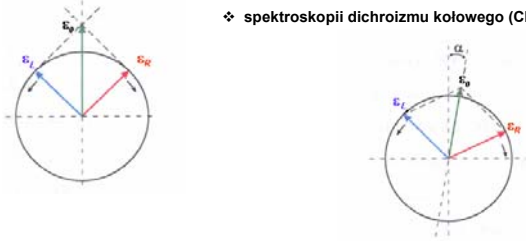


polaryzacja światła, stanowi podstawę metod chiralooptycznych:

- ❖ polarymetria
- ❖ dyspersja skręcalności optycznej (ORD)
- ❖ spektroskopii dichroizmu kołowego (CD)



$$\alpha = \pi \lambda (n_L - n_R)$$

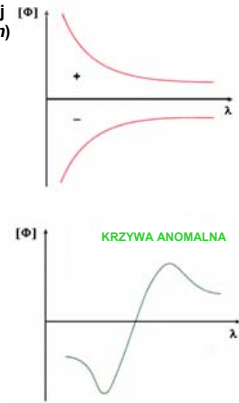
gdzie: n_L, n_R – współczynniki refrakcji
 λ – długość fali [nm]

krzywe dyspersji skręcalności optycznej (ORD – ang. *Optical Rotatory Dispersion*)

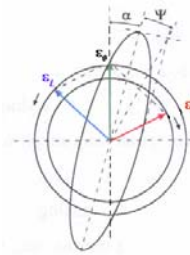
zależność skręcalności właściwej α lub skręcalności molowej $[\alpha]$ od długości fali λ

$$[\Phi]_{\lambda}^T = [\alpha]_{\lambda}^T \times M / 100$$

gdzie: M – masa molowa
 $[\alpha]$ – skręcalność właściwa



DICHOIZM KOŁOWY (CD – ang. *circular dichroism*)



ELIPTYCZNOŚĆ Ψ – arc-tangens ze stosunku małej i wielkiej osi elipsy, kreślonej przez wektor siły pola elektrycznego światła spolaryzowanego eliptycznie

$$\Psi = (\pi/\lambda)(\kappa_L - \kappa_R)$$

gdzie: κ_L, κ_R – współczynniki absorpcji składowych światła spolaryzowanego kołowo w lewo i prawo
 λ – długość fali [nm]

Miara wielkości efektów dichroizmu kołowego jest współczynnik $\Delta\epsilon$, który wyraża różnicę molowych współczynników absorpcji lewego i prawego, kołowo spolaryzowanego promieniowania:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$$

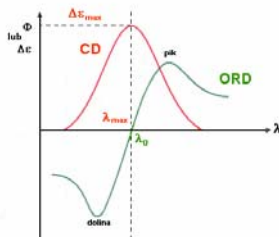
gdzie: ϵ_L, ϵ_R – molowe współczynniki absorpcji światła kołowo spolaryzowanego w lewo i prawo

ELIPTYCZNOŚĆ MOLOWA Θ

$$\Theta = 3300\Delta\epsilon$$

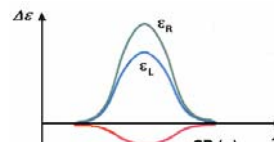
KRZYWE DICHOIZMU KOŁOWEGO (krzywe efektu Cottona)

zmiana różnicy molowych współczynników absorpcji promieniowania kołowo spolaryzowanego w lewo i w prawo ($\Delta\epsilon$) w funkcji długości fali λ



$$\lambda_0(\text{ORD}) = \lambda_{\max}(\text{CD})$$

silniejsza absorpcja składowej prawoskrętnej



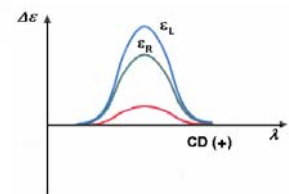
$$\epsilon_L < \epsilon_R$$

ujemny efekt Cottona krzywej CD

silniej absorbowana składowa lewoskrętna

$$\epsilon_L > \epsilon_R$$

dodatni efekt Cottona



Fizyczną podstawą zjawisk chiralnooptycznych są wzbudzenia elektronów optycznie czynnych chromoforów wbudowanych w cząsteczki, zwane wzbudzeniami optycznie czynnymi. W optycznie czynnych chromoforach występuje asymetryczne rozmieszczenie elektronów. Miarą asymetrii rozkładu gęstości elektronicznej chromoforu jest tzw. siła rotatora R .

Siła rotatora definiowana jest jako iloczyn skalarny magnetycznego i elektrycznego dipolowego momentu przejścia:

$$R = |\vec{\mu}||\vec{m}| \cos(\vec{\mu}, \vec{m})$$

gdzie: $\vec{\mu}$ – elektryczny dipolowy moment przejścia
 \vec{m} – magnetyczny dipolowy moment przejścia

CHROMOFOR

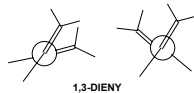
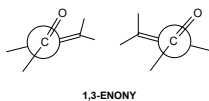
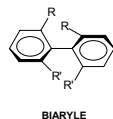
(gr. *chroma* – kolor, *phoros* – używający)

- ❖ grupa atomów, w których zlokalizowane są elektrony biorące udział we wzbudzeniu
- ❖ fragment cząsteczki zmieniający swoje właściwości pod wpływem wzbudzenia (np. geometrię, rozkład ładunku czy polaryzację)

Podział chromoforów ze względu na symetrię oraz moc rotatora:

chromofor chiralny (zwany też dyssymetrycznym) – spotykany w niepłaskich układach π -elektronowych

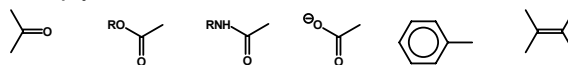
- ❖ optycznie czynny sam w sobie
- ❖ bardzo silny efekt Cottona, praktycznie nie zależy od innych centrów chiralności



Podział chromoforów ze względu na symetrię oraz moc rotatora:

chromofory achiralne (zwane symetrycznymi), mające płaszczyznę lub środek symetrii

np. grupy: karbonylowa i karboksylowa, pierścien benzenowy, wiązanie podwójne znajdujące się w alkenach pozbawionych naprężeń



- ❖ efekt Cottona jest konsekwencją chiralnych zaburzeń powstających w chromoforze podczas wzbudzeń elektronicznych

Takie zaburzenia mogą być wywołane przez:

- ❖ podstawniki dyssymetrycznie umiejscowione w pobliżu chromoforu
- ❖ chiralny szkielet cząsteczki.

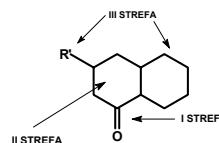
Podział chromoforów ze względu na symetrię oraz moc rotatora:

chromofory wykazujące sprzężenie ekscytonowe

dwa lub więcej chromoforów charakteryzujących się dużym molowym współczynnikiem ekstynkcji (ϵ rzędu kilku tysięcy) oraz znajdujących się w przestrzeni w pobliżu siebie tworzy układ chiralny

CHROMOFORY

atomy wszystkich sfer wnoszą wkład do znaku i intensywności efektu Cottona



- ❖ największy udział, który zwykle determinuje ten znak, pochodzi od chiralnego chromoforu (I sfera)
- ❖ wkład kolejnych sfer staje się coraz mniejszy, im bardziej są one oddalone od chromoforu

CHROMOFOR

elementy cząsteczki odpowiedzialne za absorpcję, np.

wiązania pojedyncze ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)

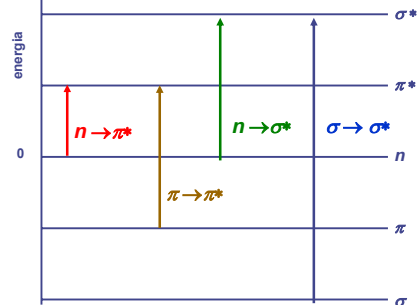
wiązania podwójne ($\pi \rightarrow \pi^*$)

wiązania potrójne ($\pi \rightarrow \pi^*$)

niewiążące pary elektronowe ($n \rightarrow \pi^*$)

zakres widzialny – chromofor jest odpowiedzialny za barwę substancji

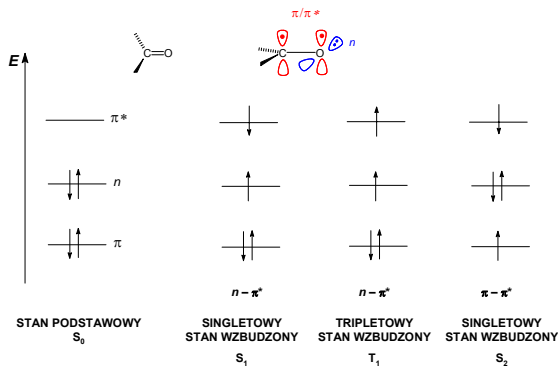
Schemat poziomów energetycznych oraz możliwości przejść elektronowych



$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

DLUGOŚĆ FALI ABSORBOWANEGO PROMIENIOWANIA

CHROMOFOR KARBONYLOWY



Typy półempirycznych reguł korelujących znak i wielkość efektu Cottona z geometrią cząsteczki

❖ reguły sektorów

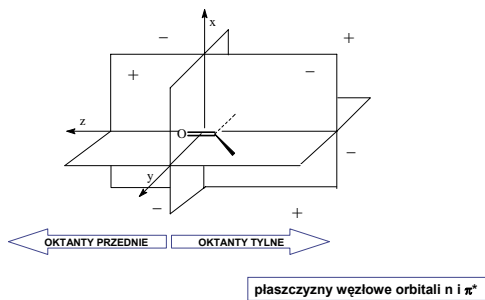
CHROMOFORY SYMETRYCZNE

❖ reguły helikalności (lub chiralności)

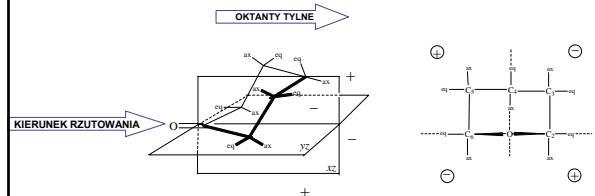
CHROMOFORY CHIRALNE

REGUŁA OKTANTÓW DLA NASYCONYCH KETONÓW

wiąże stereochemię ze znakiem i wielkością efektu Cottona dla przejścia elektronowego $n \rightarrow \pi^*$ w grupie karbonylowej (λ_{\max} ok. 300 nm)



KLASYCZNA REGUŁA OKTANTÓW – CYKLOHEKSANON W KONFORMACJI KRZESŁOWEJ



1. cząsteczkę cykloheksanonu umieszcza się w układzie współrzędnych tak, aby atomy węgla: karbonylowego, C2 i C6 leżały w płaszczyźnie yz
2. rzutujemy wzdłuż wiązania C=O, czyli osi z

❖ atomy i grupy leżące na płaszczyznach węzłowych nie wnoszą udziału do efektu Cottona

❖ podstawniki znajdujące się blisko tych powierzchni mają na niego mały wpływ

❖ wkład podstawników do efektu Cottona maleje wraz ze wzrostem odległości podstawników od grupy karbonylowej.

