

# Süperkritik akışkanların tepkime ortamı olarak kullanılması

-Örnek Çalışma-

Süperkritik Akışkan Ortamında  
Kiral Hidroksi Ketonların  
Enantiyomerik Aşırılıkta  
Enzimatik Sentezi



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



J. of Supercritical Fluids 41 (2007) 386–390

---

---

THE JOURNAL OF  
**Supercritical  
Fluids**

---

---

[www.elsevier.com/locate/supflu](http://www.elsevier.com/locate/supflu)

## Enzymatic synthesis of benzoin in supercritical carbon dioxide

Nuray Celebi<sup>a</sup>, Nuray Yildiz<sup>b,\*</sup>, Ayhan S. Demir<sup>c</sup>, Ayla Calimli<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Baskent University, Faculty of Engineering, 06530 Ankara, Turkey*

<sup>b</sup> *Ankara University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 06100 Tandogan, Ankara, Turkey*

<sup>c</sup> *Middle East Technical University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 06531 Ankara, Turkey*

Received 21 March 2006; received in revised form 6 November 2006; accepted 15 December 2006

Contents lists available at ScienceDirect

## The Journal of Supercritical Fluids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/supflu](http://www.elsevier.com/locate/supflu)



# Optimization of benzoin synthesis in supercritical carbon dioxide by response surface methodology (RSM)

Nuray Celebi<sup>a</sup>, Nuray Yildiz<sup>b,\*</sup>, Ayhan S. Demir<sup>c</sup>, Ayla Calimli<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Baskent University, Faculty of Engineering, 06530 Ankara, Turkey

<sup>b</sup> Ankara University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 06100 Tandogan, Ankara, Turkey

<sup>c</sup> Middle East Technical University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 06531 Ankara, Turkey

# Biyokatalizörler için Geleneksel Olmayan Tepkime Ortamları

- Organik Çözücü
- Sulu iki fazlı sistem
- Katı ortam
- Gaz ortam
- Süperkritik akışkan

# Süperkritik Akışkan Ortamında Biyokimyasal Tepkimelerde Kullanılan Enzimler

## •Lipaz

- Alkalın fosfataz
- Kolesterol oksidaz
- Polifenol oksidaz
- Termolizin
- Proteaz
- $\alpha$ -Chymotrypsin
- $\alpha$ -Amilaz ve glikoamilaz
- Selülaz

# Amaç

Süperkritik akışkan ortamında,

benzoin ve 6-Hidroksi-3-metoksi-2-sikloheksen-1-on' un  
enzimatik sentezinde  
enantiyomerik aşırılığa

işletim parametreleri etkisinin incelenmesi

# Deney Sistemi

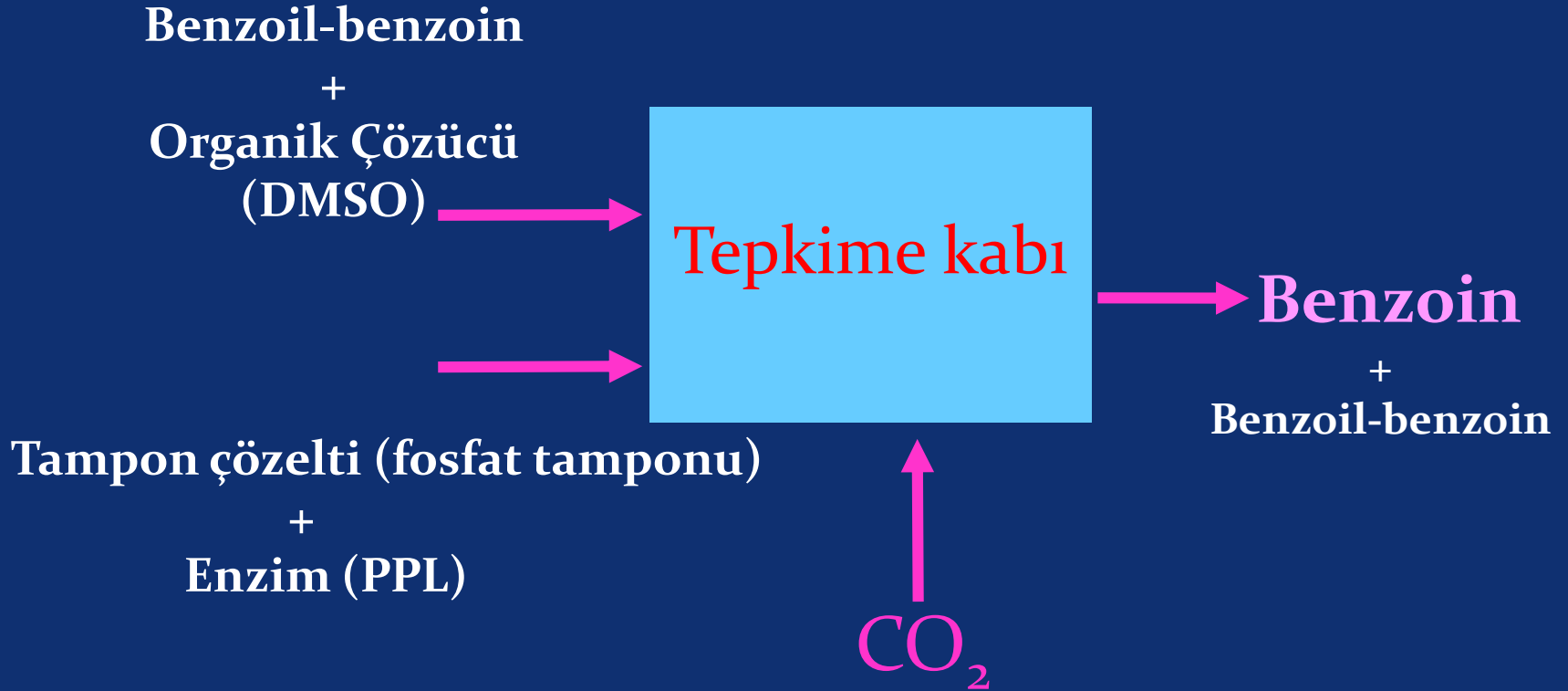


ISCO SFX™ 220

*Süperkritik Akışkan Sistemi*



# Kesikli İşletilen Sistemin Akış Şeması



# Analiz

1. %50 dönüşüm kontrolü : İnce tabaka kromatografisi  
(Etil asetat/n-hekzan: 1/3)
2. Enantiyomerik aşırılık : HPLC analizi

## HPLC Analiz Koşulları:

Kolon	: Kiralpak OD
Dedektör	: UV
Dalga boyu	: 254 nm
Taşıyıcı çözücü	: Hekzan/2-propanol ( 9:1)
Akış hızı	: 0.8 mL/min

# Basıncın Etkisi

T=35 °C, pH=7.0

Basınç (bar)	Enantiyomerik aşırılık (%)
70	15,5
80	46,7
90	61,3
100	47,4
120	30,0
150	31,0

P= 90 bara kadar

P=90 bardan sonra

basınç ↗

basınç ↘

ee ↗

ee ↘

# Sıcaklığın Etkisi

pH = 7.0

Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Enantiyomerik aşırılık (%)
70	35	46,6
	40	46,5
	45	44,3
80	35	46,7
	40	43,2
	45	24,3
90	35	61,3
	40	43,3
	45	19,8

70 bar T  ee 

80 ve 90 bar T  ee 

# pH Etkisi

35 °C, 90 bar

pH	Enantiyomerik aşırılık (%)
5	44,0
7	61,3
9	55,6

pH= 5'ten 7'ye ↗ ee ↗

pH= 9'dan sonra ee ↘

# SONUÇ

## En uygun koşullar;

- $P = 70$  bar
- $T = 40$  °C
- $pH = 7,0$
- $ee = \% 53,62$

## Toplu Sonuçlar

- P= 90 bara kadar basınç ↗ ee ↗  
P=90 bardan sonra basınç ↗ ee ↘
- 70 bar T ↗ ee →  
80 ve 90 bar T ↗ ee ↘
- pH= 5'ten 7'ye ↗ ee ↗  
pH= 9'dan sonra ee ↘

- **Dönüşüm > % 50 için ee değişmemiş, CCL sadece R benzoil-benzoini R-benzoine dönüştürmüştür**
- **Tepkime sonunda benzoil-benzoin için ee değişmemiş, S-benzoil-benzoin, R-benzoil-benzoine dönüşmüştür**
- **En uygun enzim CCL, en uygun çözücü DMSO**
- **RSM ile optimum koşullar T= 40,31 °C, P= 78,89 bar, pH= 6,37**
- **Optimum koşullarda ee= % 61,2 (R-benzoin)**
- **En uygun katkı maddesi DMAP ee ~ % 80 (S-benzoin)**