

gólnie silne jest działanie alkaliów, np. Ca(OH)_2 (1 g CaO maskuje obecność około 1 g sacharozy).

Skręcalność właściwa sacharozy w roztworach wodnych w niewielkim stopniu zależy od stężenia. Maksimum skręcalności przypada na stężenie około $0,185 \text{ g/cm}^3$. Odchylenia od proporcjonalności są jednak bardzo małe i w oznaczeniach polarymetrycznych sacharozy przyjmuje się, że kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła jest proporcjonalny do masy substancji optycznie czynnej, zawartej w jednostce objętości.

Skręcalność właściwa zależy silnie od długości fali, a niewiele od temperatury.

Dla kwarcu

$$[\alpha]_{686,7}^{293} = 15,74^\circ, \quad [\alpha]_{396,8}^{293} = 51,12^\circ.$$

Dla roztworów sacharozy o stężeniu $0,26 \text{ g/cm}^3$

$$[\alpha]_{589,3}^{293} = 66,53^\circ, \quad [\alpha]_{546,2}^{293} = 78,35^\circ.$$

Dla kamfory ciekłej

$$[\alpha]_D^{477} = 70,55^\circ.$$

Dla kamfory gazowej

$$[\alpha]_D^{493} = 70,52^\circ.$$

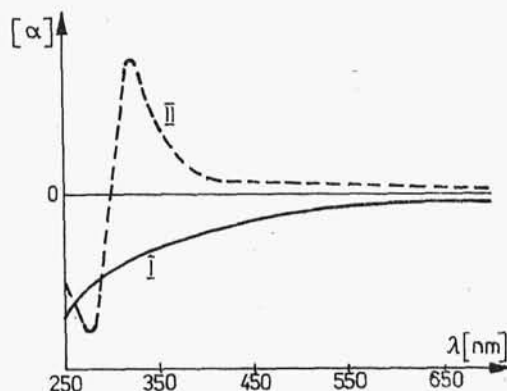
1.30.5. Dyspersja skręcalności optycznej i dichroizm kołowy

Dla wielu związków skręcalność właściwa zmienia się ze zmianą długości fali. Zależność ta, nazywana dyspersją skręcalności optycznej lub dyspersją rotacyjną, oznaczana jest skrótowo jako krzywa ORD (od angielskiej nazwy - optical rotatory dispersion).

Dla niektórych związków aktywność optyczna zmienia się ze zmianą długości fali w sposób ciągły i taką zależność nazywamy normalną dyspersją rotacyjną (krzywa I na rys. 1.126).

Kiedy jednak dana substancja czysta pochłania w pewnym zakresie widma część promieniowania, to na krzywej dyspersji

rotacyjnej (krzywej ORD) pojawiają się maksima i minima (krzywa II na rys.1.126). Taką anomalną dyspersję rotacyjną wykazują większość związków organicznych w nadfioletowej części widma.



Rys.1.126

Przebieg krzywych (normalnej i anomalnej) dyspersji rotacyjnej opisuje równanie

$$[\alpha]^t = \sum_{i=1}^k \frac{L_i}{\lambda^2 - \lambda_{oi}^2}, \quad (1.448)$$

gdzie: λ - długość fali światła przechodzącego przez substancję,

λ_{oi} - długość fali odpowiadająca maksimum i-tego "aktywnego" (tj. wpływającego na aktywność optyczną) pasma absorpcyjnego badanej substancji,

L_i - stała charakterystyczna dla tego pasma, zwana stałą rotacji.

W najprostszych przypadkach wystarczy uwzględnić wpływ tylko jednego pasma absorpcji, przez co wzór upraszcza się do jednoczłonowego równania podanego przez Drudego w 1906 roku (prosta dyspersja rotacyjna)

$$[\alpha]^t = \frac{L}{\lambda^2 - \lambda_o^2}. \quad (1.449)$$

W przypadku złożonej dyspersji rotacyjnej korzysta się z dalszych członów równania Drudego.

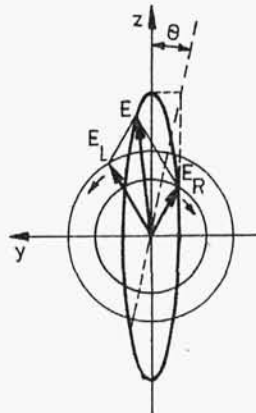
Z optyczną dyspersją rotacyjną jest związane zjawisko o nazwie dichroizm kołowy. Polega ono na tym, że podczas przejścia wiązki światła spolaryzowanego liniowo przez warstwę optycznie czynnej substancji jedna składowa kołowa jest silniej absorbowana niż druga. Oznacza to, że współczynnik absorpcji a_L różni się od współczynnika absorpcji a_R . Diagram wektorowy, np. przedstawiony na rys.1.124a, przybiera wtedy postać eliptyczną o eliptyczności Θ , proporcjonalnej do różnicy współczynników absorpcji składowej kołowej lewoskrętnej i prawoskrętnej

$$\Theta = \frac{1}{4} (a_L - a_R) b. \quad (1.450)$$

Różnica $a_L - a_R$ nosi nazwę dichroizmu kołowego danego ośrodka.

Diagram wektorowy, przedstawiający wiązkę spolaryzowanego liniowo promieniowania, po przejściu przez warstwę substancji, w której prawostronna składowa promieniowania spolaryzowanego koło absorbowana jest silniej niż składowa lewostronna, pokazuje rys.1.127. Odpowiada on diagramowi wektorowemu wiązki liniowo spolaryzowanego promieniowania przechodzącego przez ośrodek izotropowy (dla którego $n_L = n_R$ i $a_L = a_R$), przedstawionemu na rys.1.124a.

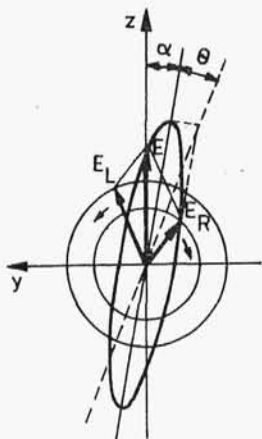
Wypadkowy wektor E opisuje teraz elipsę o półosi wielkiej, równej $E_L + E_R$ i półosi małej, równej $E_L - E_R$. Jest to hipotetyczny przypadek dichroizmu kołowego, któremu nie towarzyszy skręcalność optyczna. Podczas przechodzenia przez ośrodek wy-



Rys.1.127

kazujący tylko dichroizm kołowy, światło spolaryzowane liniowo staje się więc światłem spolaryzowanym eliptycznie, tzn. koniec wypadkowego wektora E nie porusza się po prostej, lecz opisuje "eliptyczną linię śrubową". Wobec tego, że długości wektorów E_L i E_R różnią się niewiele (różnica a_L i a_R nie przekracza kilku procent), elipsa ta jest bardzo silnie wydłużona.

Diagram wektorowy przedstawiający przejście światła spolaryzowanego przez próbkę substancji, która wykazuje zarówno czynność optyczną (rys.1.125) jak i dichroizm kołowy, pokazano na rys.1.128.



Rys.1.128

Eliptyczność zmienia się ze zmianą długości fali. Zależność tę nazywamy krzywą eliptyczności lub krzywą CD (od - circular dichroism).

Do pomiaru dichroizmu kołowego, który również polega na wyznaczaniu różnic absorpcji, można przystosować zwykły spektropolarymetr.

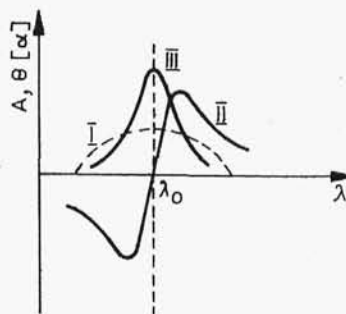
Polaryzację kołową osiąga się w dwóch etapach. W pierwszym - wiązka promieniowania zostaje spolaryzowana liniowo, a w drugim - spolaryzowana wiązka promieniowania przechodzi przez romb Fresnela,

który rozdziela ją na kołowo spolaryzowane składowe: lewostronną i prawostronną, opóźniając jedną z nich w stosunku do drugiej o jedną czwartą długości fali. Obie składowe przechodzą następnie przez badaną substancję, gdzie są w różnym stopniu absorbowane, więc do przyrządu rejestrującego (fotopowielacz, wzmacniacz i rejestrator) dochodzi światło spolaryzowane eliptycznie.

Dyspersja skręcalności optycznej i dichroizm kołowy są ściśle ze sobą związane, jak to widać na rys.1.129, na którym: A oznacza absorpcję, θ - eliptyczność, $[\alpha]$ - skręcalność właściwą, I - krzywą CD, II - krzywą ORD, III - krzywą absorpcji.

Zjawisko będące wynikiem jednoczesnego występowania dichroizmu kołowego i dyspersji skręcalności optycznej zostało zbadane po raz pierwszy przez Cottona w 1896 roku i nosi nazwę efektu Cottona.

Efekt Cottona może być dodatni lub ujemny. Jeżeli $a_L > a_R$, to di-



Rys.1.129

chroizm kołowy jest dodatni, zaś dyspersja skręcalności optycznej dla $\lambda > \lambda_0$ przechodzi przez maksimum (dodatni efekt Cottona). Jest on przedstawiony na rys.1.129. Jeżeli $a_L < a_R$, to dichroizm kołowy jest ujemny, natomiast przy $\lambda > \lambda_0$ przypada minimum krzywej ORD (ujemny efekt Cottona).

Aktywność optyczną i efekt Cottona objaśnia się obecnie analogicznie jak zjawiska Faradaya czy Kerra, tzn. wiąże się z wpływem momentów dipolowych indukowanych w poszczególnych fragmentach cząsteczek (atomów i grup atomowych) na elektrony w sąsiednich fragmentach.

Analiza przebiegu krzywych CD i krzywych ORD w szerokim zakresie długości fal daje istotne informacje o strukturze związków optycznie czynnych, jak: sterydy, terpeny, polipeptydy, proteiny, kompleksy metaloorganiczne i in. Podstawowe badania w tej dziedzinie przeprowadził (poczynając od 1955 roku) Djerassi.

1.31. Spektrofotometria

1.31.1. Podstawy ogólne

Promieniowanie elektromagnetyczne jest formą energii występującą w postaci fal elektromagnetycznych, które rozchodzą się w próżni z prędkością $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Odcinek osi x wzdłuż kierunku promieniowania, na którym składowa $E(H)$ osiąga wszystkie wartości od zera poprzez $-E_0(H_0) + E_0(H_0)$ do zera (rys.1.116), nazywa się długością fali promieniowania λ . Jeżeli promieniowanie przebiega w próżni w ciągu jednej sekundy drogę c , a długość jego fali wynosi λ , to liczba drgań pola w ciągu jednej sekundy wynosi

$$\nu = \frac{c}{\lambda} . \quad (1.451)$$

Częstość drgań można również wyrazić w inny sposób, a mianowicie jako liczbę drgań pola przypadającą na 1 cm drogi przebytej przez promieniowanie. Jeżeli liczba drgań na sekundę