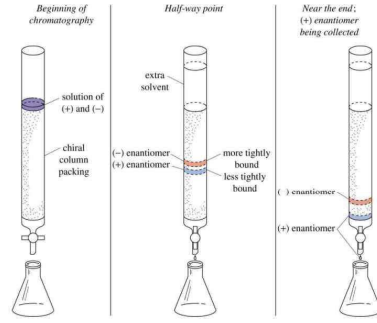
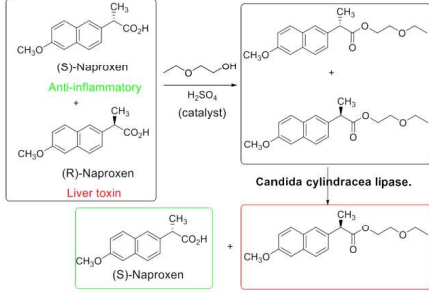


Enzimatik / Kinetik Ayırım



Chromatographic resolution of enantiomers. The enantiomers of the racemic compound form diastereomeric complexes with the chiral material on the column packing. One of the enantiomers binds more tightly than the other, so it moves more slowly through the column.

- Rasemik solüsyon kolondan geçerken, enantiomerler kiral kolonla zayıf etkileşimler (hidrojen bağı vs.) yaparlar.
- Bu diastomerik kompleksler farklı fiziksel özelliklere sahiptir.
- Kiral kolona daha güçlü bağlanan enantiomer, kolondan daha sonra çıkar.
- Daha zayıf bağlanan enantiomer ise daha önce çıkar.

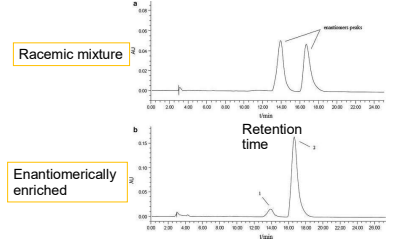
Kiral Stasyoner Faz ile Kromatografik Ayırım

- Rasemik karışım, kiral bir madde ile doldurulmuş kromatografi kolonuna yerleştirildiğinde, enantiyomerler diastereomerlere dönüşmeden kolonda farklı oranlarda ayrılırlar.
- Bu ayırım; kağıt, ince tabaka, kolon, gaz ve sıvı kromatografisi ile yapılabilir.
- Rasemik **2-aminobutan**'ın kromatografik sistemde ayrılması için mandelik asit enantiomeri stasyoner faza aklenir.
- 2-Aminobutan ile stasyoner faz arasındaki diastomerik etkileşimler farklı retansiyon zamanlarına sahip diastomerlerin ayrılmasını sağlar.

Enantiomerik Ayırımın Değerlendirilmesi

- Kromatografi ile ayrılmış olan bileşimin yüzde oranı belirlenebilir.

- Bir rasemik karışımı ayırmak için kullanılan yöntemin etkinliği, elde edilen enantiyomerlerin her birinin saflığının değerlendirilmesiyle belirlenebilir.
- Enantiyomerlerin her birinin saflığı genellikle enantiyomerik fazlalık (ee) olarak ifade edilir.



Enantiomerik Aşırılık (ee) Hesaplanması

- Enantiyomerik aşırılık (optik saflık), bir enantiyomerin ne kadar saf olduğunun bir ölçüsüdür (yani, bir enantiyomerin rasemik karışımda ne kadar fazla olduğu).
- ee sembolü ile gösterilir ve % olarak hesaplanır.
- Karışımdaki iki enantiyomerin her birinin yüzdeleri, bir kromatogramdaki pikin altındaki alandan hesaplanırsa, enantiyomerik fazlalık doğrudan aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$ee = \% \text{ of major enantiomer} - \% \text{ of the minor enantiomer.}$$

Enantiomerik Aşırılık (ee)

- Bir enantiyomerin %95'ini ve diğerinin %5'ini içeren bir karışımın durumunu ele alalım, karışımın enantiyomerik fazlalığı:

$$ee = \% \text{ of major enantiomer} - \% \text{ of the minor enantiomer.}$$

$$95\% - 5\% = 90\%.$$

Enantiomerik Aşırılık (ee) Kütle ile Hesaplanması

- Bir karışımın enantiyomerik fazlalığı (saflığı), karışımdaki her bir enantiyomerin kütlesi kullanılarak hesaplanabilir.
- Ayırma işleminden sonra izole edilen saf enantiyomerlerin her birinin kütlesi biliniyorsa, enantiyomerik fazlalık aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$ee = \left(\frac{R - S}{R + S} \right) \times 100$$

Enantiomerik Aşırılık (ee) Hesaplanması

- Bir karışımın özgül çevirmesi $[\alpha]$ ve saf bir enantiyomerin özgül çevirmesi $[\alpha]$ biliniyorsa, enantiyomerik fazlalık da hesaplanabilir.

$$\text{Optikçe saflık} = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$

- Bir polarimetrede analiz edilen bir mandelik asit numunesi, -75 derecelik gözlemlenen bir özgül çevirmesi verdi. (S)-mandelik asidin özgül çevirmesi +154 derece ise;

- Hangi enantiomer fazladır? (R or S)
- Karışımın enantiomerik aşırılığını hesaplayınız.
- Karışımdaki her bir enantiyomerin yüzdesini hesaplayın.

Enantiomerik Aşırılık (ee) Hesaplanması

a) (S)-mandelik asidin +154 derecelik bir özgül çevirmesi varsa, o zaman enantiyomerinin özgül çevirmesi -154 derecedir. Karışımın özgül dönüşü negatif olduğundan (R)-mandelik asit baskındır.

b)

$$\text{Optikçe saflık} = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$

$$ee = (75 / 154) \times 100 = 48.7\%$$

ÖRN: (R)-(-)-2-Bütanol ve (S)-(+)-2-Bütanol karışımı içeren bir örnek polarimetrede ölçülüyor. Gözlenen özgül çevirme +6,76° olarak ölçülüyor. Buna göre, optikçe saflık nedir? (S)-(+)-2-Bütanol'ün özgül çevirmesi +13,52°'dir.

ÇÖZÜM:

$$\text{Optikçe saflık} = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$

$$= (6,76^\circ / 13,52^\circ) \cdot 100$$

=%50 (Kabin içinde bulunan (S)-(+)-2-Bütanol'ün fazlasıdır. Biri diğerinden bu kadar fazla demektir.

Yani geriye kalan % 50'nin % 25'i (R)-(-)-2-Bütanol ve % 25'i (S)-(+)-2-Bütanol demektir. Kabin içerisinde toplamda %75 (S)-(+)-2-Bütanol ve % 25 (R)-(-)-2-Bütanol olmalıdır.

c) $R + S = 100 \Rightarrow S = 100 - R$

$$ee = \% \text{ of major enantiomer} - \% \text{ of the minor enantiomer.}$$

$$48.7 = R - (100 - R)$$

$$2R - 100 = 48.7$$

$$2R = 148.7$$

The major R-enantiomer = 74.4%

The minor S-enantiomer = $(100 - R) = 25.6\%$

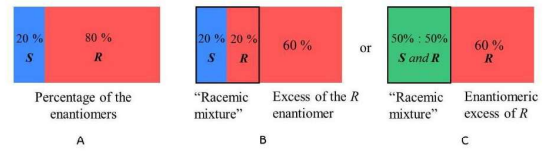


Figure A represents the percentage of each enantiomer. There is 20% of the S and 80% of the R enantiomer in the mixture. However, the ee of the R enantiomer is not 80% – it is only 60% as the other 20% of the R enantiomer makes up the quasi-racemic mixture with the 20% of the S enantiomer (Figure B). Figure C shows this part of the mixture as one in green and what is left in the red part is the enantiomeric excess of the R enantiomer.

1. What is the enantiomeric excess of an adrenaline sample that has a specific rotation of -47.7°? Pure adrenaline has a specific rotation of -53°.

2. How many percent of cholesterol and its enantiomer are present in a sample with an observed specific rotation of -22.4°? The specific rotation of pure cholesterol is -32°.