

Enantiomeeride lahutamine

kevad 2008

1

Enantiomeer

- Stereoisomeerid, mis on
 - teineteise peegelpildid
 - ei saa teineteisele asetada (*non-superimposable*)
- Enantiomeeride füüsikalised ja keemilised omadused on samad, välja arvatud valguse polarisatsioonitasandi pööramine
- Nomenklatuur
 - R ja S
 - D ja L
 - + ja -

kevad 2008

2

Diastereo(iso)meer

- Stereoisomeerid, mis
 - ei ole teineteisele asetatavad (*non-superimposable*)
 - ei ole peegelpildid
- Füüsikalised ja keemilised omadused on erinevad

kevad 2008

3

Enantiomeeride lahutamine

- Lahutavas süsteemis peab olema kiraalsus:
 - Kiraalne komponent mobiilses faasis
 - Vedel kiraalne statsionaarne faas (vedelik-vedelik jaotuskromatograafia)
 - Tahke kiraalne statsionaarne faas
 - Pärast derivatiseerimist kiraalse reagentiga

kevad 2008

4

Enantiomeeride lahutamine

- Lahutamise aluseks on diastereomeerse kompleksi moodustumine analüüdi molekulide ja kromatograafilises süsteemis oleva kiraalse komponendi vahel

kevad 2008

5

Kiraalne mobiilfaas

- Mobiilfaasi lisatakse väike kogus mingit kiraalset ainet (ühte enantiomeeri!)
- Sobivad tavalised statsionaarsed faasid ja eluendid
- Kiraalne lisand moodustab kompleksi või ioonpaari analüüdi molekulidega
 - kui tekkinud diastereomeersete komplekside jaotuskoefitsiendid on erinevad, siis enantiomeerid lahutuvadki

kevad 2008

6

Kiraalne mobiilfaas

- Eelised
 - Tavaline kolonn ja eluendid
 - Eluendi lisandi valikul on suur vabadus
 - Saab valida enantiomeeride elueerumise järjekorda
- Puudused
 - Kompleksimoodustumise tasakaal võib olla tundlik (temperatuur, pH, kontsentratsioon)
 - Preparatiivseks lahutuseks ei sobi

kevad 2008

7

Vedel kiraalne statsionaarne faas

- Vedelik-vedelik (jaotus)kromatograafia
- Statsionaarse faasi pinnale on kantud õhuke kiraalse ühendi kiht
 - See ei tohi olla mobiilfaasiga segunev
 - Mobiilfaas peab sama ainega küllastatud olema

kevad 2008

8

Tahke kiraalne statsionaarne faas

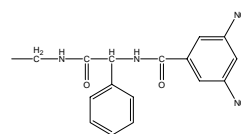
- Statsionaarsele faasile on seotud kiraalne ühend (CSP – *chiral stationary phase*)
 - Pole olemas statsionaarset faasi, millega saaks lahutada kõiki isomeere
- Tüübid
 - Harja-tüüpi CSP
 - Heeliksikulised polümeerid
 - "Õõnsusega" (*cavity*) faasid
 - Proteiinsed
 - Ligandi-vahetusega faasid

kevad 2008

9

Harja-tüüpi CSP

- Kõige tuntumad on Pirkle tüüpi CSP-d
 - dinitrobensoüülfenüülgliitsiin (DNBPG)



kevad 2008

10

Heeliksikulised polümeerid

- Peamiselt tselluloos ja selle derivaadid
- Kõige universaalsem CSP-de grupp
- Näited
 - tselluloos triatsetaat
 - tselluloos tribensoaat

kevad 2008

11

"Õõnsusega" (*cavity*) faasid

- Tsüklodekstriinid
 - 6, 7 või 8 glükoosijäägiga tsükliid
 - peamiselt väikeste molekulide lahutamiseks
 - kasutatakse polaarset eluente
- Krooneetrid
 - lahutatakse aminohappeid ja primaarseid amiine

kevad 2008

12

Proteiinsed

- Valgud on kõrge enantioselektiivsusega väikeste molekulide suhtes
- Seotakse silikageeli pinnale
- Näiteks
 - albumiin
 - tsellulaas
 - ovomukoid
 - kõik on kallid ja kasutamisel delikaatsed
- Peamiselt kiraalsete ravimite lahutamiseks

kevad 2008

13

Ligandi-vahetusega faasid

- Aminohapped seotakse silikageelile ja küllastatakse Cu^{2+} ioonidega
 - selline faas interakteerub aminohapetega vesilahuses ja mõnede β -amino alkoholidega
- Üsna piiratud kasutusega lähenemine
 - kolonnide efektiivsus on madal
 - derivatiseerimata aminohapete vilets detekteeritavus
 - mobiilfaas peab sisaldama Cu^{2+} ioone

kevad 2008

14