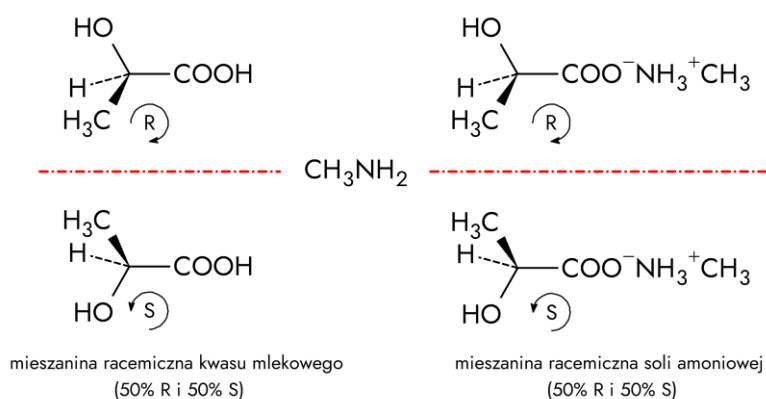


Rozdzielanie mieszaniny racemicznej

Pasteura badał optycznie nieczynną sól kwasu winowego i odkrył, że podczas krystalizacji mogą powstawać dwie optycznie czynne formy o konfiguracjach $(2R,3R)$ i $(2S,3S)$. Pojawia się jednak pytanie: czym była początkowa, optycznie nieaktywna substancja?

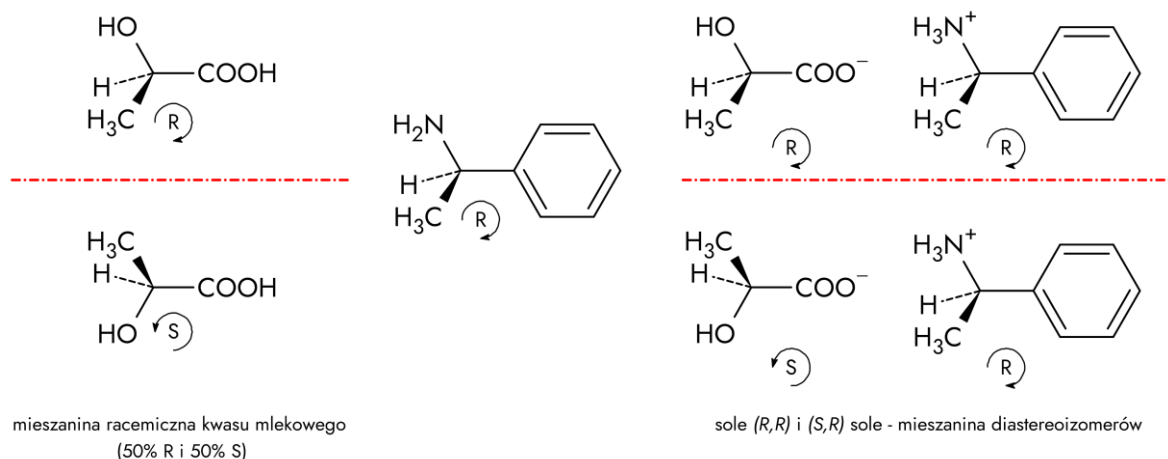
Rozwiązanie tej zagadki polega na tym, że Pasteur pracował z równomolową mieszaniną dwóch chiralnych enancjomerów kwasu winowego, którą określamy mianem racematu lub mieszaniny racemicznej. (oznaczamy symbolem $(\pm)$ lub przedrostkiem d,l), wskazującym na obecność zarówno formy prawo-, jak i lewoskrętnej. Racematy nie wykazują skręcalności optycznej, ponieważ zawierają równą ilość form $(+)$ i $(-)$, których efekty skręcania światła wzajemnie się znoszą. Pasteurowi udało się szczęśliwie rozdzielić racemiczny kwas winowy na jego enancjomery $(+)$ i $(-)$ dzięki krystalizacji frakcyjnej. Niestety, metoda ta nie jest skuteczna dla większości racematów, dlatego stosuje się inne techniki.

Najczęściej wykorzystuje się reakcję kwasu karboksylowego z aminą, prowadzącą do powstania soli amoniowej. Aby zrozumieć jej działanie, rozważmy reakcję racemicznej mieszaniny chiralnych kwasów, np. $(+)$ - i $(-)$ -mlekowego, z **achiralną metanoaminą** (CH_3NH_2). Kwasy karboksylowe $(+)$ - i $(-)$ -mlekowy reagują z metyloaminą w równym stopniu, tworząc racemiczną mieszaninę dwóch „lustrzanych” soli: $(+)$ -mleczanu metyloamoniowego i $(-)$ -mleczanu metyloamoniowego, co przedstawiono na Rys. 1.



Rysunek 1. Reakcja racemicznego kwasu mlekowego z metanoaminą prowadzi do mieszaniny racemicznej soli amoniowych.

Zupełnie inaczej wygląda sytuacja, gdy racemiczna mieszanina kwasu mlekowego reaguje z jednym enancjomerem **chiralnej aminy**, np. (*R*)-1-fenyletanoaminą. Można to porównać do zakładania rękawiczki (chiralnej) na dłoń - prawa rękawiczka pasuje na prawą dłoń, ale nie na lewą. W chemii oznacza to, że kwasy (+)- i (–)-mlekowy tworzą dwa różne produkty: kwas (*R*)-mlekowy reaguje z (*R*)-1-fenyletanoaminą, dając sól (*R,R*), natomiast kwas (*S*)-mlekowy tworzy sól (*S,R*) co przedstawia Rys. 2.



Rysunek 2. Reakcja racemicznego kwasu mlekowego z (*R*)-1-fenyletanoaminą daje mieszaninę diastereoizomerycznych soli amoniowych, możliwych do rozdzielania dzięki odmiennym właściwościom fizycznym i chemicznym.

Ponieważ sole te są diastereoizomerami, mają różne właściwości fizykochemiczne, co umożliwia ich rozdzielanie za pomocą krystalizacji lub innych metod fizycznych. Po oddzieleniu diastereoizomerycznych soli można je zakwasić kwasem mineralnym, aby odzyskać czyste enancjomery kwasu mlekowego, a chiralna amina może zostać ponownie wykorzystana w dalszych reakcjach.

Podsumowanie:

Enancjomerycznie czyste aminy często wykorzystuje się do rozdzielania racemicznych mieszanin związków kwasowych poprzez tworzenie soli diastereomerycznych. Proces ten można zilustrować na przykładzie rozdziału chiralnego racemicznego kwasu organicznego przy użyciu jednego enancjomeru aminy jako czynnika enancjoselektywnego. W tej metodzie do roztworu racemicznego kwasu dodaje się np. (*R*)-1-fenyletanoaminę jako pojedynczy enancjomer aminy.

Stereoizomeria - właściwości enancjodyskryminujące amin

W wyniku reakcji powstają sole diastereomeryczne, w których centra chiralności części kwasowej pozostają względem siebie w relacji enancjomerycznej, natomiast centra chiralności części aminowej nie. Diastereomery te różnią się rozpuszczalnością, co umożliwia ich rozdzielenie poprzez selektywną krystalizację. Następnie oddzielone sole poddaje się działaniu kwasu chlorowodorowego, co prowadzi do uzyskania enancjomerycznie czystych kwasów, podczas gdy amina pozostaje w roztworze w formie chlorowodorku.