

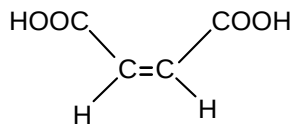
STEREOİZOMERİ İLE İLGİLİ NOMENKLATÜR

Kimyasal maddelerin, stereoizomeri yönünden tanımlanmasında yararlanılan işaret, harf, önek vb. simgelerin, sistematik isimlerde yer alış biçimleri ve bunların yazılmasındaki öncelikler, daha önce, *Sistematik İsimler* konusunda verilmişti (Bkz: s.27). Bu bölümde, konuyla ilgili nomenklatür, ayrı ayrı ve örneklerle açıklanacaktır.

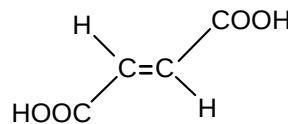
Geometrik-uzaysal (spatial) izomeri

cis / trans ¹ İzomerisi

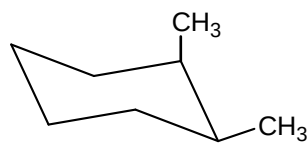
İkili bağla birbirine bağlanmış iki karbon üzerindeki iki grubun birbirlerine göre konumları, bu bağı dik olarak kesen düzlemin aynı tarafında olmaları halinde **cis** (Lat. *cis* =burada, ..in berisinde), farklı taraflarında olmaları halinde ise **trans** (Lat.)tır. Bu stereoizomeri tipine, klasik terminolojide *cis- /trans-* izomerisi adı verilir. Esnek olmayan (*rigide*) siklik yapılarda, komşu iki karbon üzerindeki iki grubun birbirlerine göre konumları da, halkadan veya halkanın söz konusu karbonları içeren kısmından geçirilen düzlemin aynı veya farklı taraflarında olmalarına göre, **cis** ve **trans** önekleri ile gösterilir. Bu önekler ismin en başında, italik harflerle yazılır; isimden “-” işareti ile ayrılır. Bu izomeri ifade yöntemi, karmaşık moleküllerde yeterli değildir.



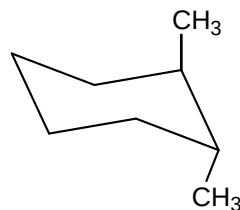
cis -Butendioik asit



trans -Butendioik asit



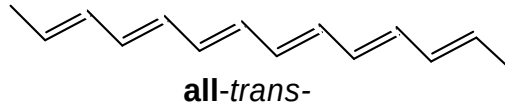
cis -1,2-Dimetilsikloheksan



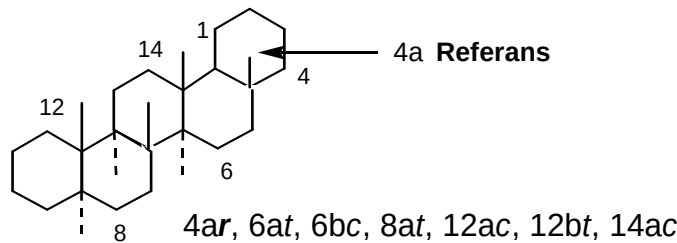
trans -1,2-Dimetilsikloheksan

¹ *cis* Sözcüğü, dilimizde de yaygın olarak batı dillerindeki yazılışı ile kullanıldığı için, imla bakımından Türkçe'leştirilmemiştir.

cis / *trans* ifadeleri, bir bağın iki ucundaki grupların konumlanmalarının gösterilmesinden başka, karotenler de olduğu gibi, birbirini takip eden -konjüge-çifte bağlar içeren sistemlerdeki konumlanmaları göstermek amacı ile de kullanılmaktadır; konumlanmaların tamamının *cis* ya da *trans* olması halinde, önekle birlikte, “*hepsi-tamamı*” anlamına, İngilizce “*all*” sözcüğü kullanılır.



Triterpenler ve benzeri polisiklik bileşiklerde, süstitüentlerin birbirlerine göre konumlanmalarının gösterilmesinde de *cis* / *trans* örnekleri kullanılır. Bu amaçla, süstitüentlerden bir tanesi karşılaştırma süstitüenti (referans) olarak seçilip, “*r*” harfi ile gösterilir, diğerlerinin bu süstitüente göre konumları (*cis* ya da *trans* oluşları) yazılır.

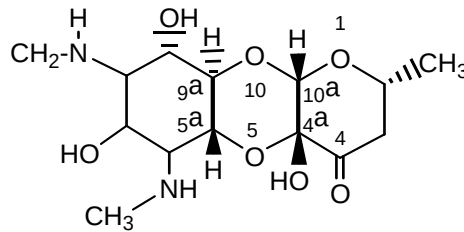


Yukarıdaki örnekte görüldüğü gibi, gerektiği takdirde *cis* / *trans* örnekleri yerine, sadece “*c*” ve “*t*” harfleri yazılabilir.

Cis / *trans* Öneklerinin başka bir kullanılış yeri, bazı polisiklik bileşiklerde, halkaların birleşme biçimlerinin gösterilmesidir (Bkz: *Steroidler*).

cis / *cisoid* / *trans* / *transoid* Önekleri

İki taneden (bir çiftten) fazla doymuş köprü başı içeren, polisiklik bileşiklerde, çift oluşturan köprü başlarının, birbirine göre konumlanmalarını göstermek amacı ile, *cis* / *trans* örnekleri kullanılır; bir köprü başının, diğer köprü başının en yakın köprü başına göre konumlanması ise, IUPAC nomenklatürüne göre, ***cisoid*** ve ***transoid*** örnekleri ile gösterilir; örneklerden sonra, kastedilen konumların numaraları yazılır. Bu örneklerle de, *cis* / *trans* örnekleri ile tanımlanan durumdaki gibi, iki grubun aynı ya da farklı yönde konumlanmaları gösterilmektedir; fakat, karşılaştırma yapılan atomlar, farklı köprülerin başlarıdır ve birbirine komşu olabilecekleri gibi, uzak konumlarda da bulunabilirler.

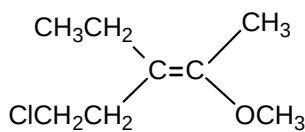


Dekahidro-4aβ,7β,9α-trihidroksi-2α-metil-6β,8β-bis(metilamino)-*cis*-4a-**cisoid**-4a,5a-*trans*,5a-4H-pirano[2,3-b][1,4]benzodioksin-4-on

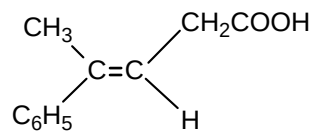
Yukarıdaki örnek, trisiklik yapıda bir bileşik olup, ana yapı **piranobenzodioksindir**. Molekülde iki çift köprü başı bulunmaktadır; bunlar 4a-10a ve 5a-9a konumlu atomlardır. İsimde **cis- 4a** ifadesi ile 4a daki **hidroksil** grubu ve 10a daki **hidrojenin** konumlanmalarının, birbirine göre **cis** olduğu, **trans- 5a** ifadesi ile de 5a daki **hidrojen** ve 9a daki **hidrojenin** - birbirine göre-**trans** konumlandığı belirtilmektedir. İsmi **cisoid-4a,5a** kısmı ise, 4a köprü başının, diğer köprünün bu konuma yakın olan köprü başı atomu 5a (yakın olmayan köprü başı 9a) ile olan konumlanma ilişkisini göstermektedir; 4a daki **hidroksil**, 5a daki **hidrojenle cis** konumlanmış, özel terimle **cisoidtir**.

Z / E İzomerisi

Cis / trans izomeri ve terminolojisinin geliştirilip, genişletilmiş bir şekli olup, ikili bağ içeren sistemlerde, bu bağın çevresinde bulunan grupların konumlanmalarının belirtilmesinde uygulanır. Burada cis/trans izomerisinden farklı olarak, ikili bağı yapan atomlara bağlı **büyük-öncelikli grupların konumları** karşılaştırılır; bunlar düzlemin aynı tarafında iseler **Z** (Alm. *zusammen* = beraber), farklı tarafında iseler **E** (Alm. *entgegen* = karşıt) harfleri ile gösterilir. Konumlanmaları belirleyebilmek için, önce ikili bağın iki ucundaki karbonlara bağlı gruplar, kendi aralarında büyüklük-öncelik bakımından karşılaştırılır. Karşılaştırmalarda önce grupların birinci atomları, bunlar eşit oldukları takdirde ikinci ve daha sonra üçüncü atomları karşılaştırılır Karmaşık moleküllerde bu karşılaştırmalar, *R / S* Harfleri konusunda bahsedilecek olan *CIP* prensiplerine göre yapılır (Bkz: s.171).



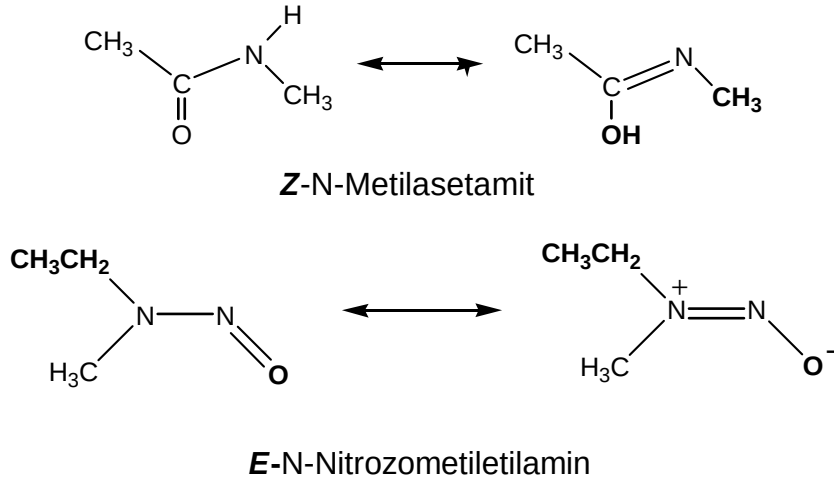
Z-2-Metoksi-3-etil-5-kloro-2-penten



E -4-Fenil-3-pentenoik asit

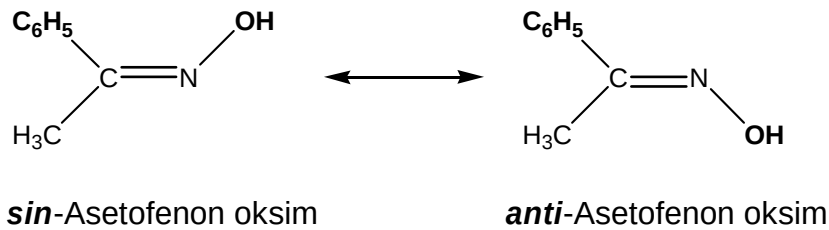
Genellikle **Z** formu *cis*, **E** formu ise *trans* şekilleri ile aynı olabilir; fakat böyle bir zorunluluk yoktur. **Z** ve **E** harfleri de italik olarak ismin en başında, isimden “-” işareti ile ayrılmış olarak yazılır.

Z/E izomeri gösterme şekli, sadece karbon-karbon ikili bağı içeren yapılar için değil, karbon-azot ikili bağı içeren yapılardaki ve *tautomeri* (keto-enol tautomerisi) nedeni ile kısmen ikili bağ karakteri taşıyan *amit*, *N-nitrozoamin* vb. yapılardaki konumlanmaların belirtilmesinde de uygulanabilir.

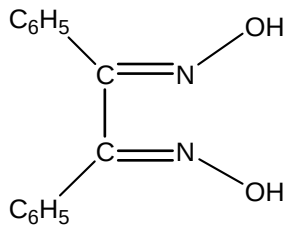
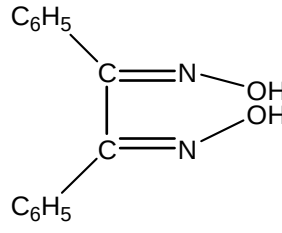
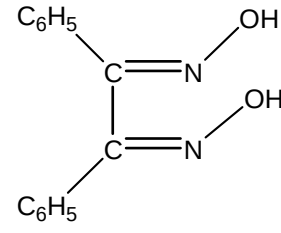


sin / anti izomerisi

Karbon-azot ve azot-azot ikili bağı içeren yapılarda, bağın iki tarafındaki atomlar üzerinde bulunan grupların, birbirlerine göre konumlanmalarının gösterilmesi amacı ile, gruplar aynı tarafta ise ***sin*** (***syn***, Yun. *sun*=ile) farklı taraflarda ise ***anti*** (Yun. *anti*=karşı, karşıt) örnekleri kullanılır. Bu örnekler *cis* ve *trans* örneklerinin karşılığıdır. Bunlar da ismin başında, italik olarak yazılır ve isimden “-” işareti ile ayrılırlar.



Birbirini takip eden birden fazla ikili bağlı grup bulunması halinde, bunlardaki konumlanma biçimleri aynı olduğu takdirde (yani iki grupta da *sin* veya *anti*), konum öneki *sin* veya *anti* tekrarlanmayıp sadece bir defa kullanılır. İki gruptaki konumlanmalar farklı olduğu takdirde ise *sin* veya *anti* yerine ***amfi*** (***amphi***, Yun. *amphi*= her iki tarafta) öneki kullanılır.

*anti-**sin-**amfi-*

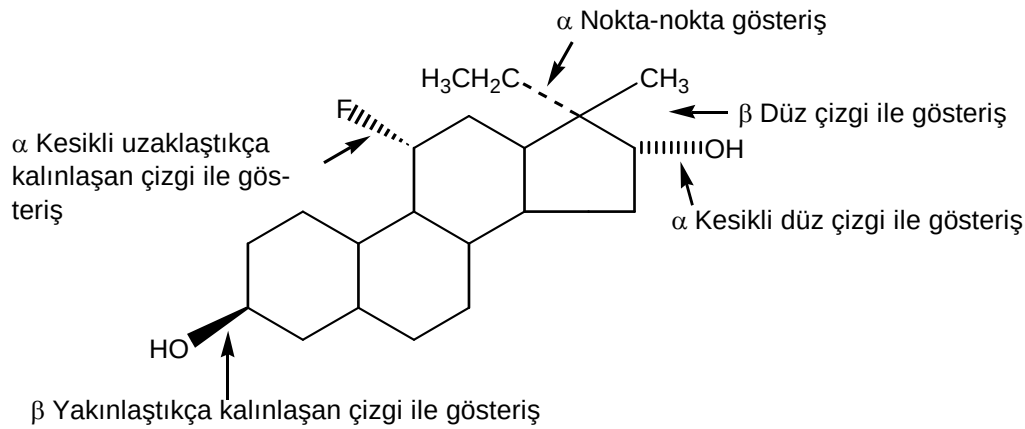
Benzil dioksım

sin/anti terminolojisi günümüzde terkedilmiştir; yerine *Z/E* nomenklatürü kullanılmaktadır.

Konfigürasyonel izomeri

α / β Harfleri

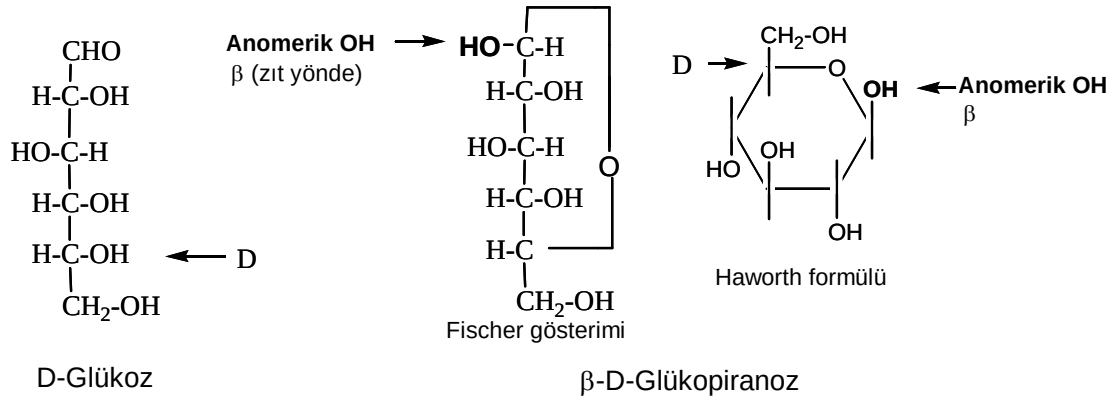
Bazı yapılarda, moleküldeki grupların konumlanmaları, molekülün bulunduğu düzleme (formülün yazıldığı düzleme) göre belirlenir; konumlanma, düzlemin altında ise α , düzlemin üzerinde veya üstünde ise β harfi ile gösterilir. Formül yazılışında α konumlanmış gruba ait bağ **kesikli düz** ya da **nokta nokta** veya **uzaklaştıkça kalınlaşan**, β konumlanmış gruba ait bağ ise **normal düz** veya **yakınlaştıkça kalınlaşan** çizgilerle gösterilir. α ve β harfleri ile, konumları gösteren rakamlar arasına herhangi bir işaret konulmaz ve boşluk bırakılmaz.



3β,16α-Dihidroksi-11α-fluoro-17β-metil-17α-etilestran

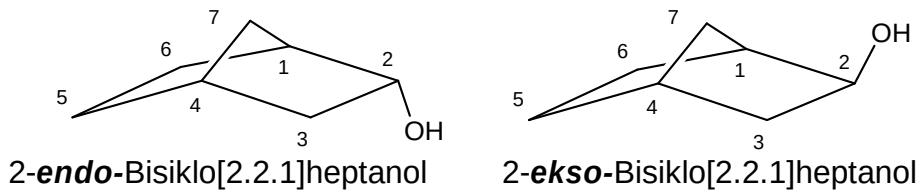
α/β konumlanma ve dolayısı ile izomer gösterme şekli, *karbonhidrat* - *larda*, asetal formlarındaki *anomerik* (asetal bağı sonucu oluşan) hidroksil

grubunun konumlanması için de kullanılır; bu hidroksil molekülün **L/D** konfigürasyonunu belirleyen -en büyük numaralı, en alttaki asimetrik karbona bağlı- hidroksil grubu ile aynı yönde ise α , aksi yönde ise β harfi ile gösterilir.



endo / ekso İzomerisi

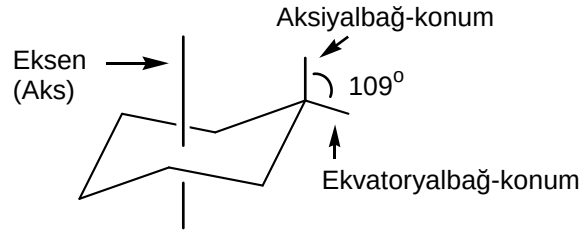
Köprülü bileşiklerde, köprü başlarında bulunmayan herhangi bir sübstüentün konumlanmasını belirtmek için kullanılan örneklerdir. Grup küçük numaralı köprü atomlarına doğru konumlandığı takdirde **endo** (Yun. *endon*=içeride), büyük numaralı köprü atomlarına doğru konumlandığı takdirde ise **ekso** (**exo**, Lat.,Yun. *ex*=dışarıda) öneki kullanılır. Bu örnekler, söz konusu konumu belirten rakamlarla birlikte, ismin başında veya içinde, isimden “-” işareti ile ayrılmış olarak yazılır.



a / e Harfleri

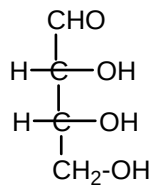
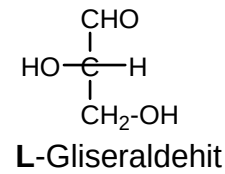
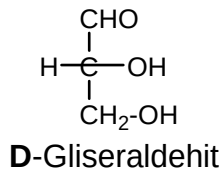
Sikloheksan, *piperidin* vb. halkalarda, konfigürasyonal formüller göz önüne alındığında, molekülden geçirilen simetri eksenine paralel, başka bir tanımlama ile molekülden geçirilen düzleme dik konumlar **aksiyal**, bu

konumlarla 109 açı yapan, diğer bir deyişle molekülden geçirilen düzlem içinde veya bu düzleme paralel konumlar **ekvatoryal** olarak isimlendirilirler; bunlar **a** ve **e** harfi ile gösterilir.

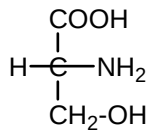


L/D Harfleri

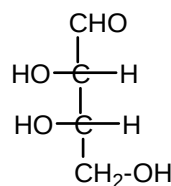
Orijinal olarak karbonhidratlardaki konfigürasyonu göstermek amacı ile ortaya konmuş bir izomeri gösterme şekli olmakla birlikte, amino asitler vb. başka gruplar için de kullanılır. Bu harfler, *glükoz* ve *levüloz* (*fruktoz*) isimlerinin baş harfleridir. Fakat uygulamada *gliseraldehit* enantiomerlerinde, asimetric karbon üzerindeki konumlanma biçimleri model olarak alınmıştır; hidroksil grubunun **d** (polarize ışığı sağa çeviren) enantiomerdeki konumu **D**, **L** enantiomerdeki konumu **L** olarak simgelenmiştir. *Fischer* formülünde (Bkz: *Karbonhidratlar*) D konumlu hidroksil formülün sağ kısmında, L konumlu hidroksil ise sol kısmında yer alır. Diğer bileşiklerdeki konfigürasyonlar, *gliseraldehit* molekülü ile karşılaştırılarak belirlenir. Moleküle birden fazla asimetric merkez bulunması halinde, sadece en altta yazılı -en büyük numara verilmiş- asimetric karbonun konfigürasyonu karşılaştırılır.



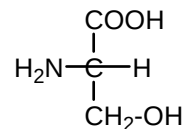
D-Eritroz



D-Serin



L-Eritroz



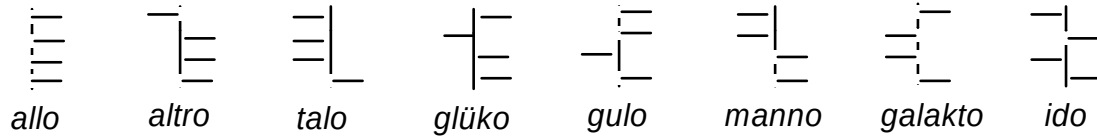
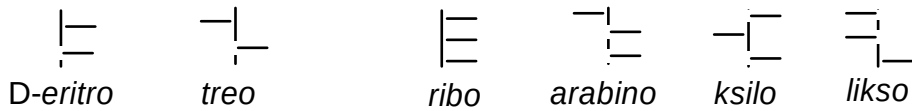
L-Serin

Aminoasitlerde L izomerleri için harf yazarak konfigürasyon gösterilebilir; isimde L veya D harfleri bulunmadığı zaman, bileşiğin doğal izomer olan L formunda bulunduğu anlaşılır.

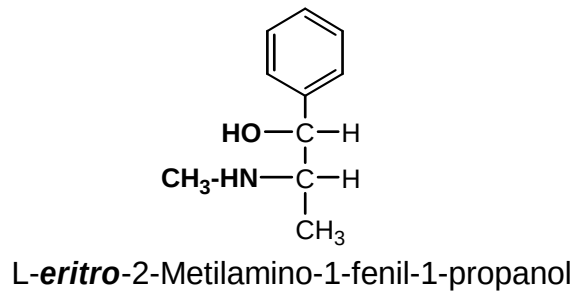
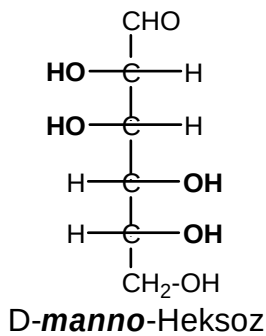
Konfigürasyon belirtmek için kullanılan L ve D harfleri ile optik çevirme yönünü göstermek amacı ile kullanılan d ve l harflerini, anlam bakımından özdeşleştirmemek gerekir; D konfigürasyona sahip bileşiklerin optikçe d-, L konfigürasyona sahip bileşiklerin l- izomer olmaları gerekmez.

eritro /treo vb. Önekler

Karbonhidratlarda, asimetric karbonlara bağlı hidroksil gruplarının, birbirlerine göre konumlarını göstermek amacı ile, karbonhidratlara verilmiş isimlerden türetilmiş **eritro**, **treo** vb. aşağıda gösterilen önekler kullanılır; eritro (*erythro*) *eritroz* (*erythrose*, Yun. *erythros*=kırmızı, *erythrina*=kırmızı alg), ksilo (*xylo*) *ksiloz* (*xylose*, Yun. *xylon*=odun) isimlerinden alınmıştır. Bu öneklerin başlıca uygulanış alanları, karbonhidratların isimlendirilmeleri olmakla birlikte, diğer yapılarda ve hidroksilden başka grupların da konumlanmalarını göstermek amacı ile uygulanabilirler.



Bütün formüllerde D-izomerleri gösterilmiştir.

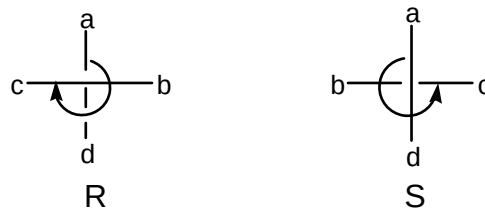


R / S Harfleri

Molekülün asimetrik merkezlerindeki *absolü konfigürasyon* u göstermek için kullanılan harflerdir. Asimetrik merkezde bulunan en büyük-öncelikli gruptan, en küçük-önceliksiz gruba gidiş yönü, saat ibresi dönüş yönü ile aynı ise bu konumdaki konfigürasyon **R** (Lat. *rectus* = sağ), saat ibre dönüş yönünün aksi ise konfigürasyon **S** (Lat. *sinister* =sol) dur. Bu harfler ismin başında, konum numarası ile birlikte, parantez içinde gösterilir; *R* ve *S* harfleri italik, rakamlar normal yazılır..

Bu şekilde konfigürasyon belirtilmesine, sistemi geliştiren araştırmacılar *Cahn, Ingold ve Prelog* 'un isimlerinin baş harfleri alınarak **CIP** sistemi adı verilmiştir². *CIP* sisteminde, grupların öncelikleri, asimetrik merkeze bağlanma atomlarının büyüklüğüne-önceliğine göre belirlenir; atom numarası büyük olan atom önceliklidir. Grupların bağlanma atomları aynı olduğu takdirde ikinci atomlar, onlar da aynı olduğu takdirde üçüncü atomlar karşılaştırılır. κ ili bağla bağlanmış bir atom, tek bağla bağlanmış aynı cinsten iki atom, üçlü bağla bağlanmış atom ise tek bağla bağlanmış aynı cinsten üç atom gibi düşünülür. Atomların karşılaştırılmasında atom numarasından başka, oksidasyon durumu-valans, organik alifatik grupların karşılaştırılmasında ise dallanma vb.hususlar göz önüne alınır. Tablo-23 de grupların *CIP* sistemindeki öncelikleri gösterilmiştir (Tabloda yukarıda yer alanlar önceliklidir).

Grupların öncelik sırası belirlendikten sonra, bunlar büyükten küçüğe-öncelikliden önceliksiz doğru **a**, **b**, **c**, **d** harfleri ile işaretlenir ve **a**'dan **c**'ye gitmek için izlenmesi gereken yönün, saat ibre dönüş yönü mü, yoksa aksi yön mü olduğu saptanır. Bu amaçla molekül, ya **d** ile simgelenen grubu karşıya alarak doğrudan doğruya, ya da formülü *Fischer* tarzına benzer şekilde, fakat **d** aşağıya gelecek şekilde yazdıktan sonra incelenir.



² Cahn,R.S. (1899-1981), İngiliz kimyacı, IUPAC nomenklatür komitesi üyesi.

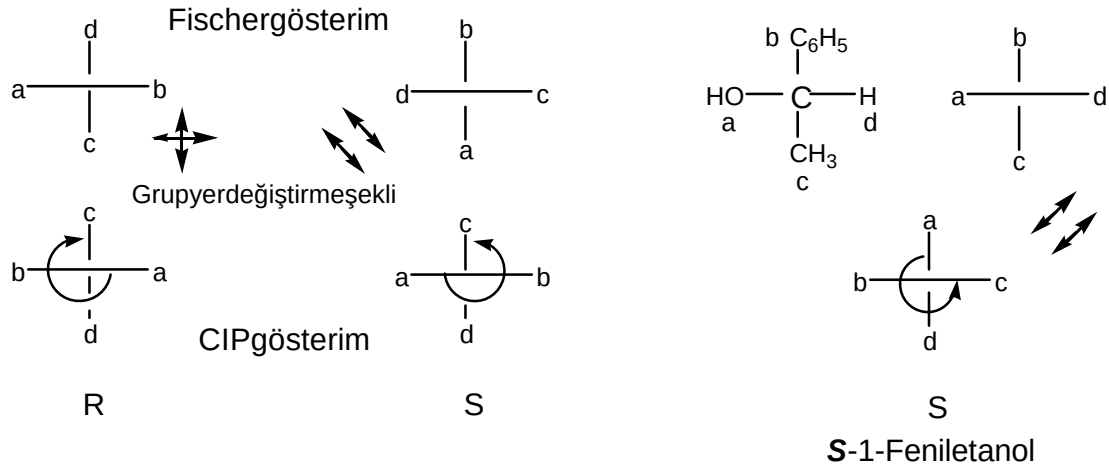
Ingold, Sir C.K. (1893-1970), İngiliz kimyacı, Ilford'ta doğmuştur.

Prelog,V. 1906 da Sarajewo'da doğmuş, ETH-Zürich'te çalışmıştır;1975 de Nobel kimya ödülünü almıştır.

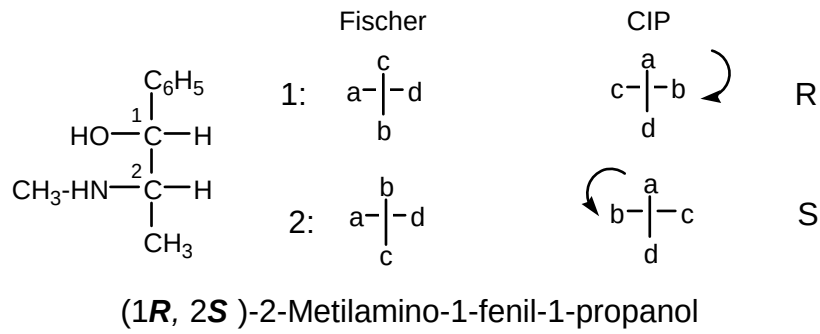
Tablo-23 Atomların ve grupların CIP sistemindeki öncelikleri.

Element	At.No.	Gruplar
I	53	-IO ₂ >-IO>-I
Br	35	-BrO ₃ >-BrO ₂ >-BrO>-Br
As	33	-AsO(OH) ₂ >-As(O)H ₂ >-AsH ₄ >-AsH ₂
Cl	17	-ClO ₃ >-ClO ₂ >-ClO>-Cl
S	16	-SO ₃ H>-SO ₂ NH ₂ >-S(O)CH ₃ >-SH ₂ ⁺ >-SCH ₃ >-SH
P	15	-PCl ₂ > -P(S)H ₂ > -PO(OH) ₂ > -P(O)H ₂ > -P(OH) ₂ > -PH ₂
F	9	-F
O	8	-OR > -OH (R= açıl>glükozil>fenil>benzil>metil)
N	7	-NO ₂ > -N=N-CH ₃ > -NHNH ₂ > -NR ₃ ⁺ > -NR ₂ > -NHCOR > -NH ₃ ⁺ > -NH ₂
C	6	-CCl ₃ >-C(O)Cl>-CH ₂ Cl>-COOR>-COOH> -CONH ₂ >-CHO>-CN>-CH=NH>-C ₆ H ₄ -OH(o-)> -C₆H₄-OH(p-)>-C₆H₅>-CCl₃> -C(=CH ₂)-CH ₃ >-C ₆ H ₁₂ (siklo)>-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ > -CH=CH ₂ >-CH(CH ₃) ₂ >-CH ₂ C ₆ H ₅ >-CH ₂ -C ₆ H ₅ > -CH ₂ -C(CH ₃) ₃ >-CH ₂ -CH=CH ₂ >-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ > -CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ >-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ > -CH ₂ CH ₂ CH ₃ >-CH ₃
B	5	-BCl ₂ >BH ₂
H	1	-H

Fischer tarzı yazıştan, CIP tarzında yazılmış formüle geçişte, grupların yerleri, “d” ile gösterilen küçük grup aşağıya gelecek şekilde, karşılıklı çapraz ya da yukarı-aşağı ve sağ-sol değişikliklerle, yeniden düzenlenir; bu düzenlenme biçimleri, aşağıda, formüller üzerinde gösterilmektedir.

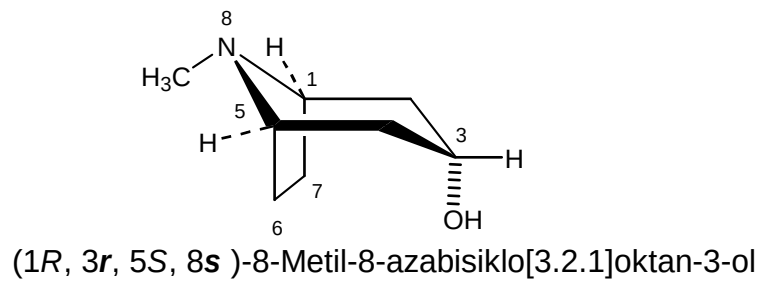


Birden fazla asimetric merkez içeren moleküllerde, her asimetric merkez için ayrı ayrı değerlendirme yapılır.



r/s Harfleri

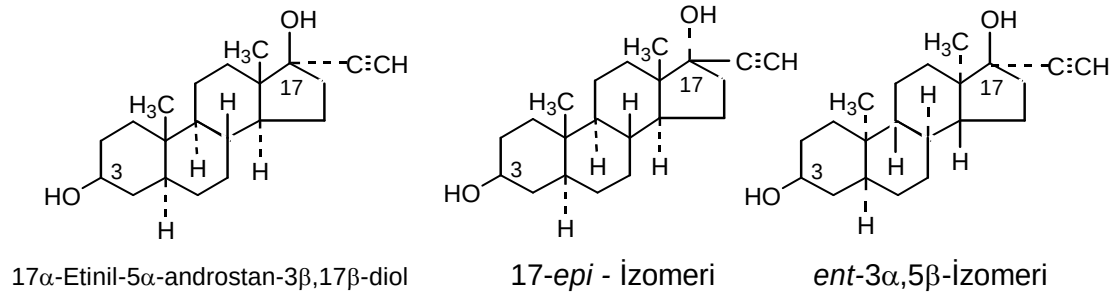
Pseudo asimetric merkezlerdeki konfigürasyon, *r* ve *s* harfleri ile gösterilir. Bunların anlam ve yazılış tarzları **R** ve **S** gibidir.



Yukarıdaki örnekte, 3 ve 8 numaralı konumlar, moleküldeki simetri nedeni ile, pseudo asimetrik merkezlerdir. Bu nedenle bu konumlardaki konfigürasyon *r* ve *s* harfleri ile gösterilmiştir.

epi- ve *ent*- Önekleri

Herhangi bir bileşiğin, sadece tek bir konumda farklı (zıt) konumlanma gösteren izomerinin isimlendirilmesinde, ***epi***- (*epimer*, Yun. *Epi* = de, da, *meros* = kısım) öneki kullanılır. Bütün asimetrik merkezlerdeki konumlanmaların farklı olması halinde ise, orijinal bileşiğin isminin başına ***ent***- (*enan-tiomer*, Yun. *enantios* = karşı, karşıt) öneki getirilir. Molekülde bir kaç asimetrik merkez hariç, diğerlerinde fark olması halinde de *ent*- kullanılabilir; ancak bu durumda, fark göstermeyen asimetrik merkezler ismin başında, gösterilir.



Üçüncü formülde, konumlanmaları değişmeyen 3 ve 5 numaralı konumlar için kullanılan harfler, bu yapıyı değil, fakat bu konumlarda da değişiklik olması halinde yapıyı tanımlayıcı harflerdir.

Optik izomeri

d / l ve + / -

Optikçe aktif bileşiklerde *enantiomer*lerin (polarize ışığı farklı yönlerde çeviren izomerler), ışığı çevirme yönüne göre tanımlanmaları için kullanılan harf ve işaretlerdir. Polarize ışığı sağa çeviren enantiomer **d** (*dextrogire* = sağa çeviren, Lat. *dexter* = sağ, *gyrare* = çevirmek, döndürmek, *gyrus* = dönüş) veya **+**, sola çeviren enantiomer ise **l** (*laevogire* = sola çeviren, Lat. *laevus* = sol) veya **-** olarak gösterilir. Madde enantiomerler karışımı ise **dl** veya (**±**) şeklinde, optikçe inaktif (yani polarize ışığı çevirmeyen) bir izomer ise **mezo** (*meso*-, Yun. *mesos* = ortada, orta) öneki ile gösterilir. Bu harf ve işaretler, ismin en başında (konfigürasyon gösteren harfler ya da örneklerden de önce), harfler “-” işareti ile isimden ayrılmış olarak, + ve - işareti ise parantez içinde yazılır. Günümüzde enantiomerleri harflerle göstermekten vaz geçilmiştir; + ve - işaretleri kullanılır.