

20. ročník, úloha V. E ... levotočivý svět (8 bodů; průměr 6,36; řešilo 14 studentů)

Změřte optickou aktivitu roztoku glukózy v závislosti na jeho koncentraci. Optická aktivita je stáčení roviny lineárně polarizovaného světla při průchodu danou látkou. Úhel otočení je přímo úměrný délce dráhy, kterou paprsek v látce urazil, a závisí také na vlnové délce světla. Pokuste se zjistit/vymyslet/vzpomenout, čím je optická aktivita na molekulární úrovni způsobena.

Měření optické aktivity se používá k zjištění koncentrace cukru v roztocích. Je tato metoda spolehlivá? Má každý cukr stejnou optickou aktivitu?

Úloha napadla Honzu Prachaře při čtení Feynmanových přednášek z fyziky.

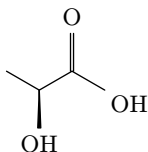
Teorie

Izomery jsou látky, které mají stejný molekulární vzorec, ale mají různé rozmístění molekul v prostoru. Izomerů je mnoho druhů a chemici je třídí do všemožných kategorií. Nás ovšem zajímají pouze ty izomery, které stáčí rovinu polarizace lineárně polarizovaného světla. Látky s touto vlastností se nazývají optické izomery nebo *enantiomery*. Vyznačují se tím, že některé z jejich konformací¹ jsou navzájem zrcadlovými obrazy. To znamená, že se k sobě mají jako pravá a levá ruka a bez přeuspořádání vazeb (trhání prstů) je nelze přinutit překrýt se.

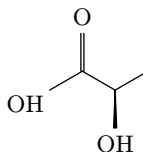
Na střední škole se obvykle věc značně zjednodušuje a tvrdí se, že každá molekula obsahující tzv. chirální uhlík je optický izomer. Uhlíku se říká chirální, když má na každé z vazeb jiný atom. To není úplně pravda. Existuje řada sloučenin, které jsou chirální a asymetrický uhlík neobsahují a na druhé straně existuje řada sloučenin, které asymetrický uhlík mají a přesto chirální nejsou.

Jak tedy poznáme chirální a achirální molekulu? Pro naše účely stačí, že chirální sloučenina nemá rovinu ani střed symetrie. Toto platí pro libovolnou konformaci zkoumané sloučeniny. Stačí tedy vyšetřit, nejlépe na modelu dané molekuly, přítomnost těchto dvou jednoduchých prvků symetrie a následně lze obvykle snadno rozhodnout o chiralitě dané sloučeniny.

Příklad chirální sloučeniny je na obrázku. Používáme dohodnutý způsob zápisu prostorové molekuly. Vazby kreslené plnou čarou jsou v rovině papíru, vazby rozšiřující se (plné klínky) vystupují před papír a vazby čárkované (šrafované klínky) směřují za papír. Neoznačené vrcholy značí uhlíky s příslušným počtem vodíků. Všimněme si, že oba optické izomery se k sobě mají skutečně jako levá a pravá ruka. Mají stejné fyzikální vlastnosti, liší se pouze v tom, že každý



Obr. 1.
l-kyselina
mléčná



Obr. 2.
d-kyselina
mléčná

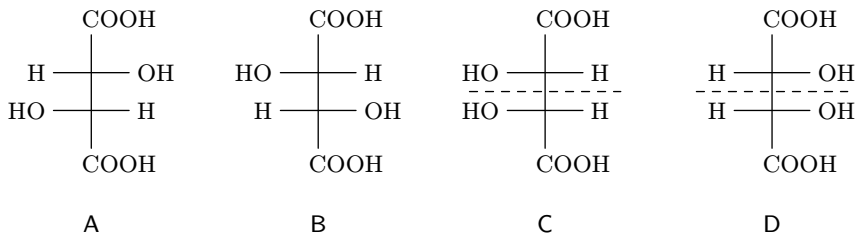
otáčí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel, ale v opačném smyslu. Jejich směs v poměru 1 : 1, která je opticky neaktivní, se nazývá racemát. Ten má často odlišné fyzikální vlastnosti od čistých enantiomerů.

Vyjadřování konfigurace pomocí prostorových vzorců je pracné a u složitějších molekul může být i nepřehledné, proto bylo nutné najít způsob, jak zapsat konfiguraci dvourozměrně.

¹) Konformace přeloženo z chemičtiny znamená prostorové uspořádání.

Způsob převedení trojrozměrného vzorce do roviny (a naopak) navrhl německý chemik Emil Fischer (1852–1919), zakladatel moderní chemie sacharidů. Princip zápisu tady nebudeme zbytečně popisovat. Lze ho najít v každé rozumné učebnici organické chemie.

Se zvyšujícím se počtem asymetrických atomů uhlíku se samozřejmě zvyšuje i počet stereozíomerů. Obecně sloučenina, která má ve své molekule n center chiralidy, může existovat ve 2^n konformacích. Ne všechny tyto prostorové izomery jsou opticky aktivní. Neaktivní konformace se nazývají mezoforma. Příkladem budiž konformace kyseliny vinné znázorněné na obrázku 3 pomocí Fischerova schématu. Struktury A a B představují dvojici enantiomerů, ale struk-



Obr. 3. Fischerovo schéma konformací kyseliny 2,3-dihydroxybutandiové (vinné).

tury C a D, přestože jsou navzájem zrcadlovými obrazy, enantiomery nejsou. Ve skutečnosti jde o stejnou molekulu jinak umístěnou v prostoru (pootočením vzorce C, resp. D o 180° získáme strukturu totožnou s jejím zrcadlovým obrazem). Takovéhle sloučeniny, přestože obsahují ve své molekule centra chiralidy, nejsou opticky aktivní. Uspořádání C a D je tedy mezoforma.

Míra stočení roviny polarizace se řídí Biotovými vztahy:

1. Stočení je úměrné tloušťce prošlé vrstvy.
2. Stočení ve stejné pravotočivé a levotočivé látce se liší jen znaménkem.
3. Stočení způsobené několika vrstvami se algebraicky sčítá.
4. Stáčivost klesá s rostoucí vlnovou délkou světla.

Z posledního Biotova zákona plyne, že se bílé světlo průchodem opticky aktivní látkou rozkládá na barevné spektrum. Tomuto jevu se říká rotační disperze.

Každou opticky aktivní látku charakterizuje konstanta – *specifická otáčivost*. Pro roztoky aktivní látky definujeme specifickou otáčivost jako úhel, o který se otočí rovina polarizovaného světla při jednotkové tloušťce 1 dm a jednotkové koncentraci 1 g/ml. Udává se v kruhových stupních. Znaménko specifické otáčivosti značí, na kterou stranu se bude otáčet rovina polarizace. Z pohledu proti směru šíření světla mají enantiomery, které stáčí světlo ve směru hodinových ručiček, znaménko kladné a označují se jako +formy. Enantiomer stáčející světlo na opačnou stranu je –forma.²

Fyzikální princip je zhruba takovýto. Představte si molekulu ve tvaru spirály postavenou na výšku, ke které přichází světlo z levé strany. Tvar spirály není nutný ke vzniku optické aktivity, nicméně se na něm velmi jednoduše dá nastínit podstata věci. Světlo lineárně polarizované ve směru osy spirály procházející kolem molekuly rozkmitá elektrony ve směru své polarizace. Tím vznikne v molekule indukovaný střídavý proud. O střídavém proudu je známo, že generuje elektromagnetické vlnění. Indukovaný proud nemá směr přesně stejný jako vlnění, které jej

²⁾ Z tohoto odstavce je jasné patrné, jak to dopadá, když se ve fyzikálních vztazích hloubou chemici. Všechno zkazí. Místo radiánů používají stupně, místo kilogramů gramy, místo metrů decimetry.

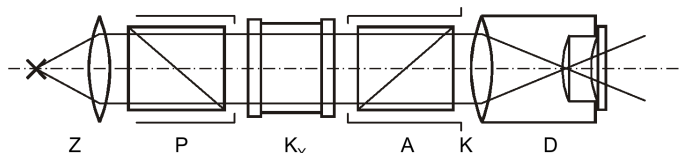
vytvořilo. Elektronky jsou v molekule nuceny pohybovat se ve směru spirály, takže kmitají i ve směru kolmém na směr polarizace příchozí vlny. Takto vytvořená složka proudu by neměla vyvolat žádné záření, jelikož účinky se odečítají se stejně velkým proudem opačné fáze, který vznikne na protější straně spirály. To není úplně pravda, jelikož vlna vygenerovaná proudem vlevo se šíří konečnou rychlostí. Takže v době, kdy se setkává a skládá s vlnou vytvořenou vpravo, je rozdíl fází o chlup větší než π . Velikost chlupu závisí na rychlosti světla a rozměrech spirály. Tak se k původní vlně přidala ještě malilinkatá složka, která kmitá ve směru na ni kolmém, což znamená stočení roviny polarizace.

Biotovy zákony jsou zřejmým a poměrně jednoduchým důsledkem předchozího odstavce. Nejzajímavější případ je racemát. To se + a - molekuly perou o to, na kterou stranu se světlo otočí. Výsledkem je remíza a světlo zůstane tak, jak bylo, jenom má trochu zamotanou hlavu. Záření s různými energiemi indukuje různě velké proudy a tím pádem se i různě stáčí. Přičemž záření s vyšší frekvencí vytváří větší proud. Z toho důvodu se dá pozorovat disperze. Výše popsaný efekt působí i na nepolarizované světlo. Nicméně u něj to není tak jednoduše pozorovatelné. Dalším zajímavým faktem je, že pokud pošlete světlo z opačné strany, v našem případě zprava, stočí se rovina polarizace ve stejném směru, jako když světlo přijde zleva.

Pozoruhodné jsou efekty cukrů v biochemii. Ukazuje se, že živé organismy jsou uzpůsobeny výhradně k trávení pravotočivých sacharidů. Když předhodíte bandě hladových bakterií racemát nějakého cukru, stráví z něj pouze pravotočivou polovinu. Pak se sežerou navzájem a poslední nakonec umře hladu, přestože se doslova topí v potravě. Z fyzikálního a chemického hlediska jsou + a - formy cukrů zcela ekvivalentní, avšak příroda je v tomto směru vybíravá a rostliny tvoří pouze pravotočivé formy cukrů, zatímco chemickou syntézou vzniká racemát.

Měření

Specifickou otáčivost zjišťujeme na přístrojích zvaných polarimetry. Nejjednodušší polarimetr tvoří polarizátor, který mění přirozené (nepolarizované) světlo na lineárně polarizované, a analyzátor, kterým zjišťujeme orientaci polarizace po průchodu zkoumanou látkou. Polarizátor se dá realizovat mnoha způsoby. V přístrojích se používá chytře vybroušený hranol z islandského vápence. Mezi polarizátor a analyzátor se vloží roztok nalitý v kyvetě. Analyzátor není nic jiného než polaroidová fólie se stupnicí okolo. Na stupnici se odečítají úhly, o které se stočila rovina polarizace.



Obr. 4. Schéma polarimetru, Z – zdroj světla, P – polarizátor, K_v – kyveta, A – analyzátor, K – kukátko, D – dalekohled.

V domácích podmínkách je nejjednodušší metodou, jak lineárně polarizovat světlo, odraz. Pokud světlo dopadá na sklo pod určitým úhlem, je odražený paprsek úplně polarizovaný. Tento úhel se nazývá Brewsterův a vypočítá se jako $\arctg n_1/n_2$, kde n_1 a n_2 jsou indexy lomu prostředí, ze kterého paprsek přichází a do kterého jde.

V polních podmínkách je místo kyvety potřeba sehnat nádobu, která má dvě rovnoběžné stěny, přes něž je vidět skrz. Koncentrace roztoků se nejnázne mění ředěním. Na začátku si připravíme známý objem roztoku o známé koncentraci. Potom zředěním vodou o stejném objemu získáme roztok s poloviční koncentrací.

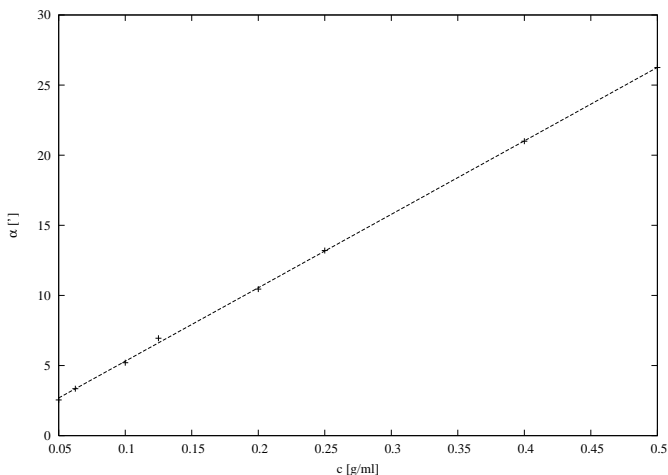
Jako analyzátor se dá použít polarizační filtr do fotoaparátu nebo obyčejný kousek polaroidu. Polaroid má tu užitečnou vlastnost, že propouští světlo polarizované podél osy polaroidu, zatímco světlo polarizované ve směru kolmém silně absorbuje. Posvítíme-li na polaroid normálním nepolarizovaným světlem, projde jím pouze ta část nepolarizovaného svazku, která kmitá ve směru osy polaroidu. Takže propuštěné světlo je lineárně polarizované. Tato vlastnost se hodí k zjišťování, zda je nějaký svazek paprsků polarizovaný. V případě, že ano, je možné určit směr polarizace. To je přesně to, co potřebujeme v analyzátoru. Prostým měřením úhlu otočení polaroidu můžeme zjistit míru stočení světla po průchodu roztokem.

Výsledky

Na závěr uvádím hodnoty stočení roviny lineárně polarizovaného světla při průchodu roztokem glukózy za teploty 20,5 °C v závislosti na koncentraci. K měření byla použita sodíková výbojka a maminčin polarimetr. Konstrukce polarimetru je trochu odlišná od té popsané výše, jako analyzátor se používá otočný hranol. Délka kyvety je standardní 1 dm.

Změřené hodnoty stočení v závislosti na koncentraci.

| | | | | | | | | |
|--------------|------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| α [°] | 2,55 | 3,35 | 5,20 | 6,95 | 10,45 | 13,20 | 21,00 | 26,25 |
| c [g/ml] | 0,05 | 0,0625 | 0,1 | 0,125 | 0,2 | 0,25 | 0,4 | 0,5 |



Obr. 5. Změřené hodnoty stočení v závislosti na koncentraci, lineární regrese.

Naše měření potvrdila teoretický předpoklad, že otáčivost glukózy závisí přímo úměrně na koncentraci (viz graf na obr. 5). Lineární regresí tedy vyjde specifická otáčivost glukózy

$$\alpha = (52,4 \pm 0,4)^\circ \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}.$$

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty UK MFF. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci UK MFF a podporován Ústavem teoretické fyziky UK MFF, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.