elektron konfigürasyonunda, **s, p, d, f** gibi harflerin önünde bulunan 1, 2, 3 gibi rakamlar (K, L, M, N -yi ifade eden) baş kuantum sayılarını gösterir. Hibrit orbitallerinde baş kuantum sayısı gösterilmez, son yörünge elektronları olduğunun bilinmesi beklenir. Eğer hibrit orbitalinin önünde bir katsayı varsa bu katsayı o hibrit (melez) orbitalden kaç tane orbital olduğunu gösterir.

- Atomik orbital elektron konfigürasyonunda, $s=0$ olmak üzere s, p, d, f , yan kuantum sayılarını ($l=0.... n-1$) gösterir, ve tek harfle gösterilir, hibrit orbitalleri ise, SP^2, SP^3 gibi hibrite karışan (hibriti oluşturan) orbitalleri ve kaç tane olduğunu ifade eden birkaç harfle gösterilir
- En çok karıştırıldığı için en önemli olanı da atomik orbital elektron konfigürasyonunda, orbitaller üzerine yazılan rakamlar orbitallerdeki elektron sayısını ifade etmekte, hibrit orbitalinde ise, hibritleşme anında üzerine yazıldığı orbitalden kaç tanesinin hibritleşmeye katıldığını gösterir.



Şu anda hem organik kimyanın hem de bir organik kimyacı için temel bilgi olan karbon atomunun atomik yapısı ve moleküler yapısı hakkında daha fazla düşünmeye hazırız.

Periyodik tablonun altıncı elementi olan karbon atomu tabiatı gereği karbon kimyası denen kendine has bir bilim dalı ortaya çıkarmış ve bu bilim dalının anlaşılması biraz daha karmaşık olan üç boyutlu yapısı da stereo kimyayı doğurmuştur.

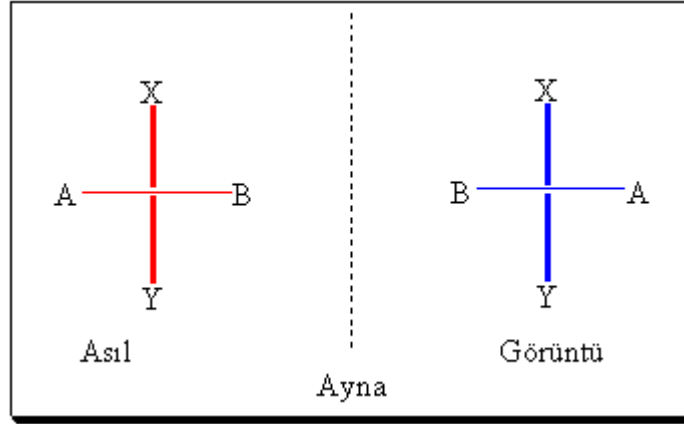


1.1 Kiral-akiral kavramları (Kiralite-Charilaty)

Dünyadaki tüm moleküller kiral ve akiral olarak ikiye ayrılabilirler. Örnek olarak çorap ve eldivenlerimizi ele alalım. Çoraplar birbirine o kadar benzerdir ki, aynı olduğunu söyleyebiliriz ve hatta bunları farklı zamanda farklı ayaklarımıza giyebiliriz. Eldivenlerimize gelince onlar her zaman ya sağ ya da sol elimize giyilen bir türdür.



Böyle eldiven gibi zıttı ile bulunan maddelere kiral, her biri aynı olan moleküllere ise akiral molekül denir. Bir molekülün kiral mi yoksa akiral mi olduğunu anlamak için bazı yöntemler vardır. Bunlardan en yaygın olanı molekülün ayna görüntüsüne bakmaktır. Bilindiği gibi, **ayna görüntüsünde bir cismin sağını solda, solunu ise sağda gösterir ve üst ile alt konumlarını değiştirmez.**

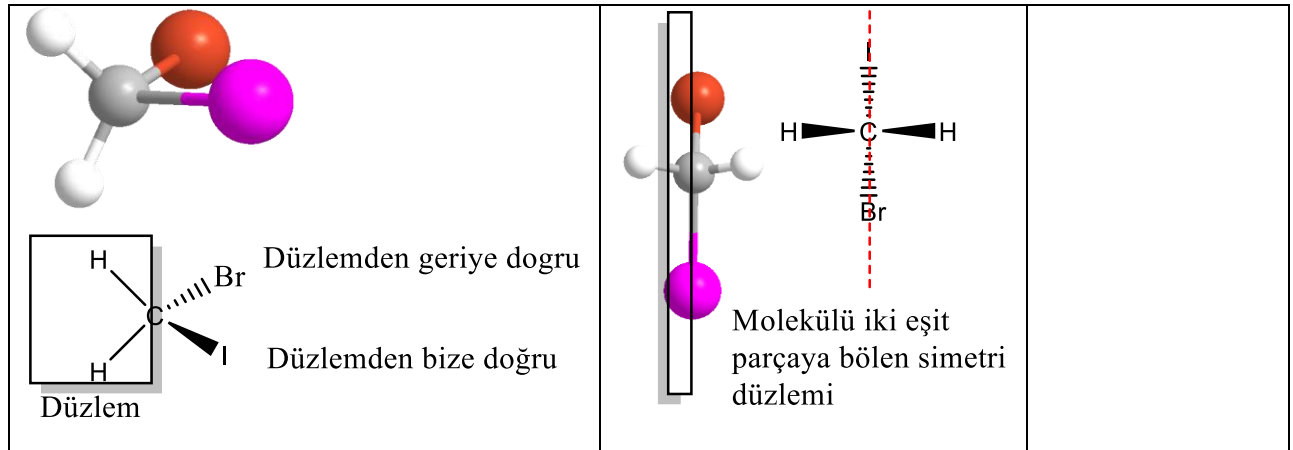


Bir aynanın karşısına geçip sağ elinizin işaret parmağını aynaya dokundurarak aynadaki görüntünüzün hangi eli dokundurduğuna dikkat ediniz. ☺

1.2 Sp³ hibriti yapmış karbonda Ok-Çizgi gösterimi

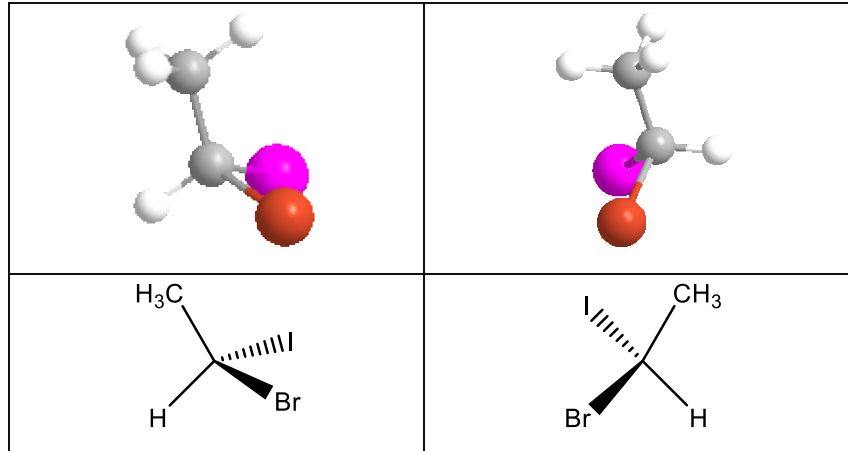
C atomu sp³ hibritleşmesi yaptığında uzaysal dizilimi tetra hedral yapıdadır ve merkez karbona göre tüm atomlar farklı uzaysal dizilime sahiptir.

Bir düzlem sadece üç atomu kesebilir.



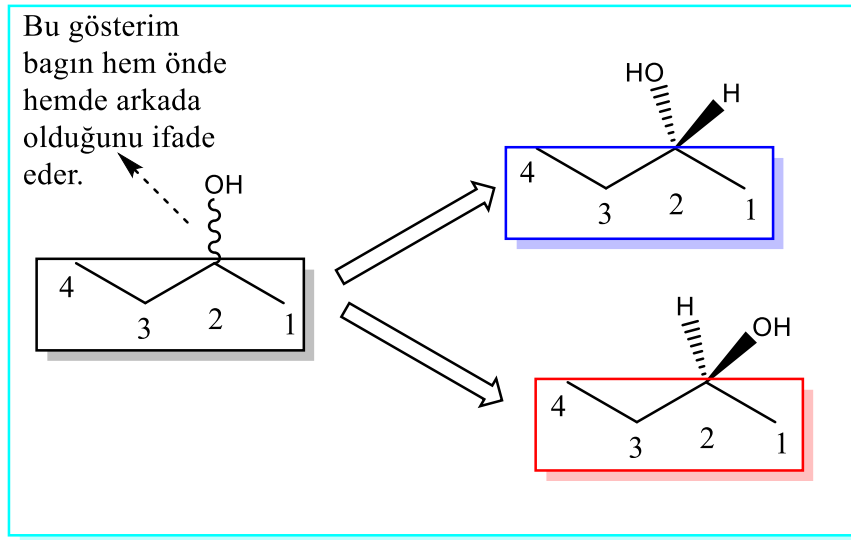
sp³ hibriti yapmış bir karbon atomuna dört (4) farklı grup bağlı olması durumunda böyle molekülü iki eşit parçaya bölen (simetri düzlemi) bir düzlem bulunamaz.

Mesela 1-bromo-1-iodoetan molekülünde simetri düzlemi yoktur ve iki ayrı molekül yazılabilir.



Örnek olarak, 2-bütanol molekülünü yazmaya çalışalım.

2 numaralı karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapmış ve tetrahedral yapıdadır. Bu durumda –OH grubu molekülün **önünde** ve molekül düzleminin **arkasında** olmak üzere iki farklı yapı (izomer) çizilebilir.



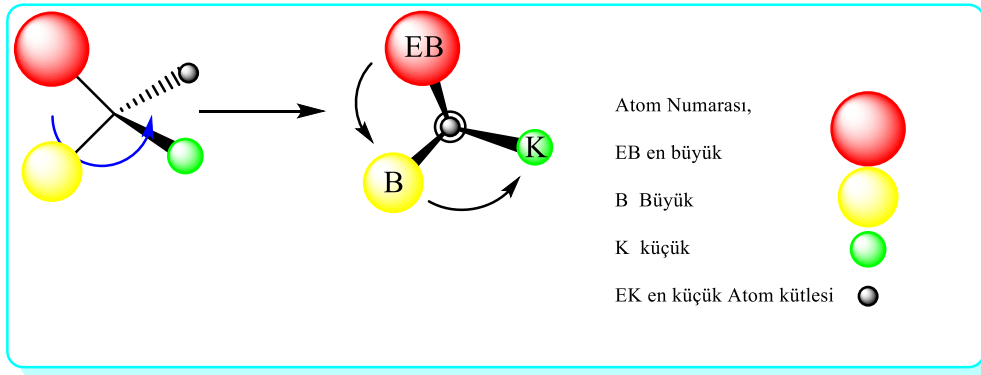
Bir kiral molekül **ayna görüntüsü kendisi ile üst üste çakışmayan molekül**, bir akiral molekül ise ayna görüntüsü ile üst üste çakışan molekül olarak tanımlanmaktadır.

sp^3 hibriti yapmış olan herhangi bir karbon atomuna eğer dört farklı grup bağlı ise, bu molekül iki farklı uzaysal diziliş gösterir. Bu iki molekül her biri eldiven örneği gibi aslında birbirinden farklı moleküllerdir ve bunlar birbirinin izomerleridir. Bu iki izomere özel olarak “**enantiomer**” denir. Çok dikkatli bakıldığında her iki izomerin birbirinin ayna görüntüsü olduğunu anlamak çok da zor değildir.

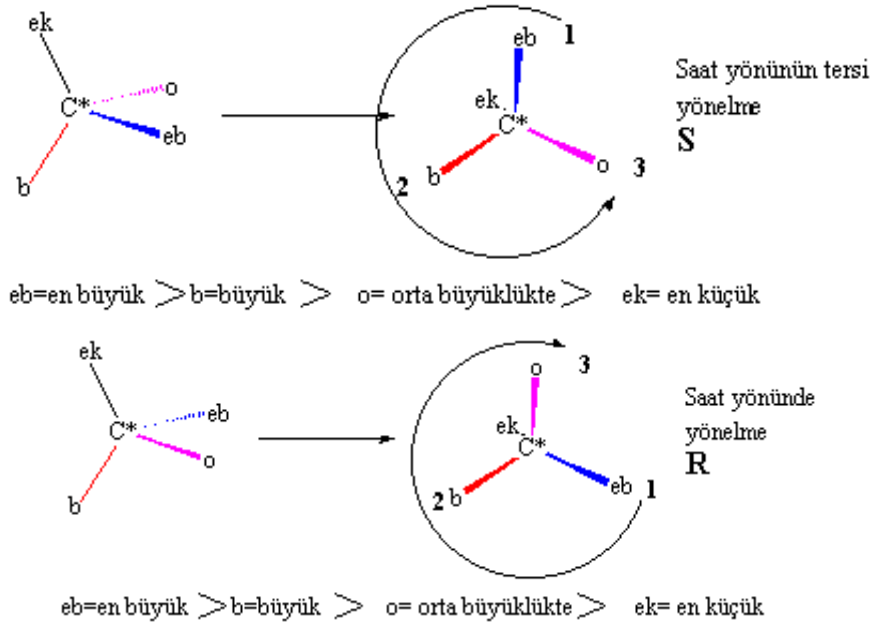
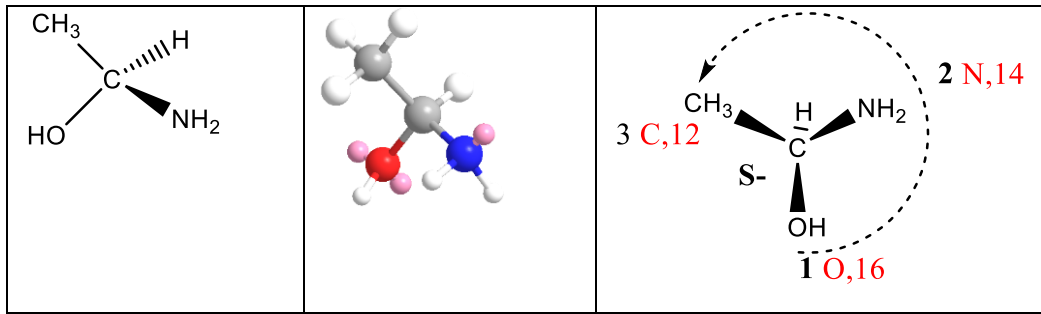
1.3 Molekül Konfigürasyonu ve R, S Adlandırmaları

Alkenlerdeki yapısal izomerlik, cis-trans ya da E-Z adlandırmaları gibi enantiomerlerin de farklı şekilde adlandırılmasını gerektirir. İki enantiomer, birbirinin ayna görüntüsü olduklarından, konfigürasyonları da zıt yapıda olacaktır. Bu enantiomerlerin adlandırılmasında **R-S kuralı** veya Chan-Ingold-Prelog (CIP) öncelik sistemi kullanılır. Bu sistemin belirli kuralları vardır ve oldukça basittir.

- 1) 1) Merkez atoma bağlı bulunan "en küçük atom," Newmann gösteriminde olduğu gibi kiral karbonun arka tarafına yerleştirilir ve adlandırmada dikkate alınmaz.



- CHIP sistemine göre, C atomuna “**direk bağlı bulunan atomun**” atom ağırlığına bakılarak, eşdeğer durumda aynı kural ile bir sonraki atom için devam edilerek, diğer üç grubun öncelik sırasına göre (saat yönünde) sağa (R) ya da (saat yönünün tersi) sola (S) doğru yönlenmelerine bakılarak karar verilir. (H= 1g/mol, C=12 g/mol, N= 14 g/mol O= 16 g/mol)

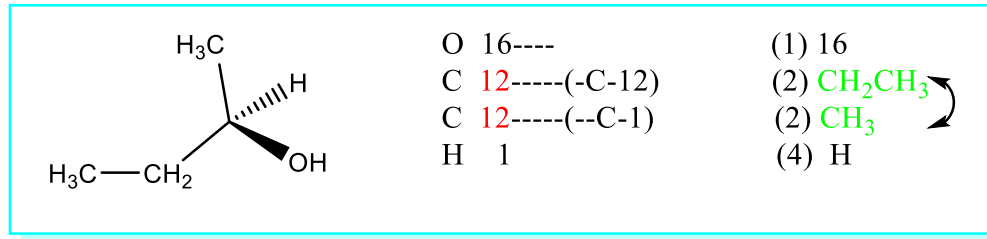


CIP öncelik sırası aşağıda tekrar özetlenmiştir;

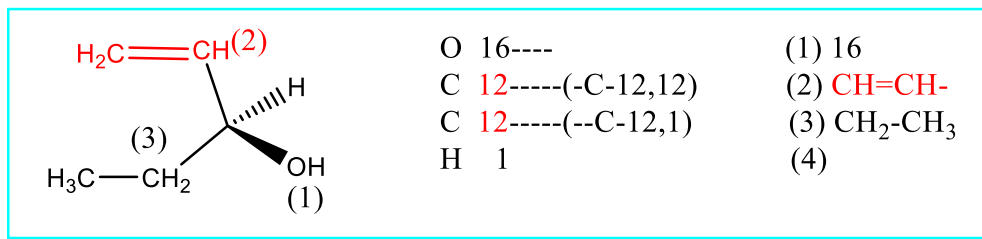
1-Grupların öncelik sırası atom numaralarına göre. Büyük atom numaralı elementler önceliklidir.

Cl (35.5) > O (16) > C (12) > H (1) gibi

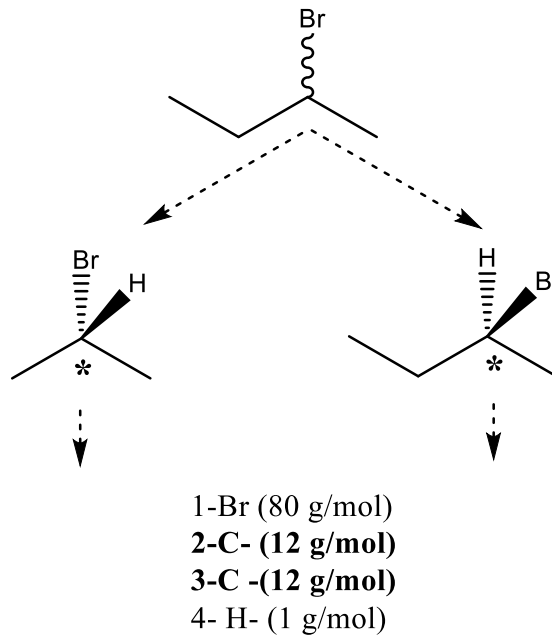
2- Eğer kural 1 ile buna karar verilemiyor ise yani; ilk bağlı atomlar aynı ise bu atomlara bağlı olan ikinci veya, üçüncü şeklinde devam eden atomlara bakılarak karar vermeye çalışılır.



3-Çiftli ya da üçlü bağlar aynı atomun iki veya üç defa bağlanmış olduğu kabul edilerek hesaplanır.

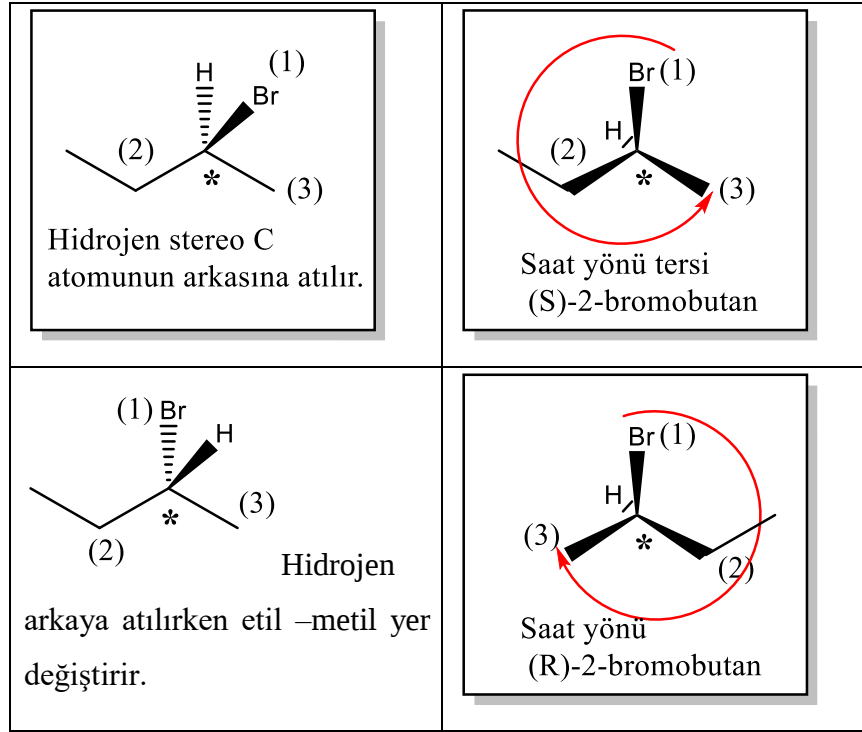


A/ 2-bromopropan için her iki konfigürasyonu da yazılıp adlandırınız.

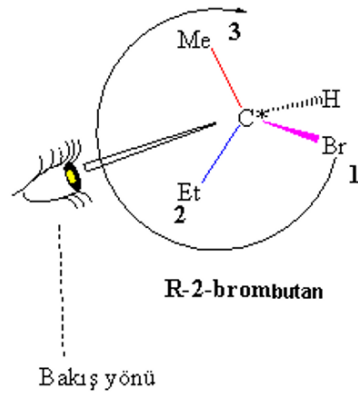


2-bromobutan molekülünde 2. C atomunadirek bağlı olan atomlara bakıldığında, en büyük ve en küçük atomlar belirli ikeni 2. Ve 3. Atomlar karbon olması nedeni ile karar verilemez. Bu durumda bu karbonlara bağlı bir sonraki atomlara bakılır.

Metil karbonunda 3H atomu bağlıdır ve etil grubunda ise 2H bir de C bağlı olduğundan etil 2. sırada kabul edilir.



Hidrojen atomunun düzlemin ön tarafında olması durumunda molekülün dönüşümüne dikkat ediniz.



Bazen üç boyutlu molekülleri iyi gözlem ve anlama için iki boyutta düşünmemize kolaylık sağlayan *Fischer projeksiyonuna* bir daha bakmamız gerekecektir.

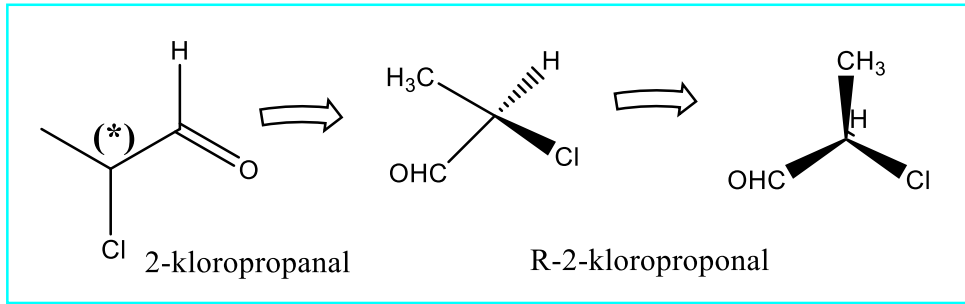
1.4 FİSCHER PROJeksiYONU (izdüşümü formülü)

Projeksiyonla moleküllerin gösterimi ilk defa alman kimyacı Emil Fischer tarafından glikoz moleküllerinin mutlak yapılarının gösterimi için önerilmiştir. Bu yöntem hala bazen karbohidratların ve tetrahedral karbon atomlarının gösteriminde kullanılan bir yöntemdir. Fischer projeksiyonu da çok basit olmasına rağmen özel bir itina istemektedir.

Projeksiyon temel kuralları şöylece sıralanabilir.

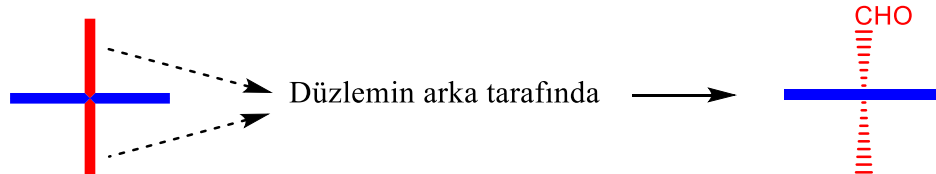
- 1-Molekül, uzun zinciri yukarıdan aşağıya doğru (dikey-vertical) gelecek şekilde çizilir.
- 2-Öncelik sırası bulunan grup molekülün en üst kısmına gelecek şekilde düşünülür.
- 3- Dikey-vertical-bağlar düzlemin arka tarafında, yatay-horizontal- bağlar ise düzlemin ön tarafında kabul edilerek çizilir

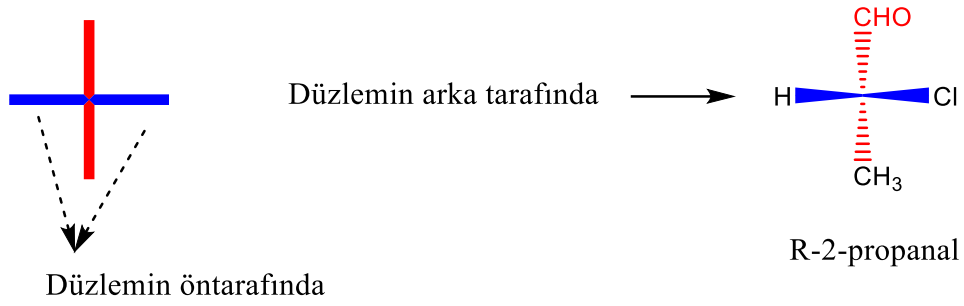
Örnek olarak (R)-2-kloropropanal molekülünün Fischer projeksiyonu ve ok-çizgi formunu inceleyelim.



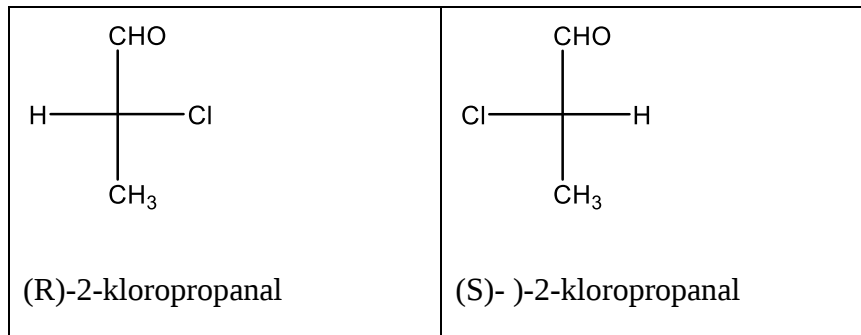
Bu molekülün Fisher izdüşüm formülünü yazmaya çalışalım.

Öncelikli grup en üstte -COH)



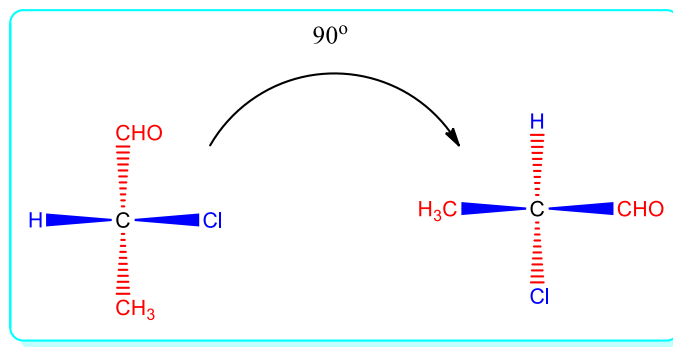


Bu durumda Fisher izdüşüm formülleri aşağıda verilmiştir.



Fischer projeksiyonunda en önemli olan ve sürekli hatırlanması gereken kural üçüncüsüdür, bazen diğer iki kurala dikkat edilmeksizin çizimler de yapılabilir. Bundan dolayı da bazen yanlış anlaşılabilir, ya da yanlış gösterimler olabilir.

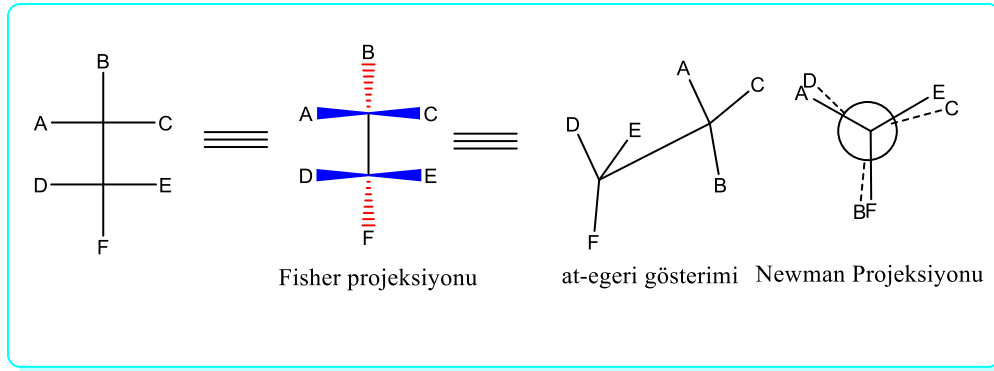
Eğer 2-kloropropanal'ın 90° döndürüldüğü duruma dikkatlice bakacak olursak burada hata yapılma ihtimali olan noktaları görürüz.



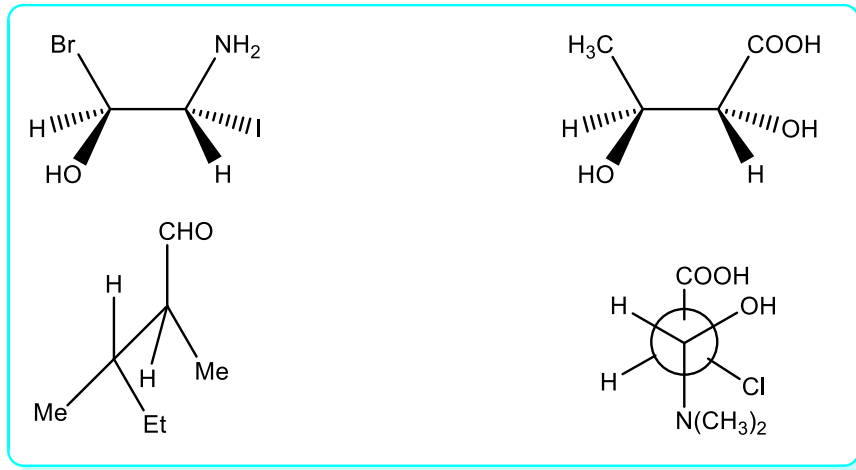
Fisher projeksiyonunda yatay ve dikey bağların yönleri belirtildiğinden molekül iki boyutlu olarak döndürülemez. Burada gösterilen moleküller aynı moleküller değil birbirlerinin enantiomeridir. (?)

S / (R)-2-kloropropanalın izdüşümünün 180° döndürülmesi aynı molekülümü yoksa başka bir yapıyı verir?

Fischer projeksiyonu birden fazla karbon atomu için çizildiğinde düşük enerjili konformasyona dikkat edilmediğini görürüz. Newman projeksiyonunun daha yüksek enerjili çakışık konformasyon yapısının gösterildiği de dikkatinizden kaçmayacaktır. Yatay bağlar düzlemden bize doğru bakıyorsa, Şekildeki A-D ile C-E ile ve B-F ile çakışık konumda olacaktır.



A / Aşağıdaki moleküllerin Fischer projeksiyon modellerini çiziniz.

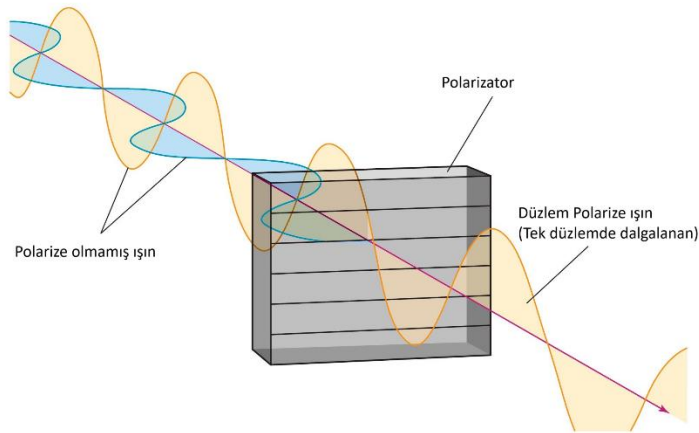


2. ORGANİK MOLEKÜLLERDE OPTİKÇE AKTİFLİK

Işık madde etkileşimi spektroskopi konusunun temelini oluşturmaktadır. Detaylı olarak öğrenilmesi gereken bir konudur. Burada sadece **düzlem polarize ışık** ve optikçe aktif maddeler ile etkileşimi anlatılacaktır. [Video](#)

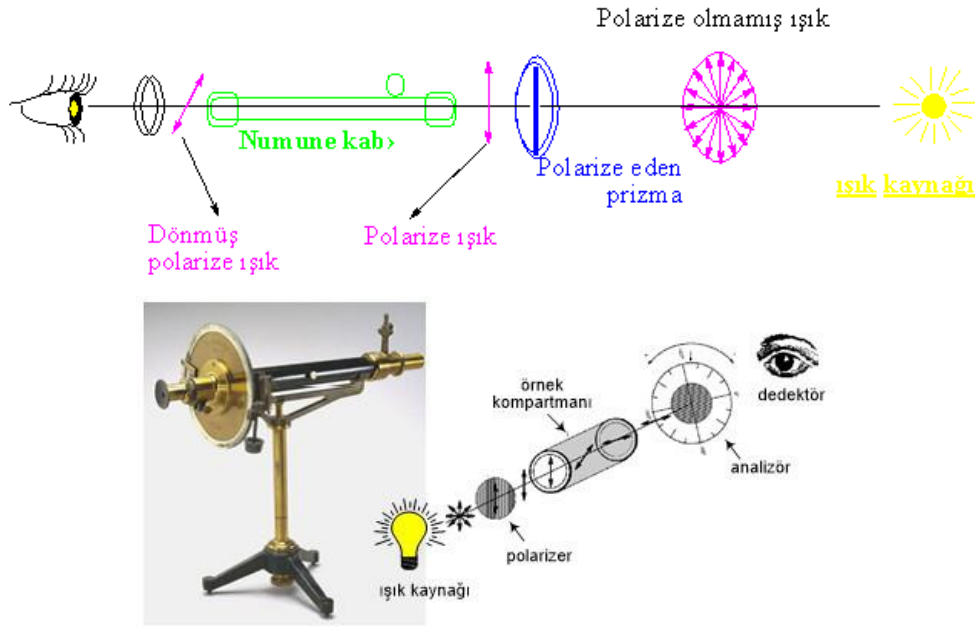
2.1 Polarize ışık ve Optikçe Aktiflik

Normal bir ışık uzayda her dalga boyunda ve her yöne doğru yayılır. Işık belli bazı maddelerden geçirilirse tek bir dalga boyunda ışın demeti olarak elde edilebilir. Işın demetinden sadece bir boyutta olanı tek düzleme toplanabilir. Bu tür bir ışığa **düzlem polarize ışık** ya da kısaca polarize ışık denir. Bu tür bir ışık kalsiyum karbonattan oluşan (Nicon prizma) ile elde edilebilmektedir. Yenilerde sentezlenen **polaroid** adlı malzeme de yaygın olarak kullanılmaktadır.



Video izle

Maddelerin ışıkla etkileşmelerini gösteren bir alet olan **polarimetre** polarize edilmiş bir ışığın bu madde içerisinden geçirilmesi ile değişimleri ölçen bir cihazdır. Basit bir şema ile polarimetreyi tanıtmaya çalışırsak;



2.2 Polarimetrede Numunenin Optik Aktivitesinin Ölçülmesi

Polarimetre, numune kabına yerleştirilen bir maddenin düzlem polarize ışığa karşı gösterdiği etkiyi ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Optik aktif maddeler ışığın yönünü belirli bir açıyla döndürebilir. Bu özellikten yola çıkarak bir numunenin optik aktivitesi hakkında bilgi edinilebilir.

Polarimetrede yapılan ölçümler sonucunda üç temel durumla karşılaşabiliriz:

1. Polarize Işığın Yönünü Döndürmemesi:

- Eğer bir madde polarize ışığın yönünü hiç döndürmüyorsa, bu maddenin optik olarak aktif olmadığını gösterir. Ancak bu durum meso bileşikler için de geçerli olabilir, çünkü meso bileşikler simetriye sahip oldukları için optikçe aktiftir ama net bir döndürme göstermezler.

2. Polarize Işığın Sağa Döndürmesi - *Dextrorotatory* (+):

- Eğer madde polarize ışığı saat yönünde, yani sağa döndürüyorsa, bu madde “dextrorotatory” olarak adlandırılır ve döndürme açısı pozitif bir değerle (+) ifade edilir.

3. Polarize Işığın Sola Döndürmesi - *Levorotatory* (-):

- Eğer madde polarize ışığı saat yönünün tersine, yani sola döndürüyorsa, bu madde “levorotatory” olarak adlandırılır ve döndürme açısı negatif bir değerle (-) ifade edilir.

2.2.1 Döndürme Yönünün Belirlenmesi

Polarimetre ölçümünde elde edilen değer in ışığın hangi yöne döndüğünü doğrudan anlamak her zaman mümkün değildir. Örneğin, ölçülen açı $+10^\circ$ ise bu açının gerçekten sağa doğru $+10^\circ$ mi yoksa sola doğru -350° mi olduğunu belirlemek zor olabilir. Bu belirsizlik, maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak çözülebilir.

- **Çözüm:** Konsantrasyon değiştirildiğinde döndürme açısında gözle görülür bir değişim meydana gelir. Konsantrasyonla doğru orantılı bir değişim gözlemleniyorsa, döndürme yönü ve açısı kesin olarak belirlenebilir.

2.2.2 Spesifik Döndürme Açısı (Özgül Döndürme Açısı)

Spesifik döndürme açısı, bir maddenin ışığın düzlemini belirli bir açıyla döndürme yeteneğini tanımlayan bir özelliktir. Optik aktif maddeler için karakteristik bir değer olup, her maddenin özgül döndürme açısı farklıdır. Bu değer, maddenin konsantrasyonuna ve çözeltinin geçtiği tüp uzunluğuna bağlı olarak belirlenir.

Spesifik Döndürme Açısı Nasıl Hesaplanır?

Spesifik döndürme açısı $[\alpha]$ formülü ile hesaplanır:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

Burada:

- $[\alpha]$: Spesifik döndürme açısıdır.
- α : Polarimetrede ölçülen döndürme açısıdır (derece olarak).
- l : Işığın geçtiği çözeltinin uzunluğu, yani tüp uzunluğu (dm olarak, yani desimetre).
- c : Çözeltinin konsantrasyonu (g/mL olarak).

Bu formülle, farklı uzunluklar veya konsantrasyonlar için yapılan ölçümlerde aynı maddeye ait döndürme açısını standart hale getirerek, farklı ölçümler arasında karşılaştırma yapılmasına olanak tanır.

Kimyasal Analizde Kullanımı: Bir çözeltinin veya bileşiğin saflığını veya konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır. Örneğin, şeker endüstrisinde şeker çözeltisinin saflığını ölçmek için spesifik döndürme açısı yaygın olarak kullanılır.

Optik İzomerlerin Ayırt Edilmesinde kullanımı: Kiral bileşiklerin enantiyomerlerini (ayna görüntüsü izomerleri) ayırt etmekte kullanılır. Dextrorotatory veya levorotatory olup olmadığını belirlemekte yardımcı olur.

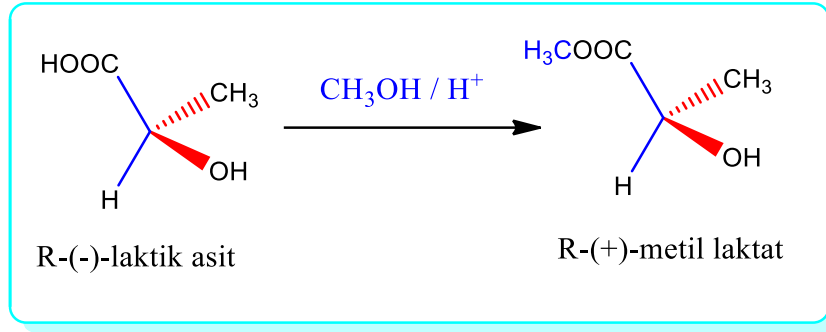
Bu nedenle, spesifik döndürme açısı optik aktif maddeler için ayırt edici bir özellik olup, özellikle kimya ve biyokimya alanlarında değerli bilgiler sunar.

Enantiomerler, farklı kirallik göstermelerine rağmen, erime-, kaynama noktaları, yoğunlukları ve birçok spektroskopik verileri itibarı ile aynı özellikleri gösterirler ve fiziksel metotlarla kolayca birbirlerinden ayırt edilemezler. *Enantiomerlerin biri polarize ışığı sağa çevirirken diğeri sola (birbirine zıt) çevirmekle beraber, çevirme açıları aynıdır.*

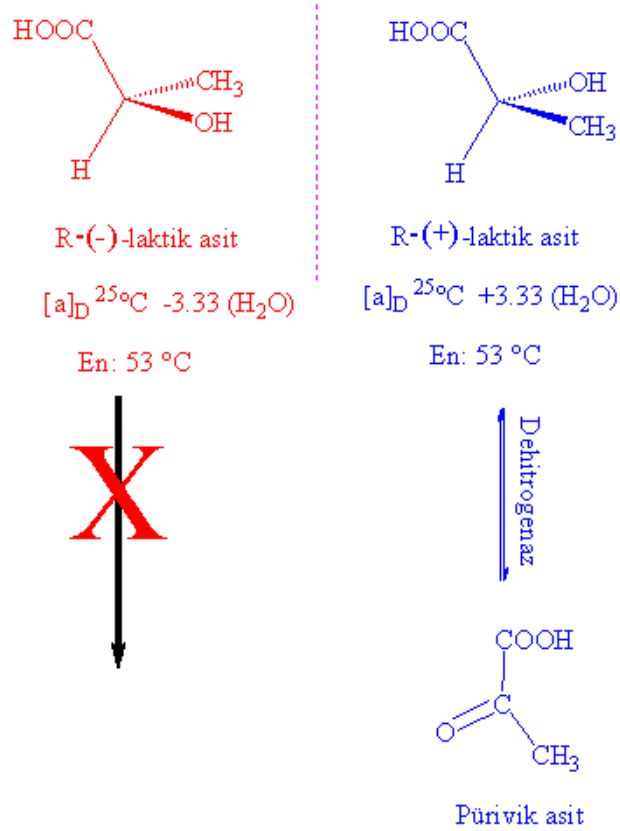
50: 50 % oranındaki bir enantiomerler karışımı optikçe aktiflik göstermez. Çünkü toplam çevirme açısı sıfır olur. (Rasemik karışım)

Konfigürasyonu belirleyen R, S gösterimleri ve polarize ışığı döndürme arasında herhangi bir ilişki yoktur. Yani R ya da S olan herhangi bir enantiomer polarize ışığı sağa ya da sola çeviriyor olabilir, bu durum ancak deneysel olarak bulunabilir.

Örnek olarak R-laktik asit ışığı sola çevirmekte (-), fakat bunun metil esteri hala R olmakla birlikte ışığı sola çevirmektedir.



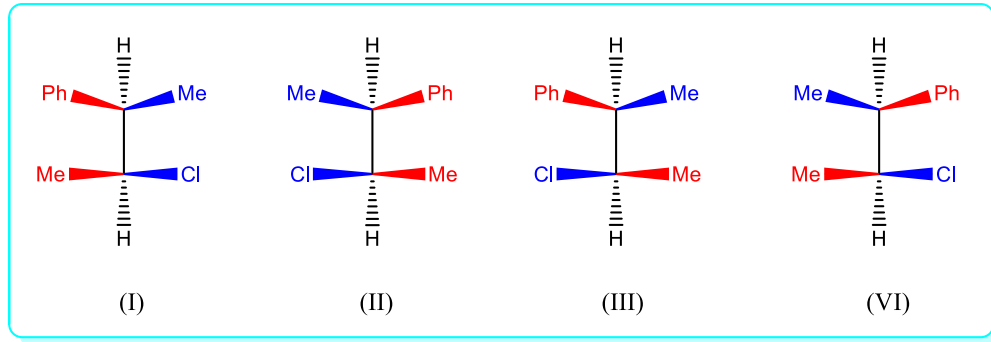
Enantiomerler kimyasal özellikleri benzemekle birlikte biyolojik özellikleri bakımından farklı özellikler gösterirler. Örnek olarak, enzimler (+) laktik asiti pürivik asite dönüştürürken, (-) laktik asiti dönüştürmezler.



Karbon atomunun SP^3 hibrit yapısından kaynaklanan özelliklerden biride, aynı molekülün birden fazla üç boyutlu formunun bulunduğu olduğundan daha önce bahsetmiştik. **Diastereomer** ve **enantiomer** kavramları enantiomerlerin öncelikle anlatılmasından dolayı bazen karışmaktadır. Oysa genel anlamda birden fazla uzaysal dizilime sahip olan bu moleküllerin her birine diğerinin **stereoizomerleri** ya da **diastereoisomeri** denir. Diastereomerleri bu şekilde kavradıktan sonra,

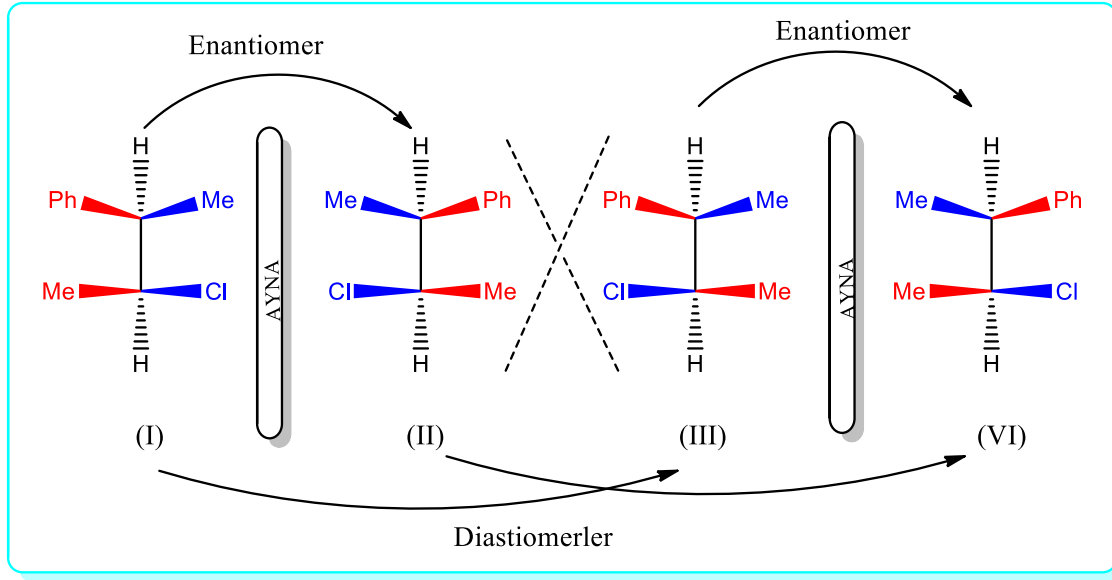
diastereomerlerin birbiri ile ayna görüntüsü ilişkisi olanlarına da özel olarak **enantiomer** dendiğini öğrenirsek bilgiler daha kalıcı olur.

Aşağıdaki 2S,3R-2-kloro-3-fenilbutan molekülünü dikkatlice inceleyip anladıktan sonra bir model olarak hatırd tutmaya çalışınız.



Yukarıdaki dört molekülde uzaysal dizilişleri itibarı ile farklı olmalarına rağmen atom ve bağ sayısı açısından ve kapalı formülü açısından aynıdır. Bunlar birbirlerinin diastereomerleridir, fakat bu maddeler içerisinde birbirlerinin ayna görüntüsü olanları vardır. (özel olarak **enantiomer** diye adlandırılanlar).

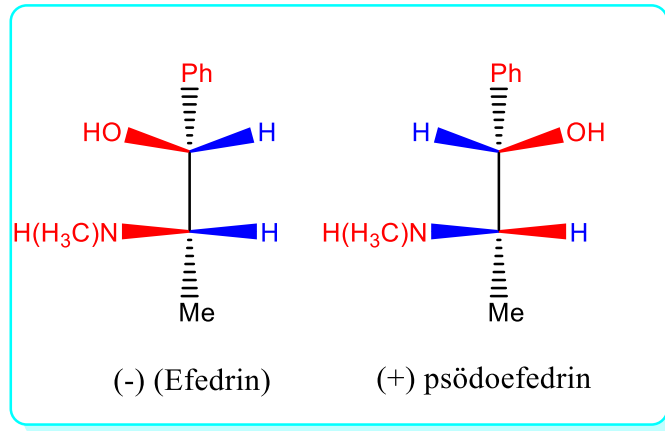
Şimdi bu moleküllerden hangilerine **diastereomer**, hangilerine **enantiomer** diyeceğimizi ayırt etmeye çalışalım. Eğer (I) nolu molekülü ele alır ve diğerleri ile karşılaştırsak bunlardan (II) numaralı molekülün (I) numaralı molekülle ayna görüntüsü ilişkisi bulunduğunu ve diğerleri ise bunlardan herhangi biri ile ayna görüntüsü ilişkisi içerisinde bulunmadığını görürüz.



Buradan da anlaşılır ki (I) ve (II) birbirlerinin enantiomeridir, (III) ve (IV) ise (I)'in diastereoisomerleridir. Diastereoisomerlere kısaca **diastimer** de denir.

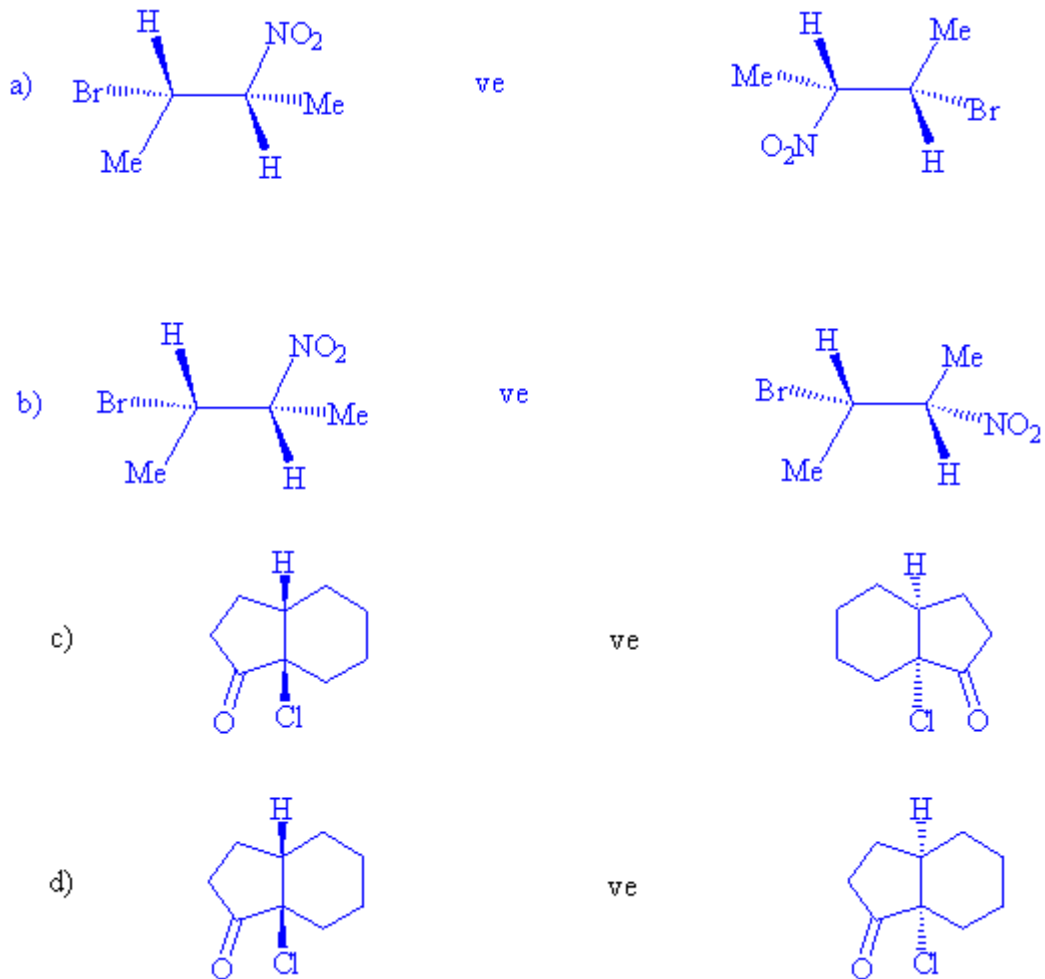
Fiziksel ve kimyasal açıdan enantionerler birbirlerine benzerken, diastereomerler büyük farklılıklar gösterebilirler. Bunlar farklı erime noktalarına, kaynama noktalarına ve fiziksel sabitlere sahip olurlar. Reaksiyon esnasında hızları farklı olabilir ve farklı ürünler verebilirler. Bu farklılardan yararlanılarak bazen enantiomerlerin birbirinden ayrılması sağlanır.

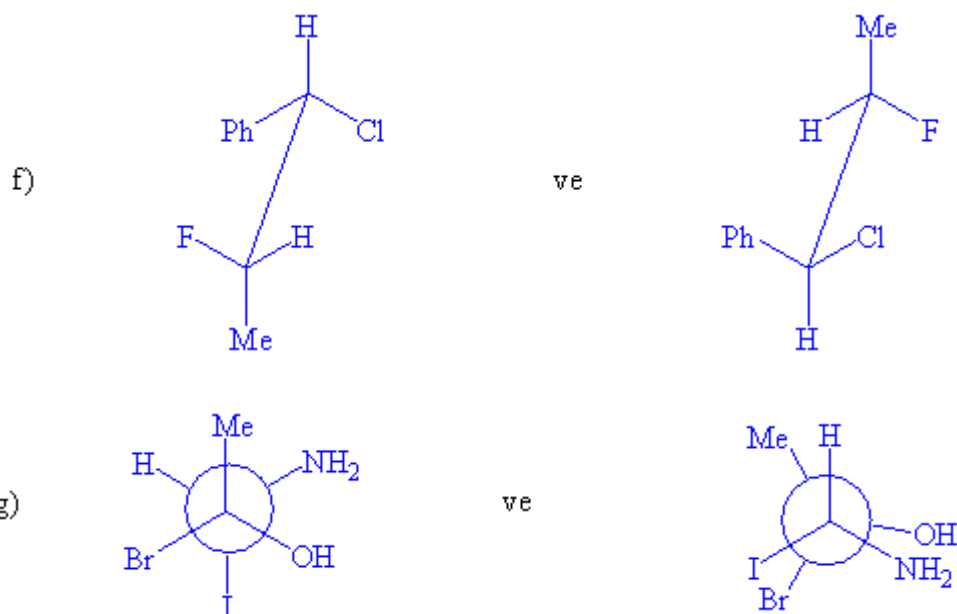
2-fenilamino-1-propanol tabiatta farklı diastereomerleri şeklinde bulunan bir maddedir. Tabiatta 1S,2R ve 1S,2S diastereomerlerinin her ikisi de bulunur. Bu iki bileşik farklı erime noktalarına ve fiziksel özelliklere sahiptirler ve her ikisi de tıbbi malzeme olarak kullanılırlar, biyolojik aktivite açısından benzerliklerde vardır. 1S,2R izomeri (ilk defa *genus efedra* isimli bir Asya bitkisinden) izole edilmiş) (-)-efedrin olarak adlandırılır ve bronşit (astım) ilacı olarak kullanılmış sonraları, kalp rahatsızlığı tümör oluşturma, ağızda kuruma gibi yan etkileri olduğundan kullanımdan çekilmiştir.



1S,2S- izomeri (+)-psodoefedrin ise kan basıncını düşürücü ilaç olarak kullanılmaktadır.

S / Aşağıdaki her bir molekül çiftinin enantiomer ya da diastereomerlik durumlarını irdeleyiniz. (σ -bağları etrafında serbest dönme olabildiğini hatırla tutunuz)

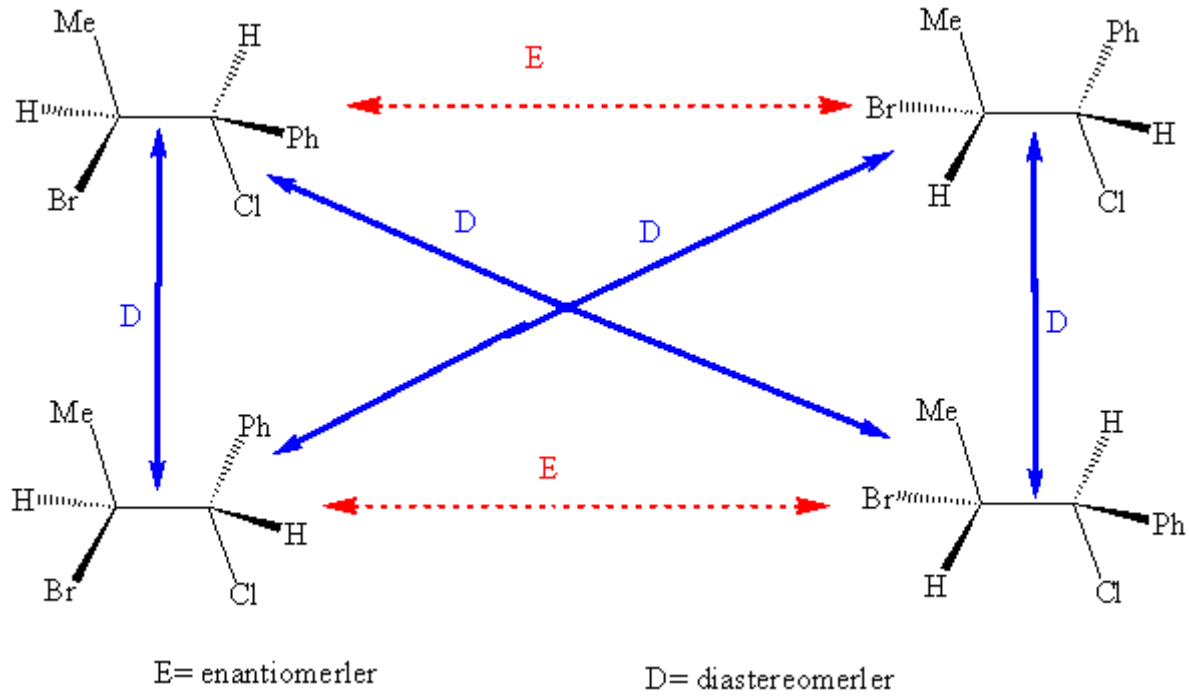




2-kloro-3-fenilbutan molekülünde iki tane asimetric karbon atomu ve dört tane stereoizomer vardır. Bu dört yapıdan birisini mutlak yapı olarak tayin ve tespit etmek mümkündür. Bunun için 2 ve 3 numaralı karbon atomlarının mutlak konfigürasyonlarını bilmemiz gerekmektedir ki bunlar (I) 2S,3R; (II) 2R,3S; (III) 2R,3R; (IV) 2S,3S dir.

Her iki asimetric karbon atomu (stereojenik merkez) içeren molekülün dört tane stereoizomeri olduğu da doğrudur.

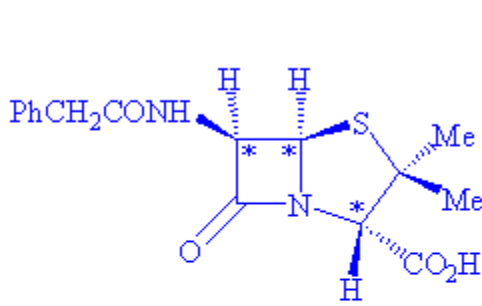
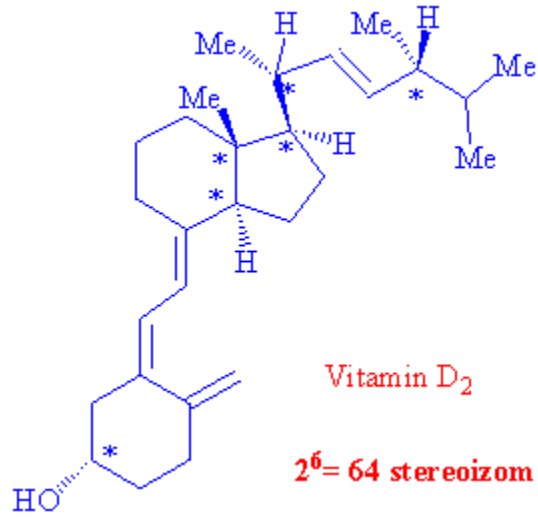
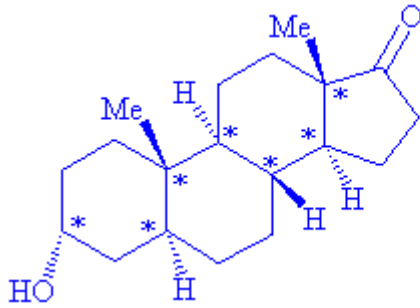
A / 2-bromo-1-kloro-1-fenilpropanın stereoizomerlerini, enantiomerlerini ve diasteromerlerini gösteriniz.



İkiden fazla stereojenik merkez bulunduran yapılar.

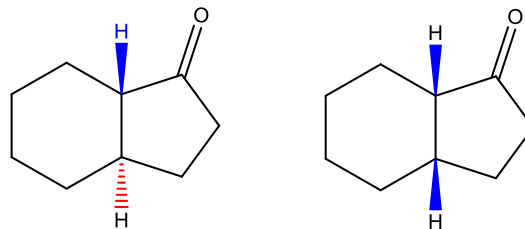
İkiden fazla asimetrik karbon içeren moleküller tabii ki dört den de fazla stereoizomer içerirler. Aslında stereoizomerlerin hesabı için basit bir formülde vardır.

Üç tane stereojenik merkezi bulunan bir molekülü ele alalım. Her bir stereojenik merkez S veya R olarak sıralanabildiğine göre, bu üç merkez sırası ile, R,R,R ; R,R,S ; R,S,R ; S,R,R ; S,S,R ; S,R,S ; R,S,S ; ve S,S,S olarak sıralanır ve 8 tanedir. Dikkat edilirse bu 2^3 şeklinde yazılabilir. Daha önce incelediğimiz, iki asimetrik karbon atomu içeren molekülde de 4 stereoizomer vardı yani 2^2 şeklinde yazılabiliyordu. **Buradan da genel olarak n tane asimetrik karbonu bulunan bir yapı için 2^n tane stereoizomer yazabiliriz demektir.** Bilinen bazı örnekler üzerinde stereoizomerler sayılarını bulmaya çalışalım. Örnek olarak tane asimetrik karbon atomu bulunduran, Penisilin G, altı asimetrik karbonlu vitamin D2 ve yedi asimetrik karbonlu androsteronu ele alalım.

**Penisilin G** **$2^3=8$ stereo izomeri vardır****Vitamin D₂** **$2^6=64$ stereoizomer****Androsteron $2^7=128$
stereoizomer**

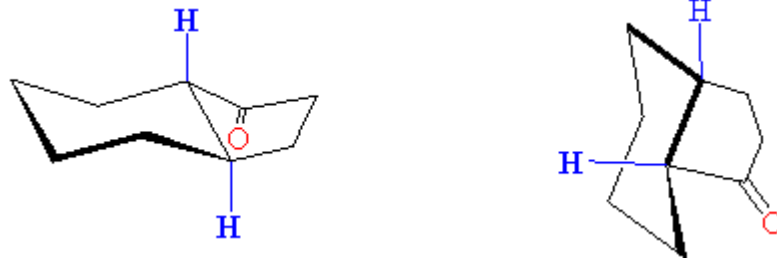
Androsteron 128 çeşit uzaysal dizilişe sahip olabilen bir moleküldür ve total sentezi için tüm olasılıklar düşünüldüğünde, stereokimyasal reaksiyonların tabiatta oldukça kolay olmasına rağmen, laboratuarda ne kadar zor olduğunu anlamak çok da zor olmasa gerek. *Yukarıdaki örneklerden de anlaşıldığı üzere organik kimyada bazı molekülleri iyi anlamaya karbon atomu ve hibrit yapılarını ve fonksiyonel grupları tanımak da kâfi gelmemektedir.* Molekülün üç boyutlu yapısının tam olarak anlaşılması ve anlatılması gerekmektedir.

Şimdi iki asimetrik karbonu bulunan basit bir molekülde uzaysal dizilimi anlamaya çalışalım.



Şimdi bu iki molekülün, stereokimyasal açıdan nasıl gözüktüklerine bir bakalım.

molekül a'nın *trans*-, molekül b'nin ise *cis*- bağlı olduğu açıkça gözükmemektedir. Molekül -a- her iki bağda ekvatoriyal -b-nin ise bağlantıları bir aksiyal bir ekvatoriyaldir.

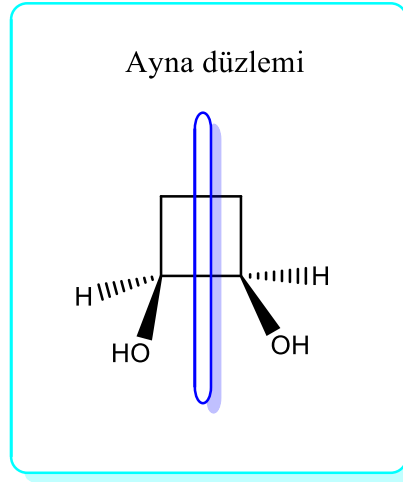


Trans ve *cis* bağlantılı bu moleküllerdeki büyük değişimi daha rahat anlamamanın belki de en iyi yolu en azından basit iki boyutlu molekülleri üç boyutlu olarak tasavvur edebilecek duruma gelinceye kadar, kimyasal modellerle üç boyutlu modellemeler yaparak çalışmaktır.

2.3 Meso yapılar

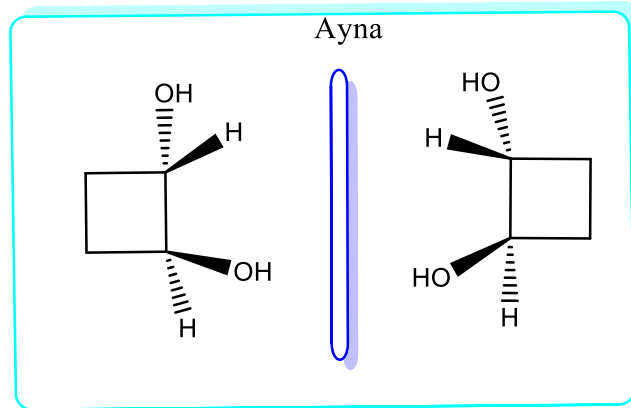
Bir yapının hem asimetric karbon atomuna sahip olması hem de chiral (kiral) olmaması mümkündür. Bu durum aynı substituentlere farklı simetri düzlemlerine sahip olan moleküllerde geçerlidir. Molekülde birden çok asimetric karbon atomu bulunmasına rağmen optikçe aktif değildir. Genelde aynı substituentlerin gösterdiği bir simetri düzlemi vardır ve bu tür moleküllere **meso** formu denir.

Meso yapı bir molekül olarak, *cis*-siklobutan-1,2-diol örnek verilebilir. *Cis*-siklobutan-1,2-diol iki asimetric karbon atomu içerir. Asimetric karbon atomlarına bağlı substituentler de birbirlerinin aynıdır.



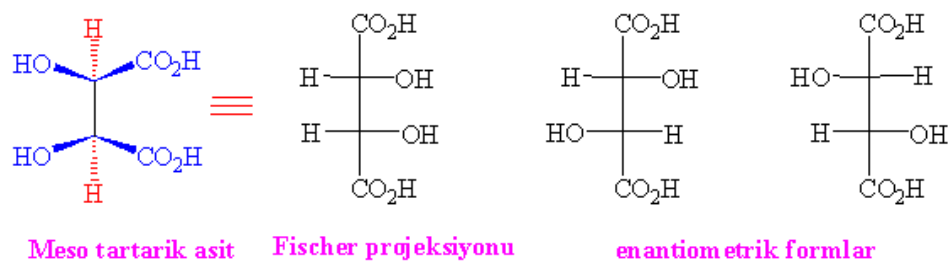
Molekülde ayna düzlemi bulunduğuna göre chiral değildir.

Trans-1,2-dihidroksisiklopropan da iki asimetric karbon atomu ve aynı substituentler olmasına rağmen molekülde ayna düzlemi yoktur yani molekül chiraldır. İki enantiomerik yapısı vardır.

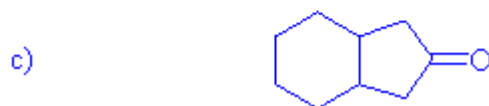


S / 1,2-dihidroksisiklobutan molekülünün stereoizomerlerini, enantiomer, diastereomerlerini ırdeleyiniz.

cis-siklobutan molekülü basit yapılı bir molekül olmasından dolayı meso formunun hatırda tutulması için iyi bir model olabilir. Meso tartarik asitte çok ca örnek olarak ele alınır. Tartarik asitte meso yapısı bulunmasından dolayı sadece üç stereoizomere sahiptir. Molekülün ayna düzlemini ve izomerlerini rahat gözlemlemek için Fischer projeksiyonu kullanışlıdır.



S / Aşağıdaki moleküller için *meso* formlarını ve ayna düzlemlerini gösteriniz.



Stereokimyada bilinmesi gereken kavramlar,

1. *Konformerler,*
2. *Konfigurasyon*
3. *İzomer,*
4. *Ayna Görüntüsü*
5. *Kiral, (R, S, D, L -, +)*
6. *Akiral,*
7. *Enantiomer,*
8. *diastereomer.*