

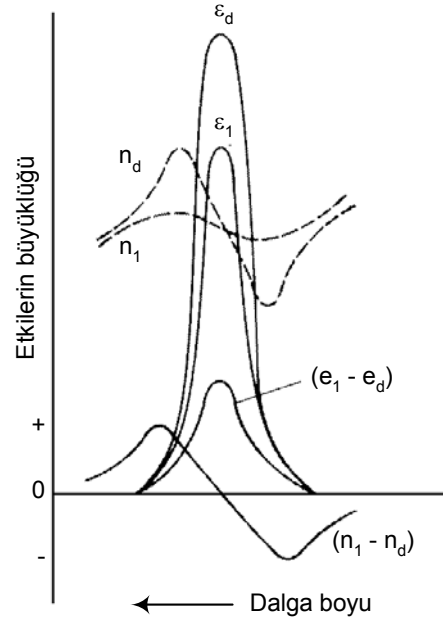
OPTİK ÇEVİRME DAĞILIMI VE DAİRESEL DİKROİZM

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz

Optik çevirme dağılımı ve dairesel dikroizm, her ikisi de, dairesel polarize ışının optikçe aktif taneciklerle etkileşimine dayanır. Birinci yöntem bir bileşiğin moleküller çevirmesinin dalga boyuna bağımlılığını ölçer. Herhangi bir dalga boyundaki optik çevirme, bir maddenin d ve l dairesel polarize ışın için gösterdiği refraktif indeks farkına, yani "dairesel aralık" ($n_l - n_d$)ye bağlıdır. Bu değer dalga boyunun fonksiyonu olarak özel bir şekilde değişir. Tersine, optikçe aktif bir bileşiğin bu iki tip dairesel polarize ışık için gösterdiği molar absorbtivite farklıdır; dairesel dikroizm ise bu gerçeğe dayanır. Burada ($\epsilon_l - \epsilon_d$)'nin dalga boyuna bağımlılığı incelenir, ϵ_l ve ϵ_d , l ve d için molar absorbtivitelere dir.

Molar absorbtivite eşit olmadığı ilk defa 1895'de A.Cotton tarafından bulunmuştur; absorbtivite ve refraktif indeks farkları arasındaki tüm karmaşık ilişkiler "Cotton etkisi" adı ile bilinir.

Cotton çalışmalarında görünür bölgede absorpsiyon yapan potasyum krom tartarat çözeltisi kullanmıştır. Çalışmalar sağ dairesel polarize ışının sadece kırılmaya uğramakla kalmayıp, aynı zamanda sol dairesel polarize ışından farklı bir miktarda absorblandığını da göstermiştir; yani $\epsilon_d \neq \epsilon_l$ dir. Aynı zamanda, bir absorpsiyon maksimumum bölgesinde demetlerin absorbtivite farkı ($\epsilon_l - \epsilon_d$) de olduğu kadar, optik çevirme ($n_l - n_d$)de de değişiklikler gözlenmiştir (Şekil-1). Bir mad-

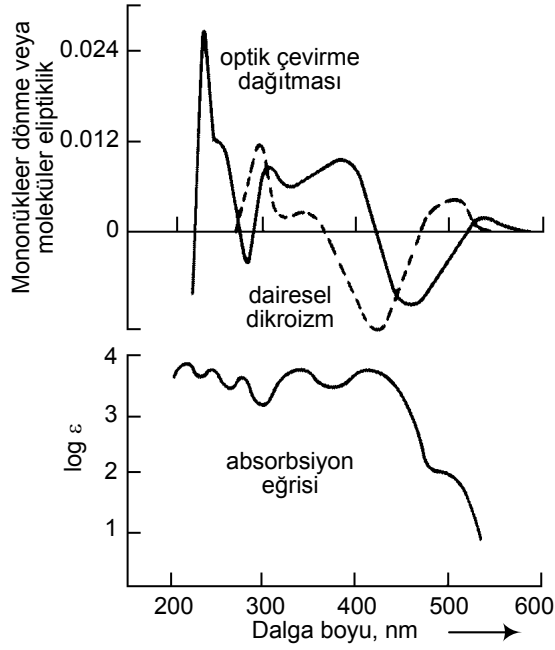


Şekil-1: Cotton etkisi

de için ($n_1 - n_d$) eğrisinin, polarize olmamış ışığın dalga boyuna bağlı refraktif indeks eğrilerinin şekline benzemesi önemlidir; burada da absorpsiyon bölgesinde refraktif indekste önemli değişimler olur (anormal dağıtma).

Optik Çevirme Dağılım Eğrileri

Bir optik dağılım eğrisi, dalga boyunun fonksiyonu olarak öz veya moleküller çevirmeyi gösterir. İki tip eğri elde edilebilir. Birincisi, $[\alpha]$ nın sadece dalga boyu ile derece derece değiştiği normal dağılımdır. İkinci tipte absorpsiyon pikinin yakınında anormal dağılım gözlenir. Eğer bir pik diğerlerinden ayrılırsa dağılım eğrisinin anormal kısmı Şekil-1'deki ($n_1 - n_d$) ile işaretlenen eğrinin görünümünü alır. Eğride görüldüğü gibi döndürme hızla bir maksimuma (veya min.) gelir, yön değiştirerek bir minimuma (veya maks.) geçer ve sonra normal dağılıma uygun değerlere ulaşır. Bunun nedeni çevirmenin işaretinin değişmesidir (Şekil-1).

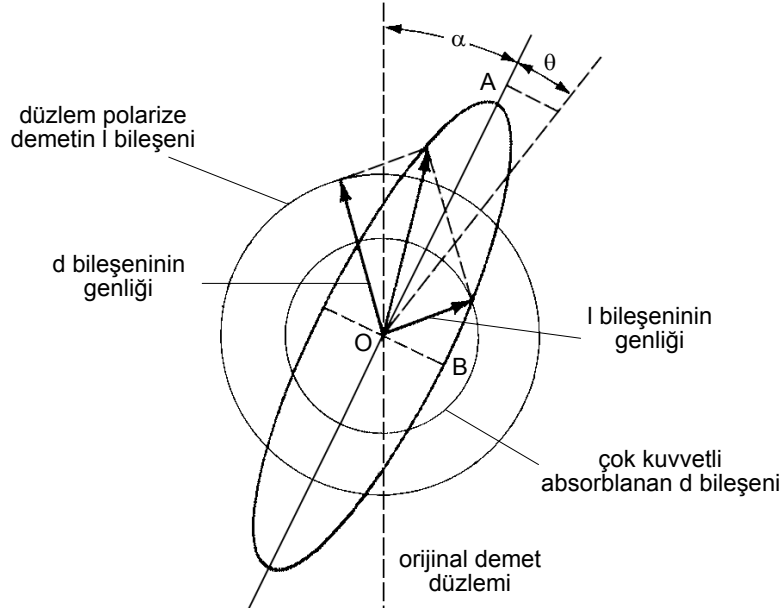


Şekil-2: (+) Kamfot tritiyonun optik çevirme dağılım eğrileri

Moleküllerin çok sayıda absorpsiyon pikleri varsa anormal dağıtma bölgelerinin üst üste düşmesiyle, Şekil-2'deki gibi, karmaşık optik dağıtma eğrileri elde edilir. Referans olarak bileşiğin ultraviyole absorpsiyon spektrumundan da yararlanılabilir.

Dairesel Dikroizm Eğrileri

Dairesel dikroizmde düzlem polarize bir demetin dairesel bileşenlerinden biri diğerinden daha fazla absorblanır. Bu absorpsiyon farkı, düzlem-polarize demeti eliptik (oval) polarize demete döndürür. Şekil-3'deki şema, bir ortam tarafından farklı miktarlarda absorblandıktan sonra çıkan ve eşit genlikte olmayan iki dairesel bileşenin eliptik bir yol izleyen bir demet şeklinde birleşmesini göstermektedir. $n_e > n_d$ olduğundan, orijinal demetin bileşeni d bileşeninden daha fazla geciktirilir; diğer taraftan d bileşeninin genliği, molar absorbtivitesi daha büyük olduğu varsayıldığından, I bileşeninden daha küçüktür; yani $\varepsilon_d > \varepsilon_l$ dir.



Şekil-3: $\varepsilon_d > \varepsilon_l$ ve $n_l > n_d$ olan bir ortamdan çıktıktan sonra eliptik polarize olan ışın

Çevirme açısı α , çıkan eliptik demetin büyük eksenini ile gelen demetin polarizasyon düzlemi arasındaki açıdır. "Eliptiklik" θ açısı ile verilir; tanjant θ , eliptik yolun küçük ekseninin büyük eksenine oranıdır, yani OB/OA dır.

Eliptiklik, yaklaşık olarak aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\theta = \frac{1}{4(k_l - k_d)}$$

k_l ve k_d , dairesel polarize l ve d ışınının absorpsiyon katsayılarıdır ve θ radyan cinsinden ifade edilir. $(k_l - k_d)$ miktarına "dairesel dikroizm" denir. Moleküler eliptiklik $[\theta]$ şeklinde gösterilir ve

$$[\theta] = 3305 (\varepsilon_l - \varepsilon_d)$$

eşitliği ile tarif edilir. Burada $[\theta]$ nun birimi derece-cm²/desimol dür, ε_l ve ε_d dairesel bileşenlerin molar absorbtivite gösterir.

Dairesel dikroizm eğrileri $[\theta]$ ve dalga boyuna göre çizilir. ε_l ve ε_d nin relatif büyüklüklerine bağlı olarak $[\theta]$ negatif veya positif olabilir. Şekil-2'deki kesikli eğri tipik bir örnektir.

Cihaz

Optik Çevirme Dağılımı

Ultraviyole ve görünür ışık bölgelerinde, doğrudan, optik çevirme dağılım eğrilerini veren çeşitli spektropolarimetreler geliştirilmiştir. Bu cihazlarda, uygun bir monokromatörden gelen ışın bir polarizör, örnek, ve bir analizörden geçerek fotomultiplier bir tüple (dedektör) algılanır. Dedektörden çıkan sinyal yükseltilir, sonra, örneğin yaptığı çevirmeyi dengeleyecek şekilde analizörün ve kaydedici kalemin konumunu ayarlama kullanılır. Gözle ayarlanan polarimetrelerde olduğu gibi, analizörün sıfırlama konumunu belirleyen en iyi yol, yarım-gölge yöntemi- dir. Bazı tip cihazlarda polarizör düşük frekansta küçük bir açıyla salınır. Dedektörün amplifier sistemi oluşan ac sinyalini algılar ve sinyal, sıfırlama noktası civarında simetrik oluncaya kadar analizörü ayarlar. Başka bir tip spektropolarimetre-lerde, iki takım polarizöranalizör prizmalı, çift-ışın demetli spektrometreler kullanılır. İki analizör birbirinden birkaç derece farklı olacak şekilde dengelenir, ve her iki demetde örnekden geçirilir. İki demetin güçleri arasındaki oran elektronik olarak kıyaslanır, örneğin çevirmesini belirleyen bir ölçme alınır.

Dairesel Dikroizm

Normal bir spektrometre moleküler eliptikliği ölçebilecek şekilde kullanılabilir. Beer kanunundan, $[\theta] = 3305 (\epsilon_l - \epsilon_d)$ eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$[\theta] = \frac{3305}{b c} \left(\log \frac{P_{l0}}{P_l} - \log \frac{P_{d0}}{P_d} \right)$$

P_{l0} ve P_{d0} , dairesel polarize I demetinin, uzunluğu b olan ve c molar konsantrasyon örnek içeren çözeltiden geçmeden önce ve geçtikten sonraki gücünü gösterir. P_d ve P_{d0} 'da d ışını için aynı anlamdaki güçleri gösterir. $P_{d0} = P_{l0}$ olduğunda, eşitlik aşağıdaki şekli alır.

$$[\theta] = \frac{3305}{b c} \log \frac{P_d}{P_l}$$

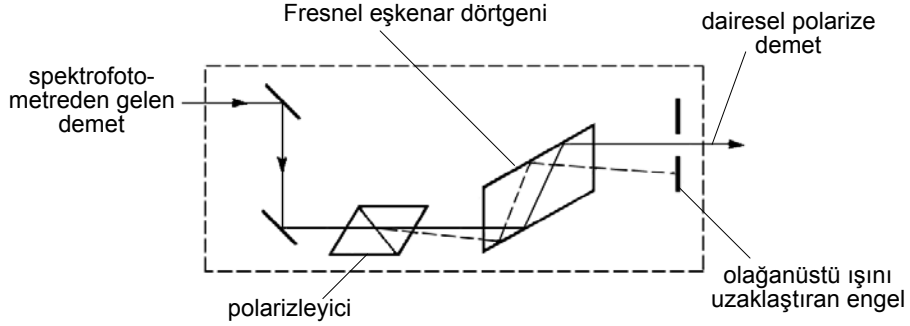
Buna göre, moleküler eliptiklik, gelen l ve d dairesel polarize demetlerin aynı şiddette olması halinde, geçen iki demetin güçlerinin kıyaslanmasıyla, elde edilebilir.

Bu eşitliğin herhangi bir spektrofotometreyle kullanılabilmesi için, d ve l dairesel polarize ışın veren bir alete gereksinim vardır. Dairesel polarize ışın düzlem polarize ışının anisotropik bir kristalden geçirilmesiyle elde edilir. (kristal, olağanüstü ve sıradan ışınlar 1/4 dalga boyu faz dışında olacak kalınlıktadır). Tek-demetli bir spektrometre ile dairesel dikroizmin ölçülmesi için, enstrumanın hücre bölümüne polarizörden sonra bir dörttebir-dalga levhası konulur, levha $\pm 45^\circ$ dönebilmelidir. Örnek hücresi levha ile dedektör arasına yerleştirilir; d dairesel ışının elde edildiği levha konumunda cihaz %100 geçirgenliğe veya sıfır absorbansa ayarlanır. Sonra levha 90° döndürülür; örneğin $\log (P_d/P_l)$ bağıntısını karşılayan absorbans değeri okunur. Çok geniş bir spektral aralık için değişik kalınlıklarda birkaç levhaya gereksinim olabilir.

Dairesel polarize ışın elde etmek için başka yöntemler de vardır. Bunlardan biri "Fresnel eşkenar dörtgeni" dir ve bir çift-demetli spektrometrede adaptör olarak kullanılır (Şekil-4). Polarize bir demet bu alette iç yansıma uğrayarak dik birleşenlerinden biri diğerine göre geciktirilir. Geciktirilme derecesi ortamın refraktif indeksine, yansıyan demetin geliş açısına, ve yansıma sayısına bağlıdır. Bu değişkenlerin ayarlanmasıyla 1/4-dalga gecikmesi ve böylece polarizasyon gerçekleştirilebilir.

Şekil-4'de çift demetli bir spektrofotometrenin örnek bölmesindeki Fresnel eşkenar dörtgeni görülmektedir, aynı parça referans kısmına da konulmuştur. Parçalar

birinden d ışını diğerinden l ışını çıkacak şekilde ayarlanmıştır. Bu iki demet örneğin bulunduğu eşit iki hücreden geçer ve sonra relatif güçleri fotometrik olarak kıyaslanır.



Şekil-4: Dairesel polarize ışın üretiminde kullanılan spektrofotometre adaptörü

Optik Çevirme Dağılımı ve Dairesel Dikroizm Uygulamaları

Optik çevirme dağılımı ve dairesele dikroizm çalışmaları ile optik aktif bileşiklerin ultraviyole spektrada elde edilemeyen spektral detayları bulunur. Şekil-2'nin alt kısmındaki absorpsiyon spektrumunda, üst üste düşmüş ve açıklanması çok zor bir grup pik vardır. Oysa optik aktif grupların moleküler çevirme ve eliptiklik eğrileri daha kolay tanımlanır ve detaylı bilgiler verir.

Optik çevirme dağılım eğrileri iki önemli alanda yapısal analizde kullanılır:

- amino asitler, polipeptidler, ve proteinler; ve
- steroidler, terpenler, ve antibiyotikler gibi, karmaşık doğal maddeler

Bu tip çalışmalar yapısı bilinen maddelerden yararlanılarak yapılır. Eğrilerden halkaya bağlı açısale substitüentlerin konfigürasyonları keton gruplarının yerleri, optikçe aktif bir kromofora benzer bir etki yapan substitüentlerin konformasyonel analizleri, protein helikslerinin sarım dereceleri, ve amino asitlerdeki substitüsyon tipiyle ilgili bilgiler alınır.

Dairesel dikroizm uygulamaları optik çevirme dağılımına göre daha az gelişmiştir; oysa yöntem, metal-ligand kompleksleri, organik ve biyolojik sistemler hakkında daha fazla ve yararlı bilgiler verir.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981