

Εναντιομερική περίσσεια (ee) και οπτική καθαρότητα (op).

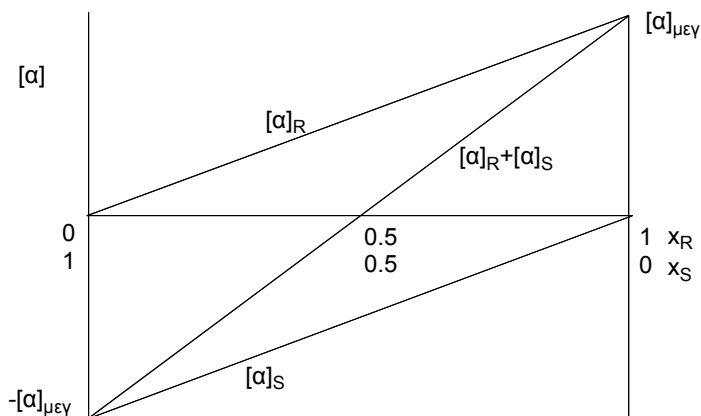
Ο συνήθης τρόπος έκφρασης της σύστασης ενός δυαδικού μίγματος (ουσίες A και B) είναι αυτός του γραμμομοριακού κλάσματος της μιας εξ αυτών έστω x_A , οπότε η τιμή $1 - x_A$ εκφράζει προφανώς την άλλη ουσία B.

Ειδικά για τα μίγματα εναντιομερών προκειμένου να εκφρασθεί η σύσταση τους έχει επιλεγεί ως πλέον χρήσιμη η τιμή της διαφοράς $x_A - x_B$ ή $(x_R - x_S)$, η οποία και ονομάσθηκε εναντιομερική περίσσεια (ee), και δείχνει ακριβώς τη διαφορά των ποσοστών των δυο εναντιομερών (διαφορά των γραμμομοριακών κλασμάτων) ή αλλιώς $x_R - (1 - x_R) = 2x_R - 1$.

Η έκφραση της σύστασης του μίγματος μέσω της διαφοράς $(x_R - x_S)$ έχει επιλεγεί ώστε να υπάρχει αντιστοιχία με τον παραδοσιακό τρόπο έκφρασης μέσω του λόγου ειδικής στροφικής ικανότητας του μίγματος $[\alpha]$, και της ειδικής στροφικής ικανότητας του καθαρού εναντιομερούς, $[\alpha]_{\max}$.

$$\frac{[\alpha] \text{ μετρούμενο}}{[\alpha] \text{ μέγιστο}} = \text{op} \quad (\text{οπτική καθαρότητα})$$

Η έκφραση $2x_R - 1$ για τη συγκέντρωση του εναντιομερούς R προκαλείται από το γεγονός ότι η συνεισφορά του κάθε εναντιομερούς στη μετρούμενη στροφική ικανότητα είναι προσημασμένη, δηλαδή με μείωση της συγκέντρωσης του x_R (R σε περίσσεια) παρατηρείται διπλάσια μείωση στη μετρούμενη $[\alpha]$.



Εξάρτηση του $[\alpha]$ ενός μίγματος εναντιομερών R και S από το γραμμομοριακό κλάσμα x (του ενός εξ αυτών).

Η εξίσωση της ευθείας είναι

$$[\alpha] = 2[\alpha]_{\text{μεγ}}x_R - [\alpha]_{\text{μεγ}} \quad \text{ή} \quad [\alpha] = [\alpha]_{\text{μεγ}}(2x_R - 1) \quad \text{ή} \quad \frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\text{μεγ}}} = 2x_R - 1 = \text{op}$$

δηλαδή όπως και η επιλεγείσα έκφραση της εναντιομερικής περιόσσειας.

Η τιμή αυτή προσδιορίζεται με πολωσιμέτρηση του δείγματος και προϋποθέτει τη γνώση της στροφικής ικανότητας $[\alpha]_{\mu\epsilon\gamma}$ του καθαρού αντίποδα. Θα πρέπει δηλαδή να έχει απομονωθεί και μετρηθεί ως προς τη στροφική του ικανότητα ($[\alpha]_{\mu\epsilon\gamma}$) το ένα τουλάχιστον εκ των δυο εναντιομερών. Αυτή η προϋπόθεση συνιστά μια σοβαρή αδυναμία της πολωσιμετρικής μεθόδου η οποία σταδιακά αντικαθίσταται με άλλες τεχνικές, κυρίως φασματοσκοπίας NMR ή χρωματογραφικές τεχνικές (HPLC, GC). Οι μέθοδοι αυτές παρέχουν τις συγκεντρώσεις των εναντιομερών (x_R και x_S) με κατ' ευθείαν εμβαδομέτρηση (ολοκλήρωση) των σημάτων του καταγραφήματος που αντιστοιχούν στο κάθε εναντιομερές. Π.χ. από κατάλληλη χειρική στήλη είναι δυνατόν να εκλουσθούν σε διαφορετικούς χρόνους τα δυο εναντιομερή. Είναι επίσης δυνατόν με τη χρήση του κατάλληλου χειρικού διαλύτη (είτε με προσθήκη στο διάλυμα σε χειρικό διαλύτη μιας χειρικής ένωσης) να καταγραφούν φάσματα NMR όπου οι εναντιοτοπικοί πυρήνες των δυο εναντιομερών γίνονται διαστερεοτοπικοί και συντονίζονται σε διαφορετικές συχνότητες, και άρα μπορεί να υπολογισθεί ο λόγος των εντάσεων των σημάτων. Ή ακόμη είναι δυνατόν τα εναντιομερή να αντιδράσουν με ένα οπτικά καθαρό χειρικό αντιδραστήριο προς δυο διαστερομερικά παράγωγα τα οποία είναι κατ' αρχήν διαχωρίσιμα σε κοινές (μη χειρικές) στήλες χρωματογραφίας και επίσης δίνουν (κατ' αρχήν) διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις για τους αντίστοιχους πυρήνες στο κάθε διαστερομερές. Ο λόγος των συγκεντρώσεων των δυο διαστερομερών αντιστοιχεί ευθέως στο λόγο των εναντιομερών από τα οποία προέκυψαν. (Υπάρχει ασφαλώς η προϋπόθεση ότι η μετατροπή είναι πλήρης και ότι το αντιδραστήριο μετατροπής είναι οπτικά καθαρό ή εναντιοκαθαρό). Για την αναγκαιότητα της οπτικής καθαρότητας του αντιδραστηρίου για το σχηματισμό παραγώγου βλέπε περί προσδιορισμού της εναντιομερικής σύστασης ενός μείγματος εναντιομερών.

Εάν δεχθούμε ότι υπάρχει γραμμική απόκριση της στροφικής ικανότητας προς τη συγκέντρωση του εναντιομερούς (κάτι το οποίο δεν ισχύει πάντα) η έκφραση

$$\frac{[\alpha]_{\text{παρατ}}}{[\alpha]_{\mu\epsilon\gamma}} = o.p \text{ μετασχηματίζεται σε } \frac{[\alpha]_{\mu\epsilon\gamma} \cdot x_R - [\alpha]_{\mu\epsilon\gamma} \cdot x_S}{[\alpha]_{\mu\epsilon\gamma}} = x_R - x_S = ee$$

δηλαδή οι τιμές των ee και op ταυτίζονται (υπό την παραδοχή πάντα της γραμμικής σχέσης $[\alpha]$ και x). Επειδή δε $x_R + x_S = 1$, η σχέση γράφεται και ως

$$ee = \frac{x_R - x_S}{x_R + x_S} \quad \text{ή ακόμη } ee\% = 100 \frac{x_R - x_S}{x_R + x_S}$$

Η μη γραμμική σχέση συγκέντρωσης / στροφικής ικανότητας παρατηρείται σε μόρια με αυξημένες δυνατότητες διαμοριακής αλληλεπίδρασης, κυρίως μέσω δεσμών υδρογόνου π.χ. για οξέα, υδροξυοξέα, αμινοξέα κλπ. Από τον εύκολο προσεταιρισμό τέτοιων μορίων δημιουργούνται δι- και πολυμοριακά συμπλέγματα με οπτική συμπεριφορά διάφορη από αυτή

των απομονωμένων εναντιομερών μορίων, έστω και αν οι συνθήκες μέτρησης (διαλύτης, θερμοκρασία, συχνότητα ακτινοβολίας) διατηρούνται σταθερές.