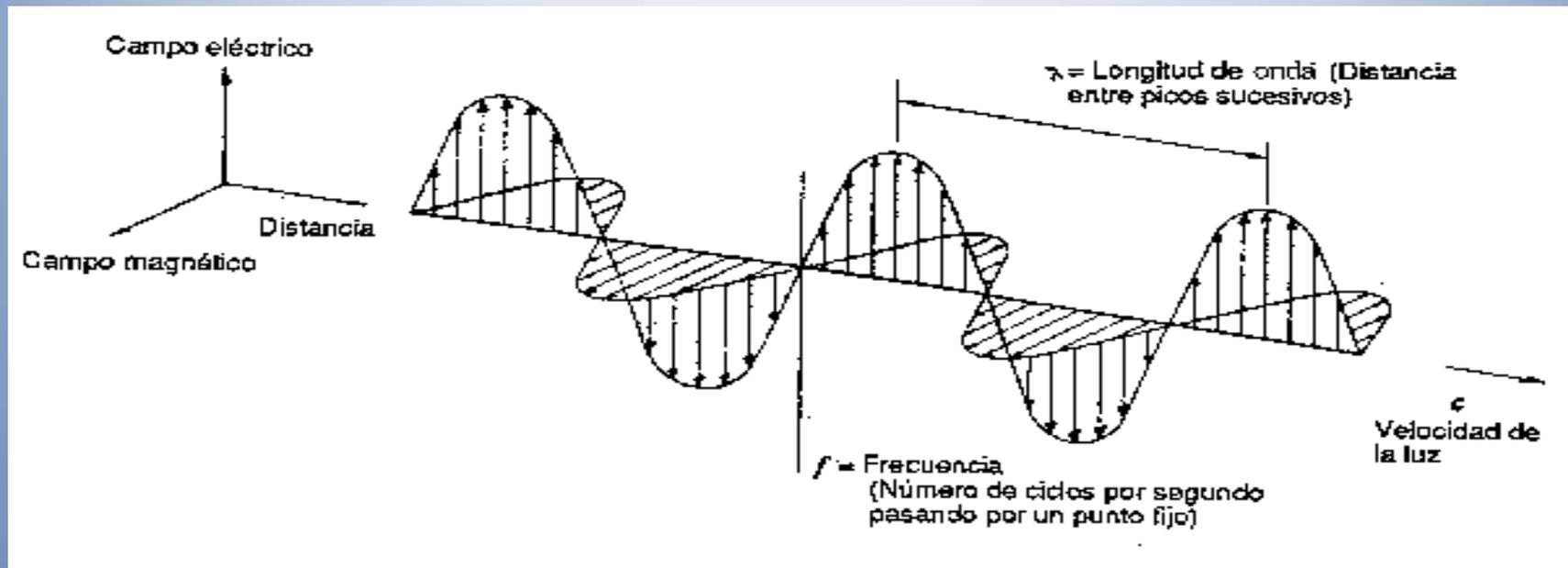


Polarimetría

Radiación electromagnética

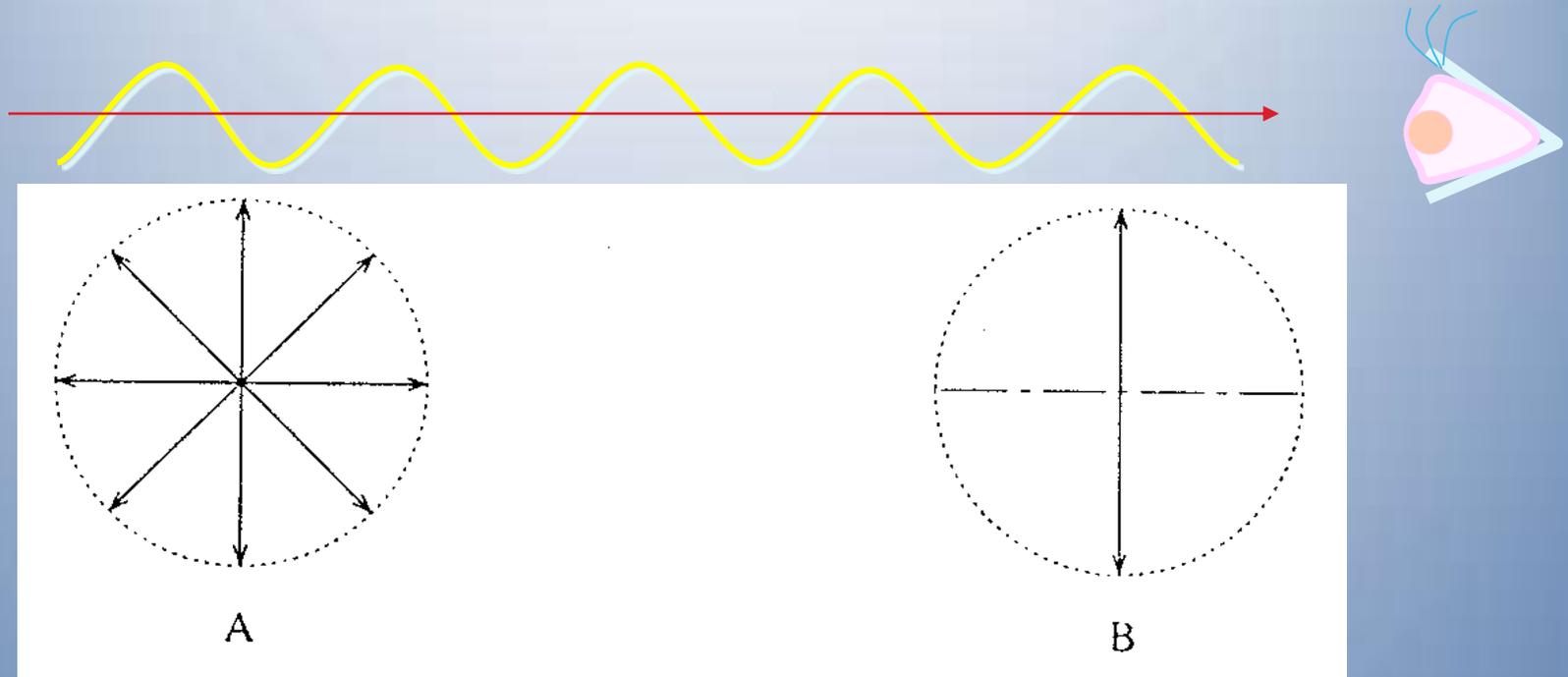


La luz es una radiación electromagnética viajando a través del espacio. Los componentes eléctricos y magnéticos están en fase siempre perpendiculares a sí mismos al igual que perpendiculares a la dirección del viaje, posee campos vectoriales oscilantes en planos perpendiculares.

Radiación electromagnética

- ▶ La radiación electromagnética es una forma de energía que puede ser únicamente observada por su interacción con la materia.
- ▶ Está hecha de componentes eléctricos y magnéticos y es afectada por las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia con la cual entra en contacto.
- ▶ Normalmente se representa la onda luminosa en uno de sus componentes (onda eléctrica) .
- ▶ Por esta razón, es más simple pensar en la onda de una entidad simple sin distinguir entre los dos componentes

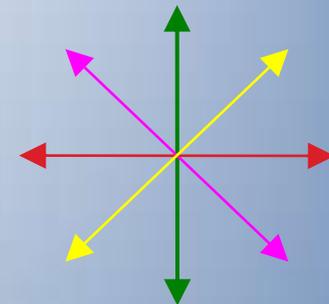
Luz Normal y Luz Polarizada



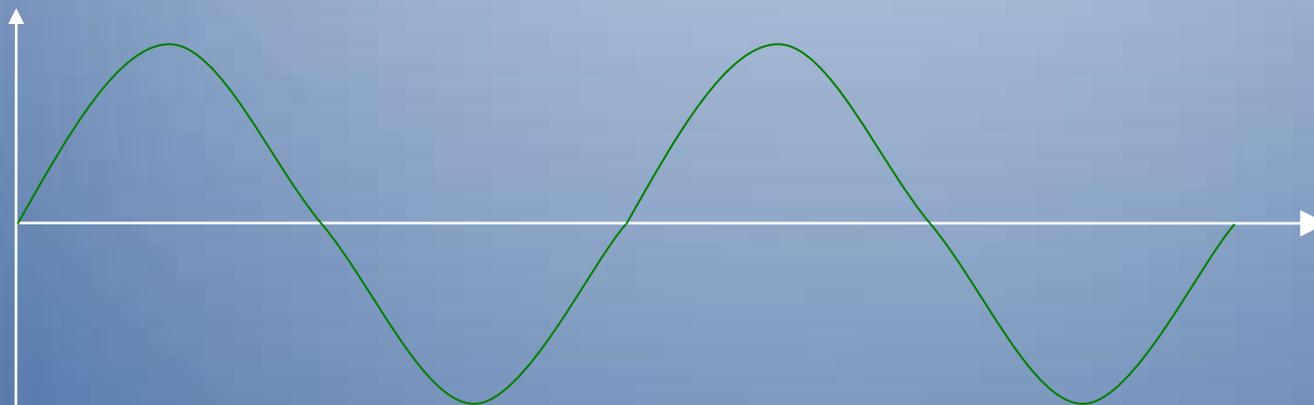
Un haz luminoso se propaga en diferentes ángulos o planos con respecto a la dirección de propagación , y si se observará en forma frontal en el sentido de la propagación ,se vería como la figura A .

Cuando se eliminan todos los planos excepto uno de ellos , entonces se obtiene una luz polarizada (Fig. B) .

Luz Natural



Luz Polarizada



PROCEDIMIENTOS DE POLARIZACION

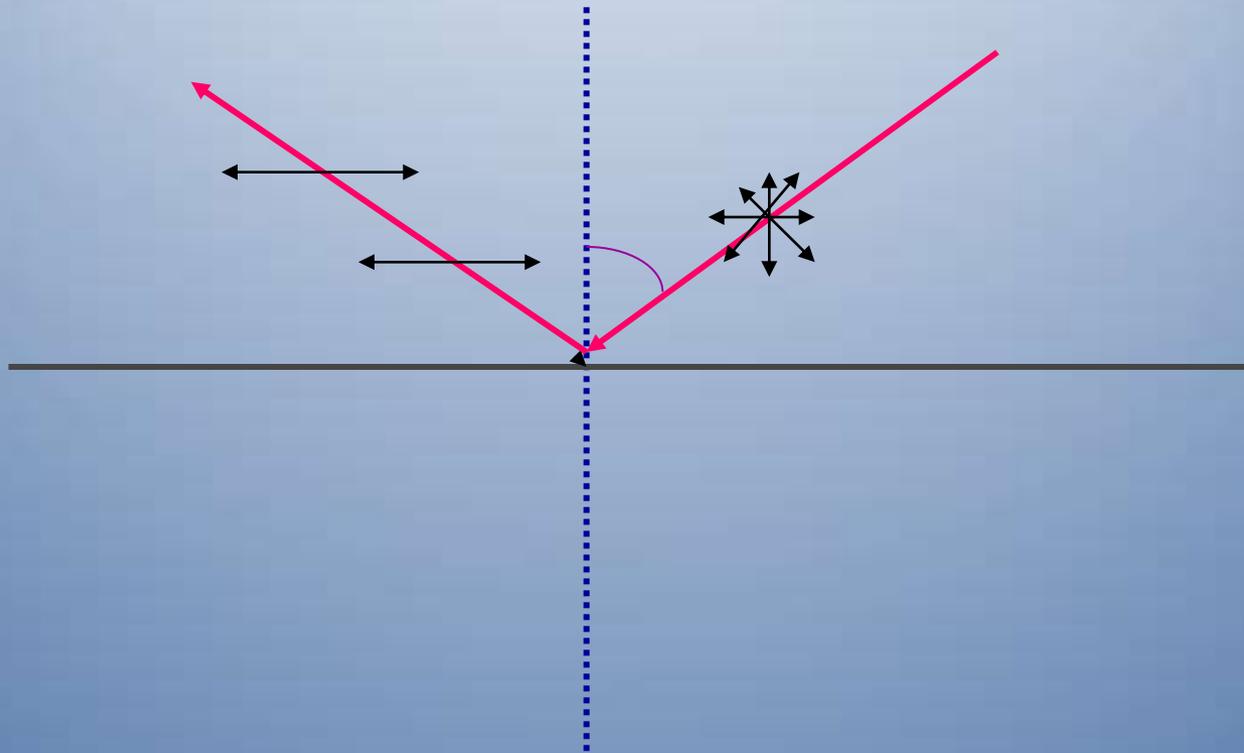
- ▶ *Por Reflexión*
- ▶ *Por Refracción*
- ▶ *Por doble Refracción*
- ▶ *Por Absorción Selectiva*

Polarización por Reflexión

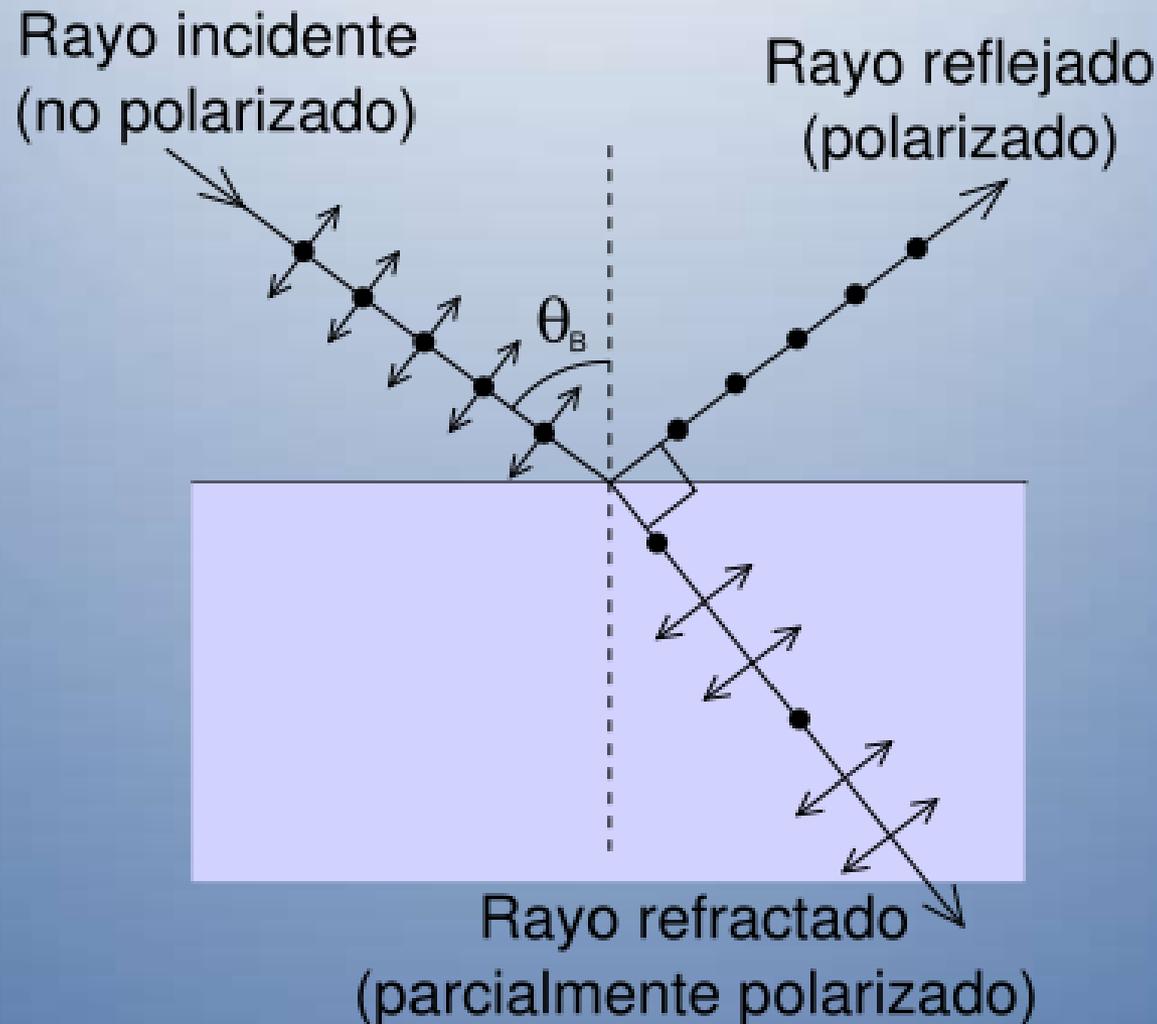
Cuando la luz no polarizada se refleja en una superficie plana entre dos medios transparentes, por ejemplo la que separa el aire y el agua o el aire y el vidrio, la luz reflejada está parcialmente polarizada. El grado de polarización depende del ángulo de incidencia y de los índices de refracción de ambos medios.

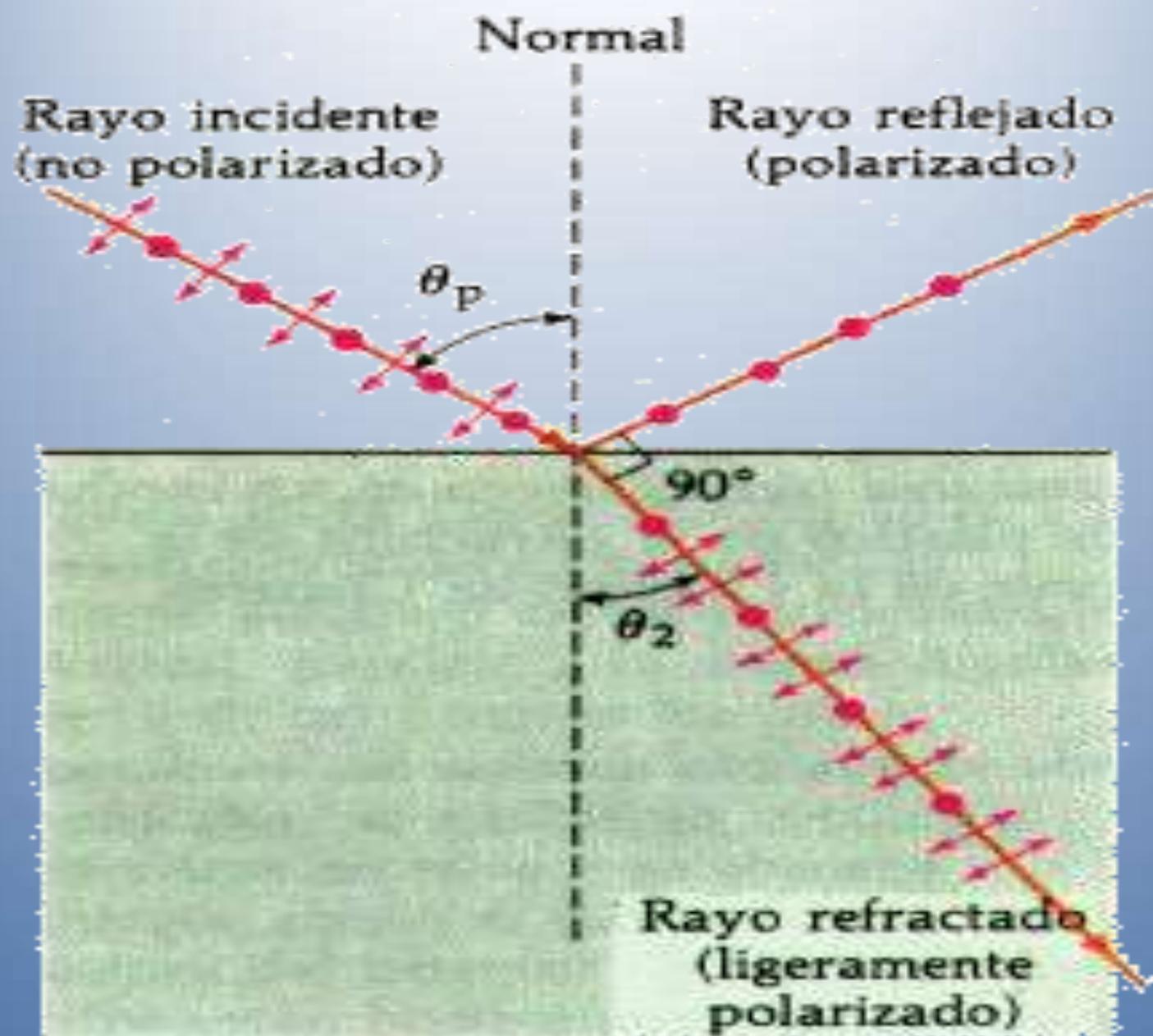
Cuando el ángulo de incidencia es tal que los ángulos reflejado y refractado son perpendiculares entre sí, la luz reflejada está completamente polarizada.

Polarización por Reflexión



Polarización por reflexión





Si n_1 es el índice del primer medio y n_2 es el índice del segundo medio, tenemos:

$$n_1 \sin \theta_p = n_2 \sin \theta_2$$

Siendo θ_2 el ángulo de refracción, la suma del ángulo de refracción y el ángulo de reflexión es 90° .

Como el ángulo de reflexión es igual ángulo de incidencia. Tenemos:

$$\theta_2 = 90^\circ - \theta_p$$

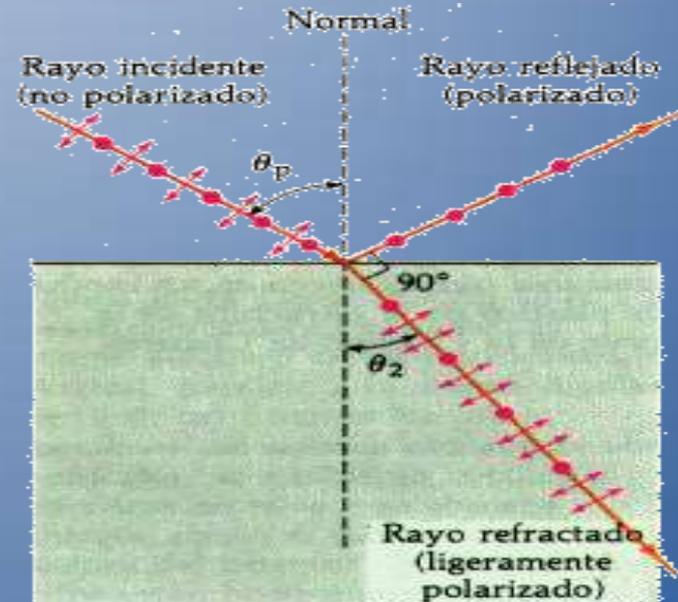
Entonces:

$$n_1 \sin \theta_p = n_2 \sin (90^\circ - \theta_p) = n_2 \cos \theta_p$$

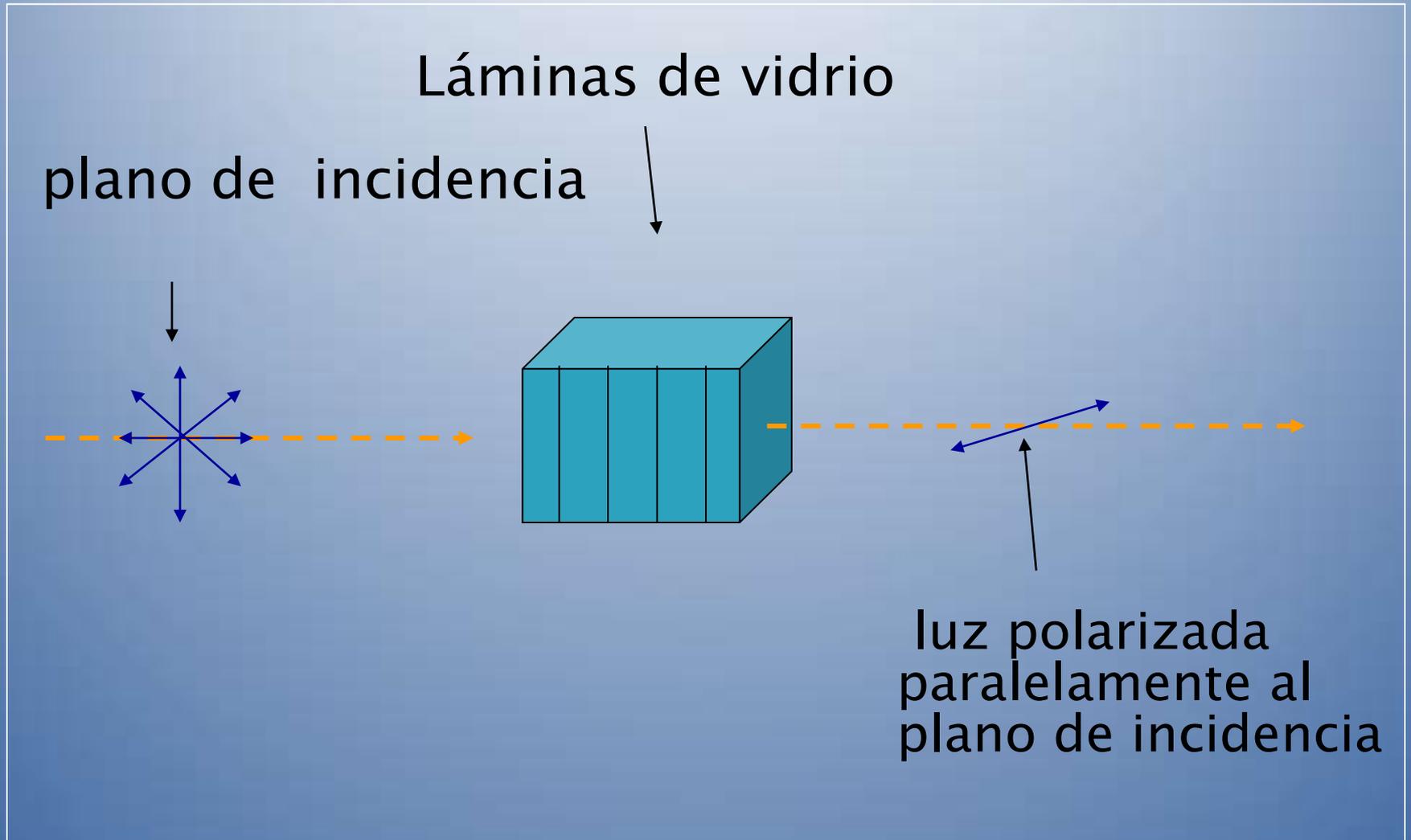
o sea,

$$\operatorname{tg} \theta_p = n_2 / n_1$$

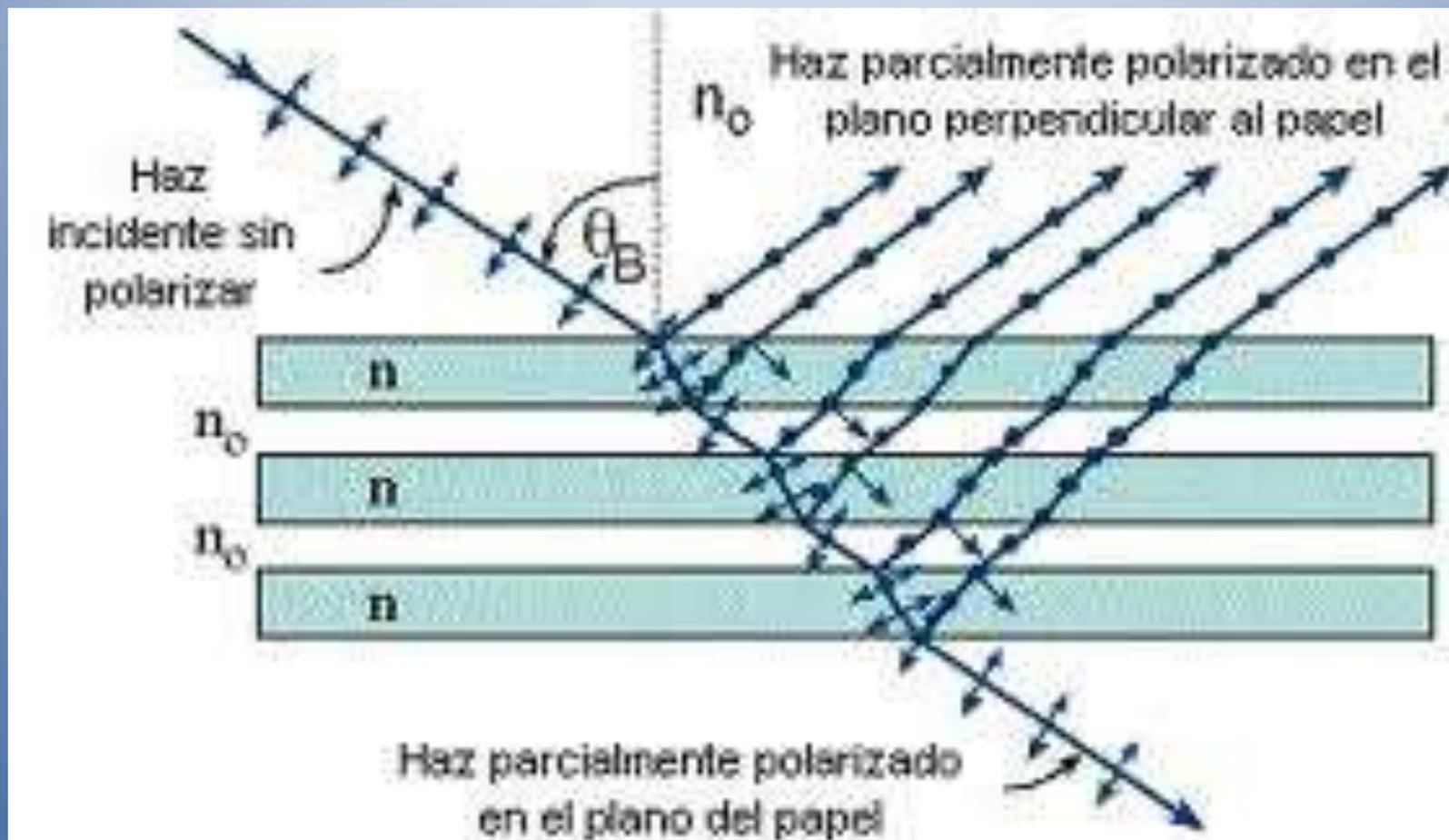
(Ley de Brewster)



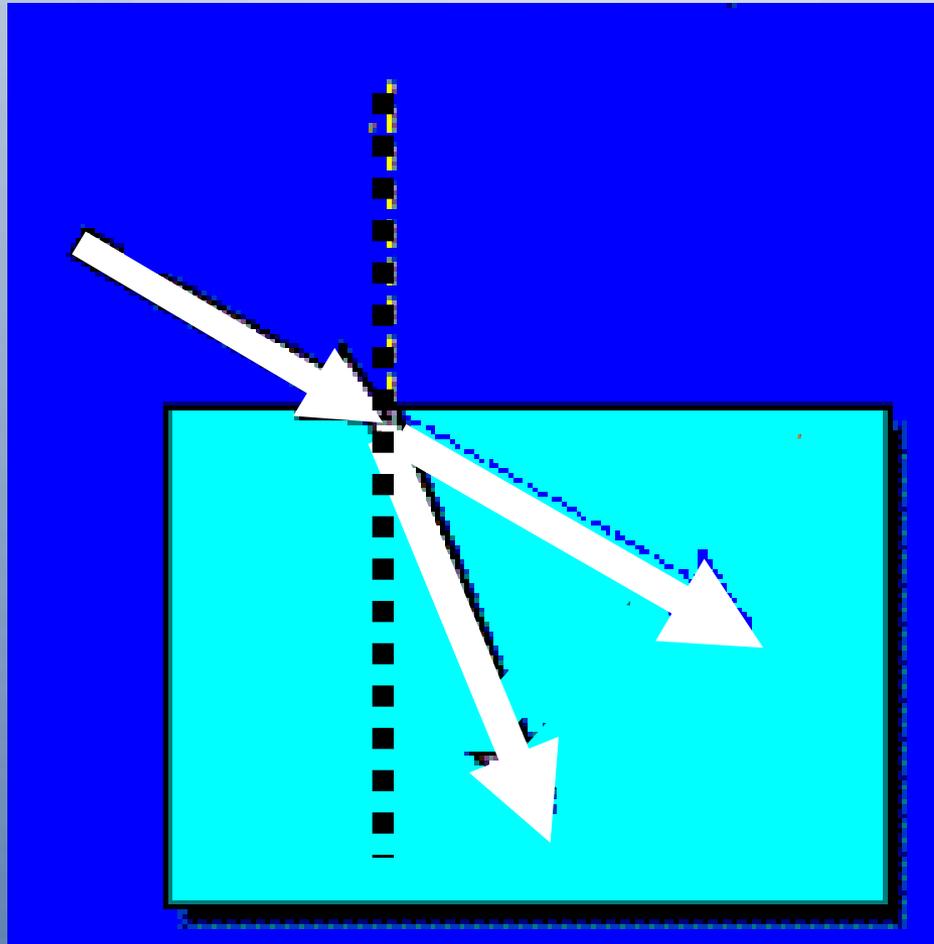
Polarización por Refracción



Polarización por Refracción



Polarización por doble Refracción



Polarización por doble Refracción

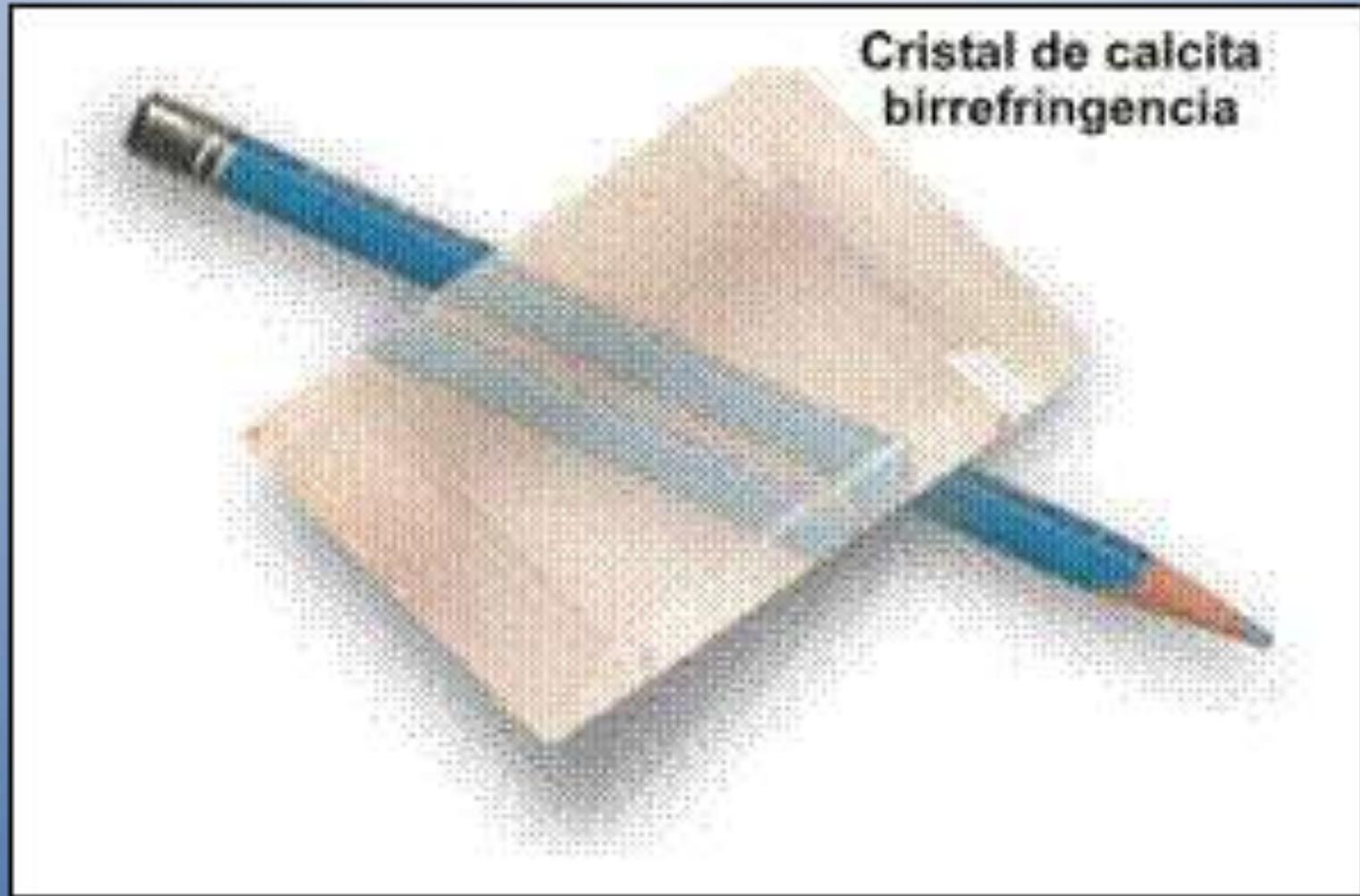
La Birrefringencia, o doble refracción, es un fenómeno complicado que se presenta en la calcita y en otros cristales no cúbicos y en algunos plásticos sometidos a tensión como el celofán. En la mayoría de los materiales la velocidad de la luz es la misma en todas las direcciones, estos materiales son isótropos.

Debido a su estructura atómica, los materiales birrefringentes son anisótropos.

La velocidad de la luz depende de su dirección de propagación a través del material. Cuando un rayo de luz está incidiendo sobre estos materiales puede separarse en dos rayos denominados **rayo ordinario** y **rayo extraordinario**.

Estos rayos están polarizados en direcciones mutuamente perpendiculares y se propagan con diferentes velocidades. Dependiendo de la orientación relativa del material y de la luz incidente, los rayos pueden propagarse también en direcciones diferentes.

Polarización por doble Refracción



Polarización por Absorción Selectiva

También llamada Polarización por Dicroísmo.

Algunas sustancias anisótropas absorben las ondas ordinaria y extraordinarias en proporciones diferentes de manera que estas sustancias transmiten la luz que tiene su plano de polarización paralelo a una dirección particular del material, y absorbe fuertemente la luz que tiene su plano de polarización perpendicular a esta dirección.

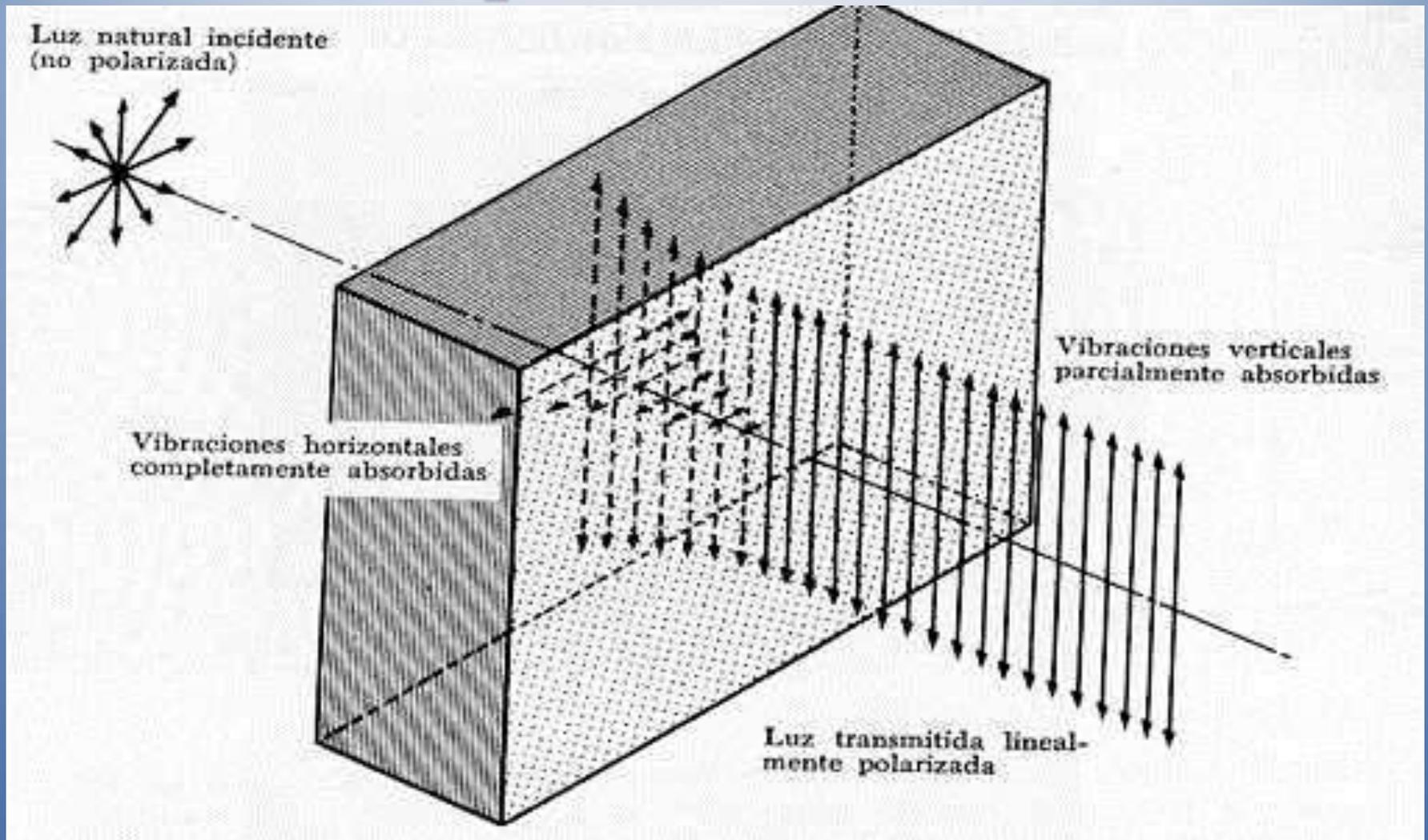
Polarización por Absorción Selectiva

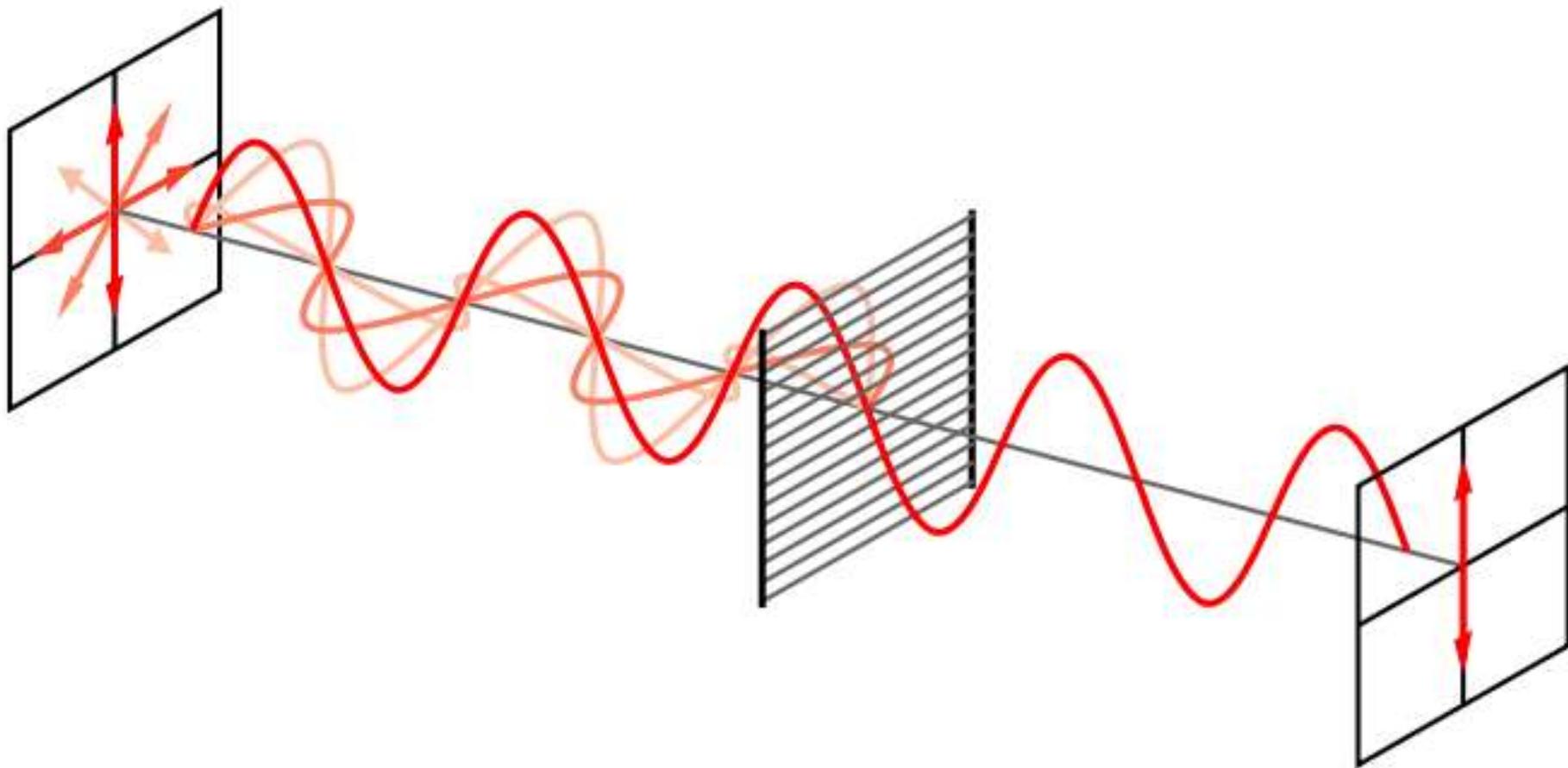
Dicroísmo, propiedad de algunos materiales de absorber selectivamente una de las componentes transversales del campo eléctrico de una onda más que las otras.

Este ocurre también como fenómeno óptico en los cristales líquidos debido en parte a la anisotropía óptica que presentan las estructuras moleculares de estos materiales; ejm: turmalina.

En esta situación un haz de luz natural que se propague por una porción de material de este tipo lo suficientemente gruesa, aparecerá gradualmente polarizado en un plano, ya que una de las ondas, la ordinaria o la extraordinaria, será casi completamente absorbida.

Polarización por Absorción Selectiva





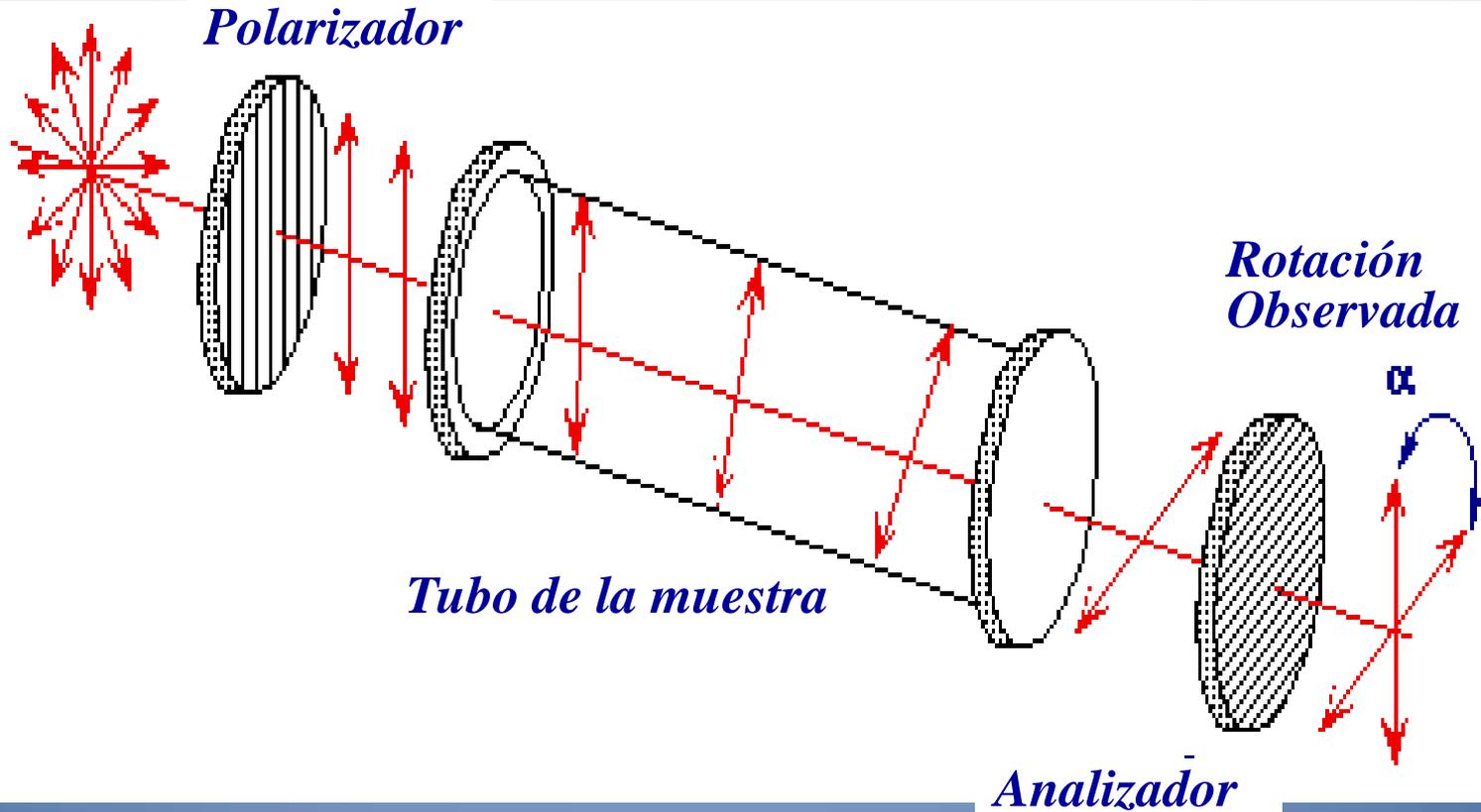
ACTIVIDAD ÓPTICA

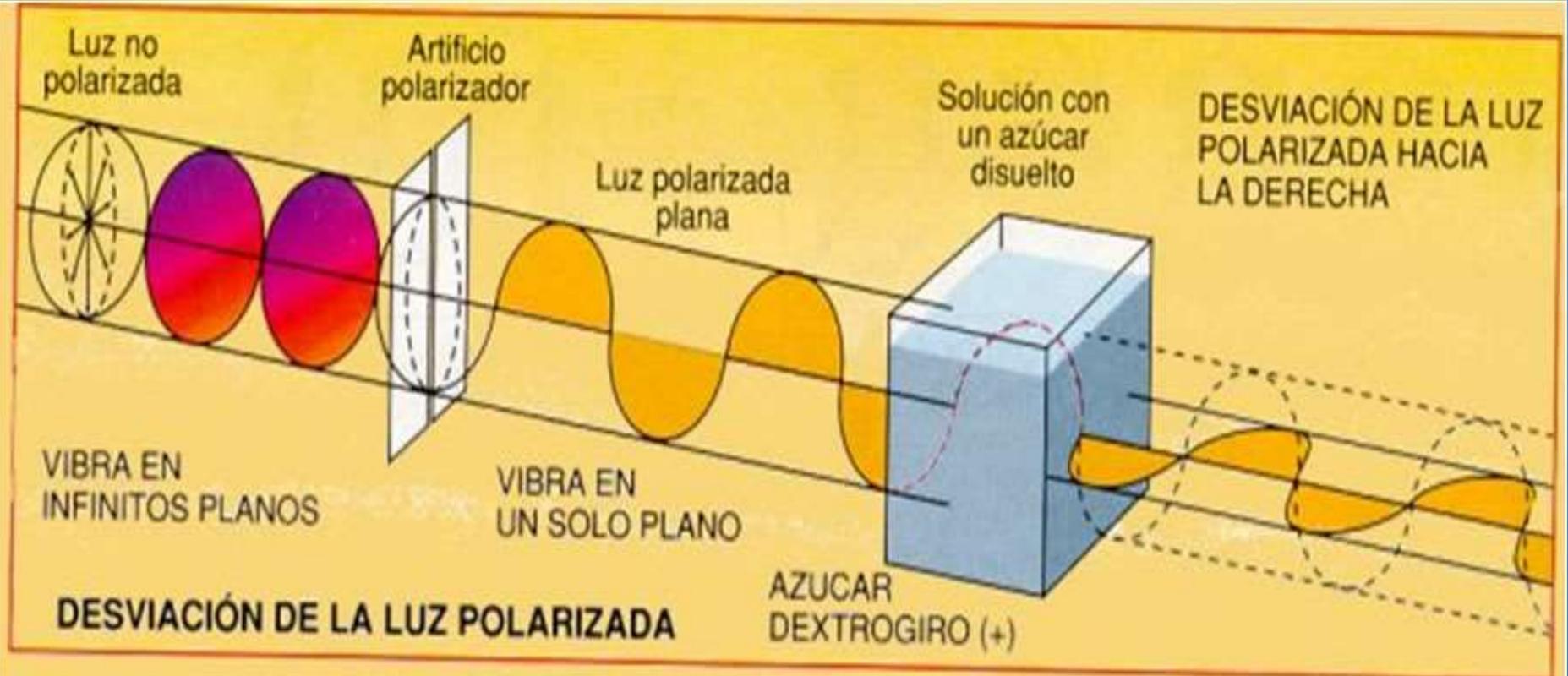
Se llama así a un fenómeno relacionado con el carácter transversal de la luz como es la rotación del plano de polarización.

Si un haz de luz polarizada pasa a través de una sustancia ópticamente activa, la onda transmitida está polarizada linealmente, pero en un plano que forma un ángulo determinado con el plano de incidencia.

ACTIVIDAD ÓPTICA

Fuente luminosa





El plano de luz polarizada se desvía al atravesar una solución que contiene un azúcar. (Tomado de Biología COU - Anaya)

Variables que afectan la Rotación Óptica:

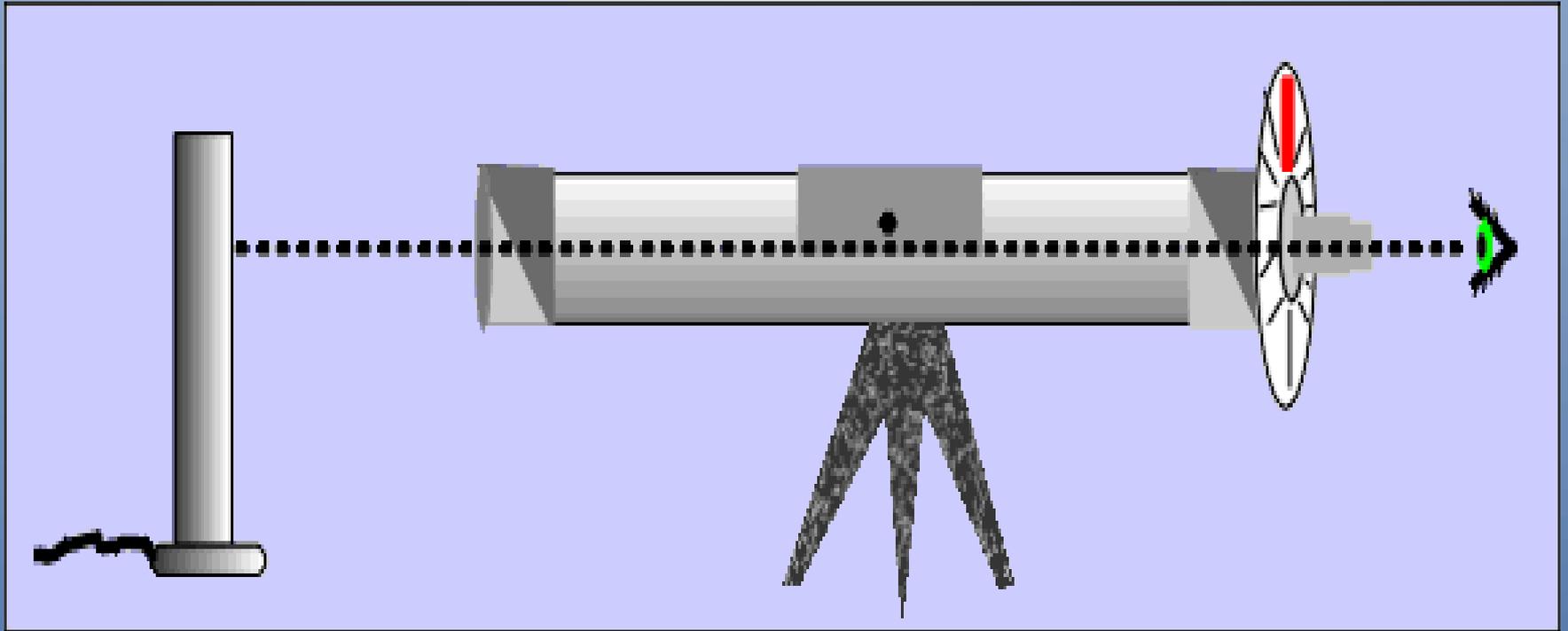
- Longitud de la onda de radiación
- Longitud de la Trayectoria óptica
- Temperatura
- Concentración / Densidad

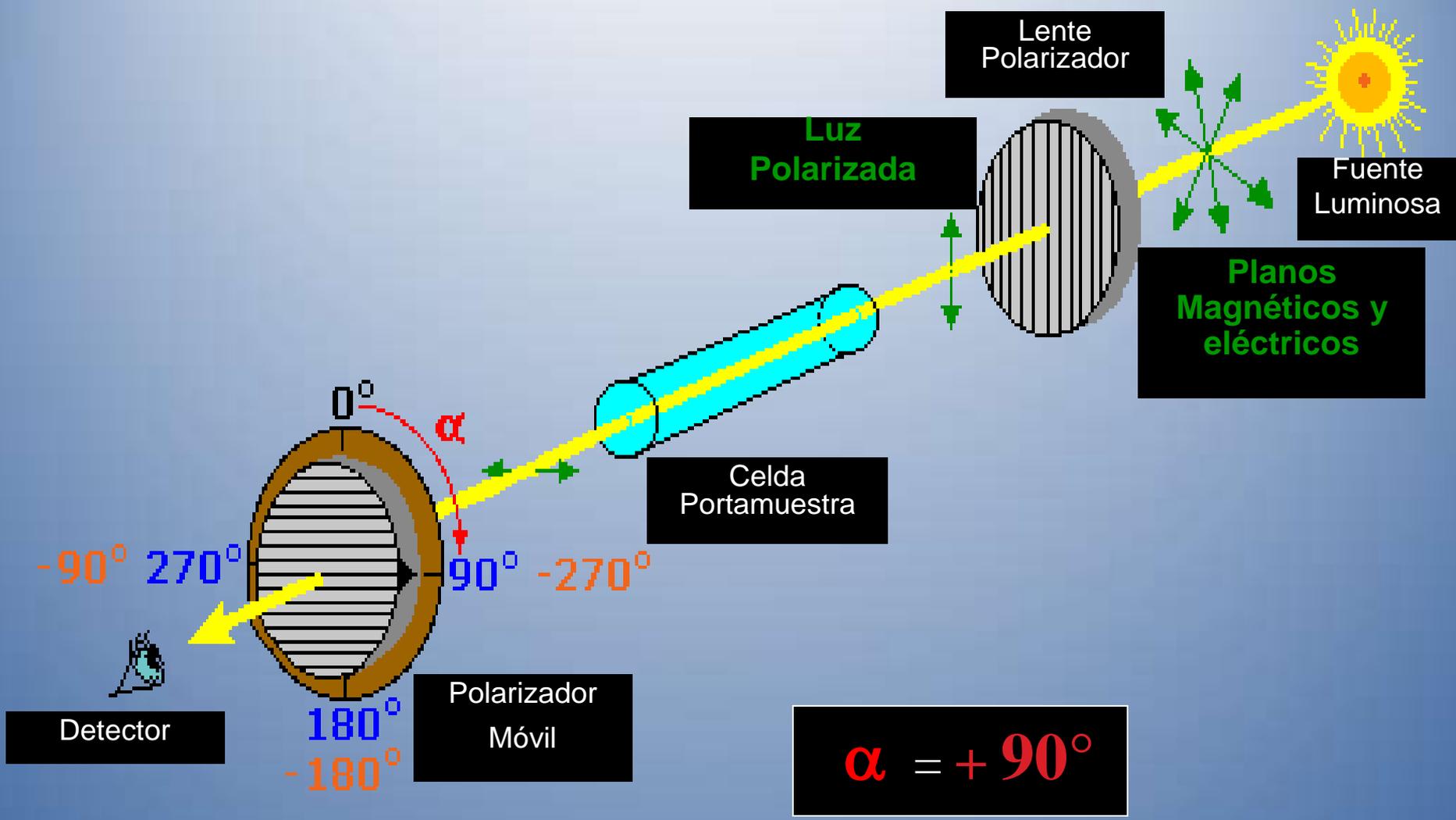
Rotación Específica

- ▶ La rotación específica o potencia rotatoria específica se define como:
$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l * c}$$

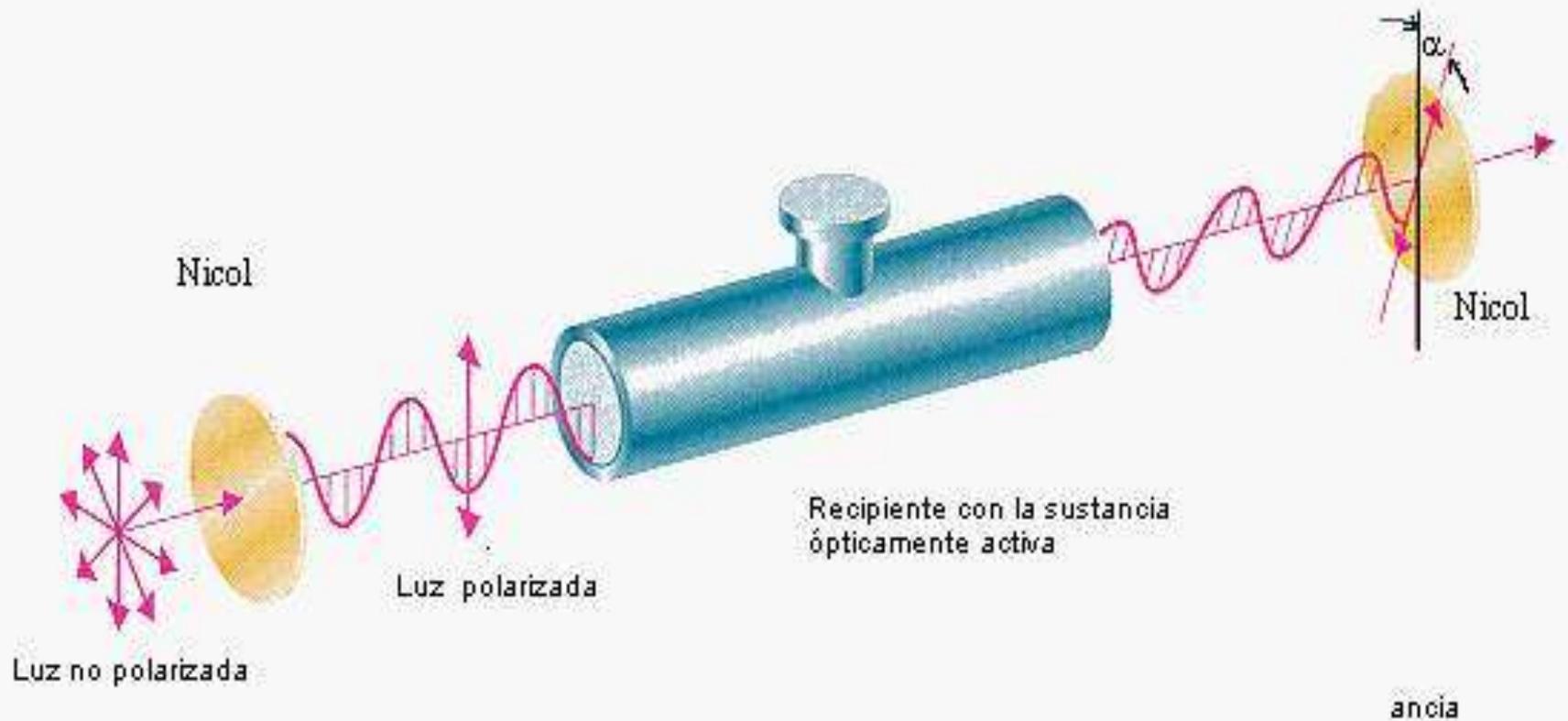
donde alfa es el ángulo de rotación (grados), l la longitud del tubo en decímetros y c la concentración en g/ml. Conviene que la longitud del tubo de muestras sea, al menos, de 10 cm de altura. La mayor parte de las rotaciones específicas se miden a 20°C y con la línea D (589 nm) del sodio.

Polarímetro





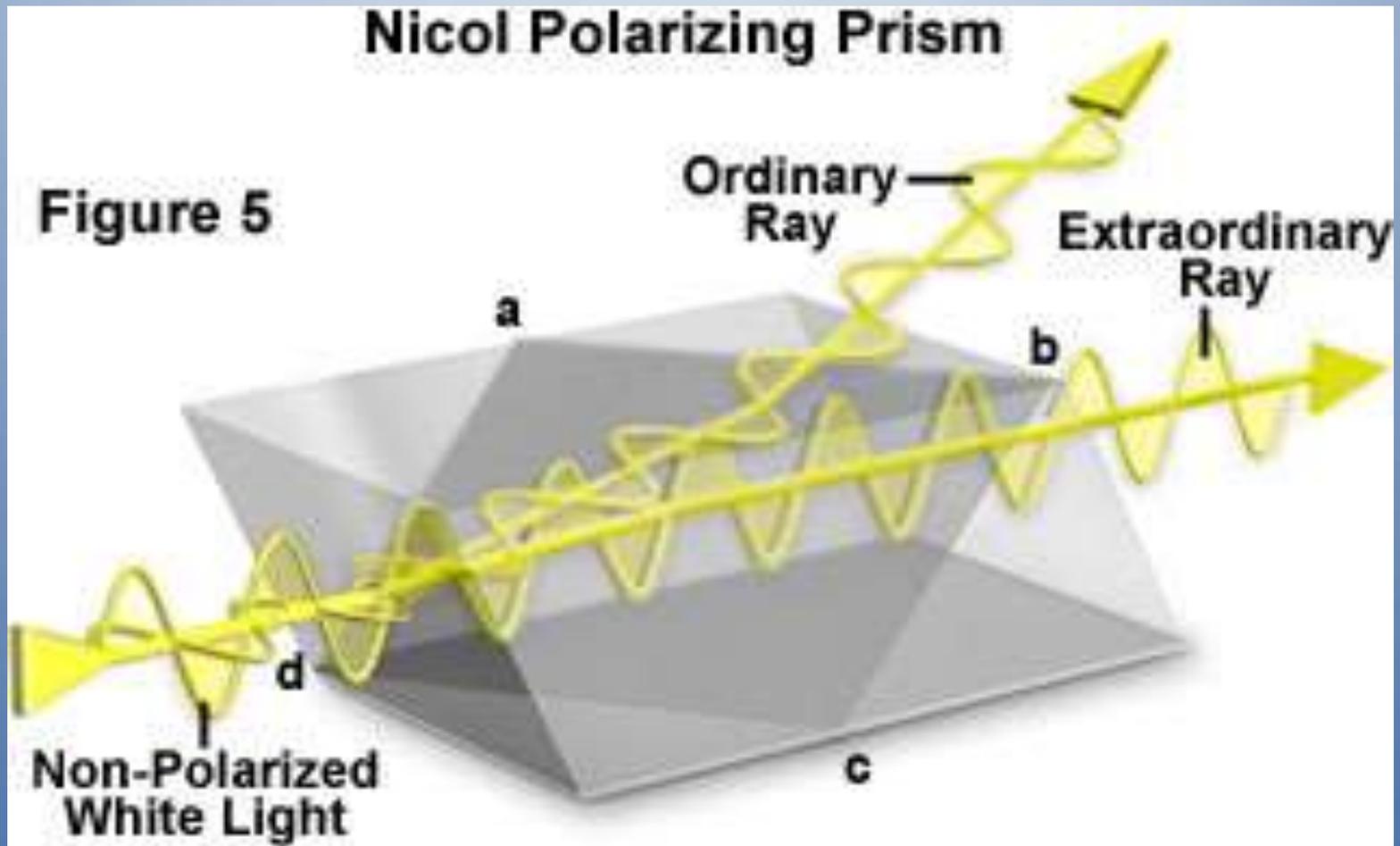
Partes del Polarímetro

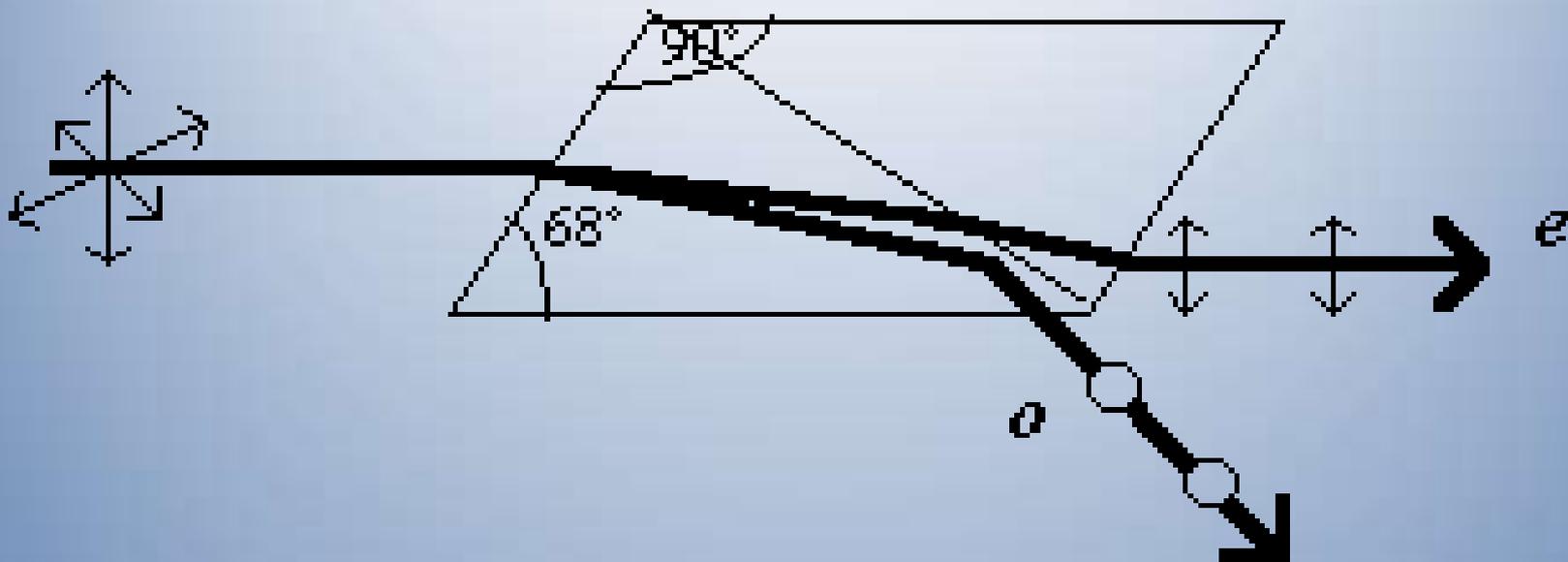


Prisma de Nicol

- ▶ En 1828, el fabricante de instrumentos escocés **William Nicol** ideó los prismas que acabaron siendo conocidos con su nombre, que se convirtieron ,más adelante ,en una pieza clave de los polarímetros.
- ▶ Se trataba de dos porciones de Espato de Islandia, una variedad incolora de la calcita, unidas por una de sus caras con una capa delgada de Bálsamo del Canadá.

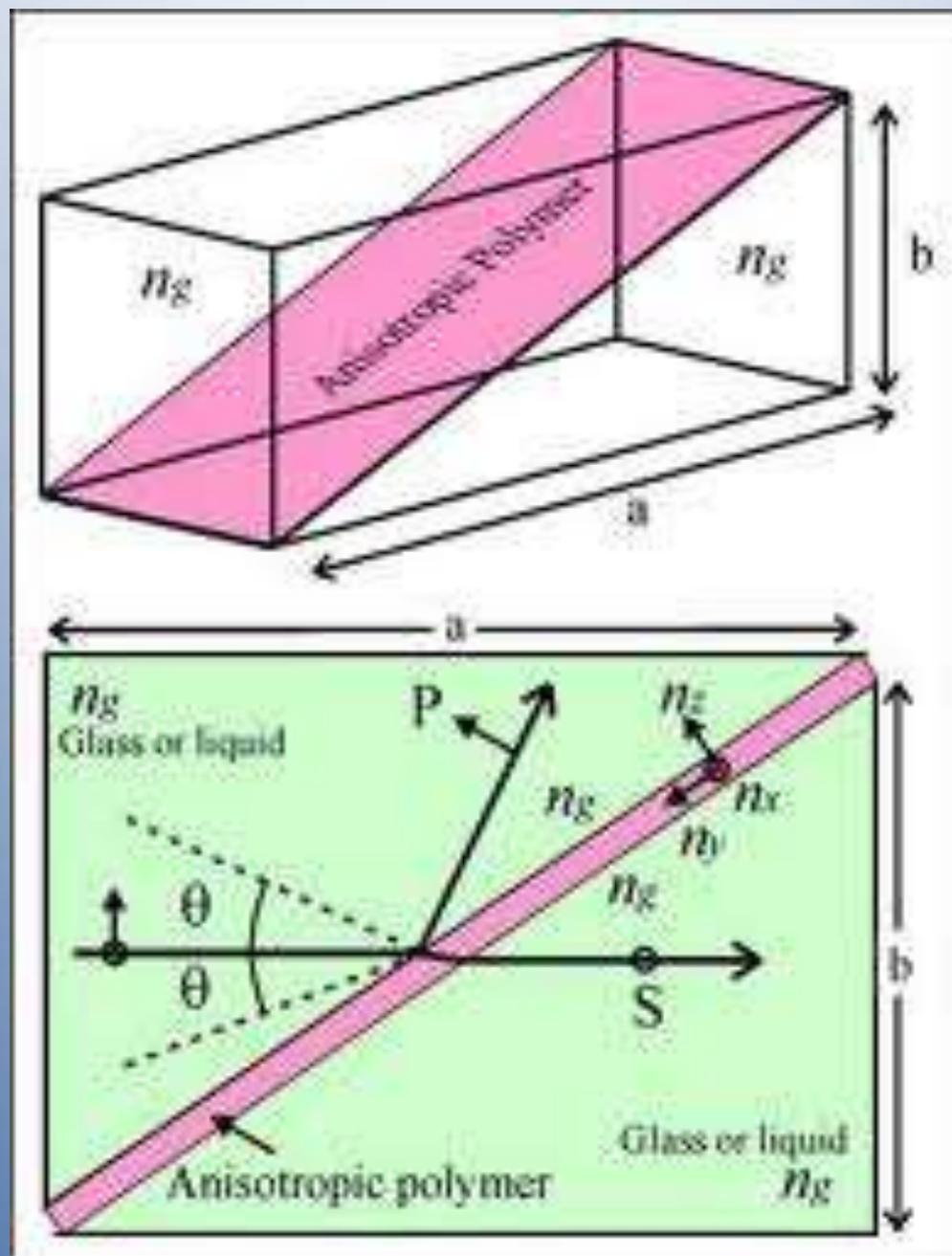
Prisma de Nicol





E = RAYO EXTRAORDINARIO → **REFRACCIÓN**
↓
POLARIZACIÓN

O = RAYO ORDINARIO → **REFLEXIÓN**



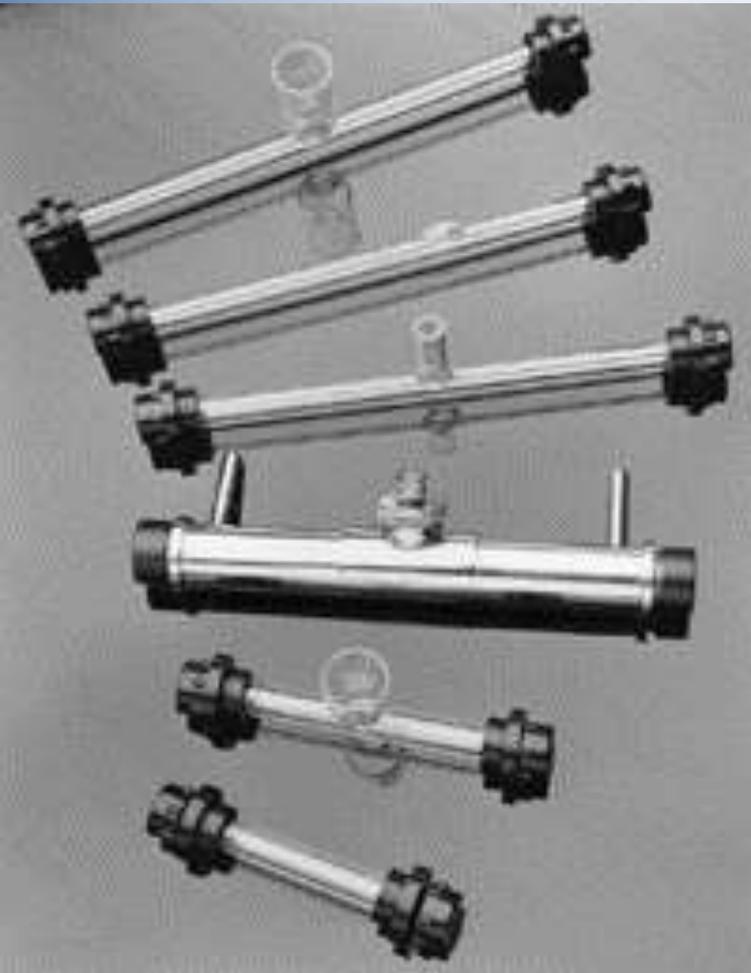
Prisma de Nicol

- ▶ Un prisma Nicol permite polarizar en un determinado plano, de modo que, al pasar por un nuevo prisma de Nicol, sólo se observa la intensidad luminosa inicial si éste último se encuentra en la misma posición que el primero.
- ▶ Y es a este último al que se la llama **PRISMA ANALIZADOR**.

- ▶ Si entre los dos prismas se coloca una sustancia ópticamente activa, el plano de luz polarizada girará al pasar a través de una sustancia y, por lo tanto, el segundo prisma deberá ser colocado en una posición ligeramente diferente al primero para observar luz. La diferencia entre la posición del primero y la del segundo indica el poder rotatorio de la muestra analizada.

- ▶ Si el tubo del polarímetro está vacío, o si se encuentra presente una sustancia ópticamente inactiva, los ejes de la luz polarizada plana y del analizador estarán completamente paralelos cuando el instrumento da una lectura de 0° y el observador detectara que se transmite una cantidad máxima de luz. Si por lo contrario, el tubo contiene una sustancia ópticamente activa, por ejemplo una solución de un enantiómero, el plano de polarización de la luz habrá girado a medida que pasa a través del tubo. Para detectar la máxima brillantez de la luz el observador tendrá que hacer girar el eje del analizador en dirección de las manecillas del reloj o en dirección contraria.

COMPARTIMIENTO DE LA MUESTRA



Son tubos cilíndricos, generalmente de 10 a 20 cm de longitud. Los extremos del tubo son discos planos de vidrio, los cuales se fusionan al tubo con tapones enroscados.

Los tubos están rodeados de una camisa para controlar la T° y eso hace mediciones más precisas.

APLICACIONES

- ▶ Análisis Cualitativo
- ▶ Análisis Cuantitativo
- ▶ Determinación Estructural

Análisis Cuantitativo:

- ▶ Se analizan compuestos ópticamente activos ,empleando curvas de calibración .
- ▶ La concentración es directamente proporcional a la rotación específica.
- ▶ Si hay otros materiales ópticamente activos en la muestra, la rotación óptica obtenida será la sumatoria de los correspondientes a cada una de las sustancias que se encuentran presentes en la muestra.

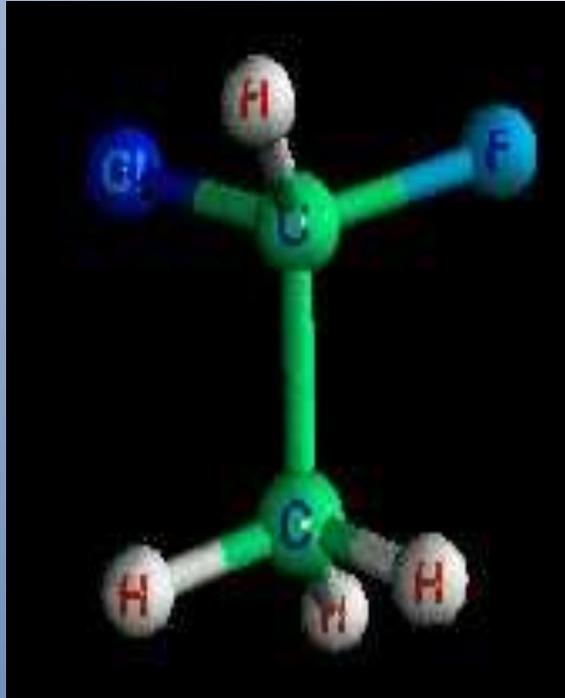
- ▶ A través de esta medida se puede hallar la concentración, contenido y pureza de la sustancia.
- ▶ La polarimetría es empleada en control de calidad, control de procesos e investigación farmacéutica y química, en aceites esenciales, saborizantes e industria alimenticia.
Separación de isómeros ópticos.

- ▶ En el campo de el control de calidad y control de procesos la polarimetría se usa las mas diferentes ramas, como
- ▶ farmacéutica (aminoácidos, analgésicos, cocaína, dextrosa, codeína, antibióticos,...)
, alimentación (carbohidratos, glucosa, maltosa, monosacáridos naturales),
química (biopolímeros, polímeros sintéticos, polímeros naturales...), etc.

Determinación Estructural: Enantiómeros

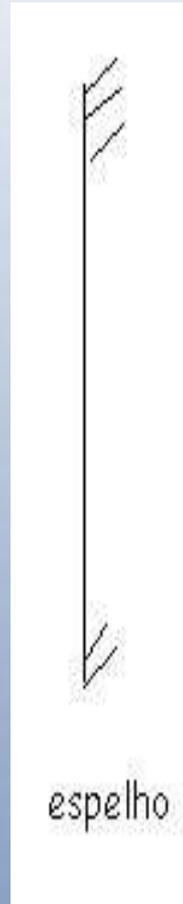
Los enantiómeros son imágenes especulares no superponibles. Se caracterizan por poseer un átomo unido a cuatro grupos distintos llamado asimétrico o quiral.

Enantiómeros (moléculas asimétricas)

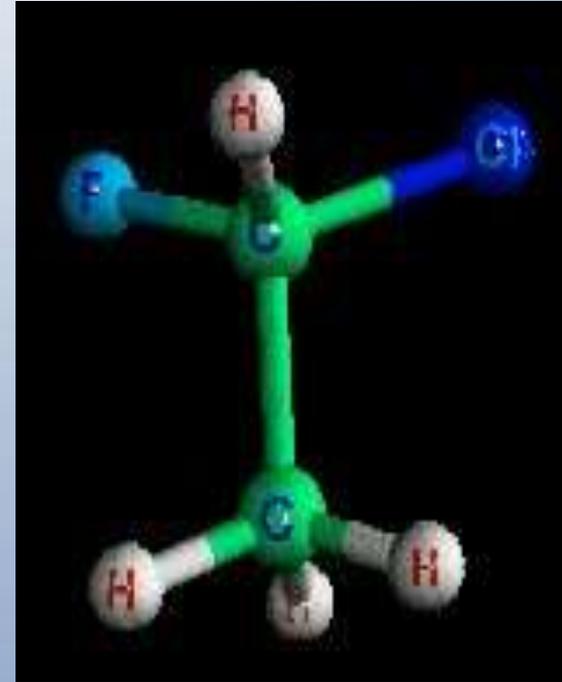


Desvió $+5.9^\circ$

Dextrógiro



espelho

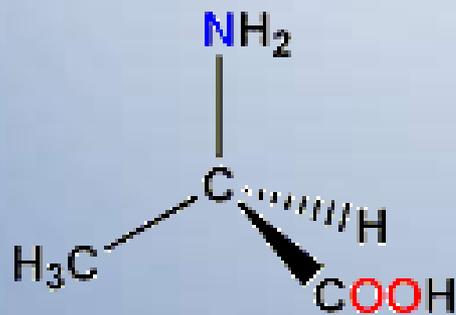


Desvió -5.9°

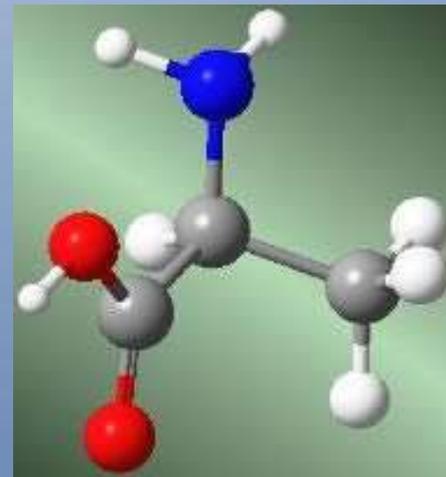
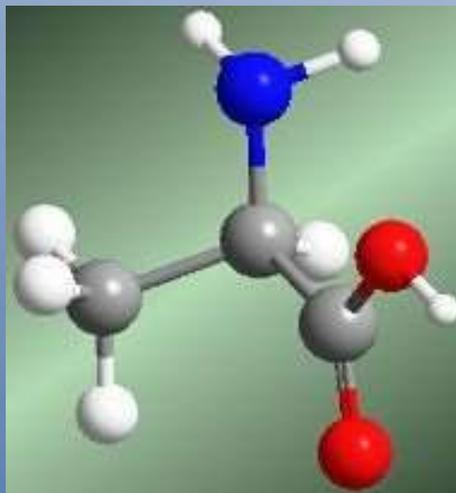
Levógiro

Los Isómeros ópticos poseen "Imagen especular"

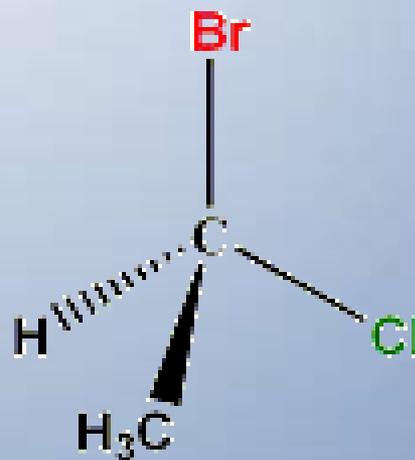
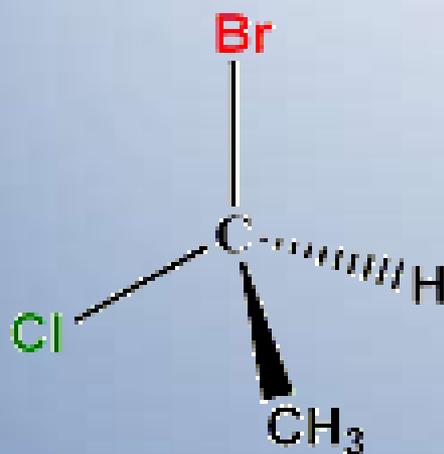
Ejemplo de enantiómeros: (R) y (S)-Alanina



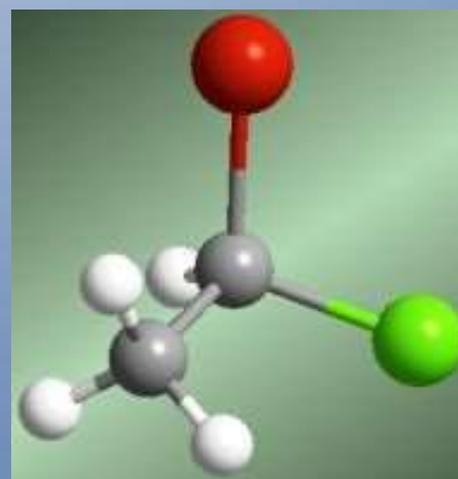
Espejo



Enantiómeros: (R) y (S)-1-Bromo-1-cloroetano

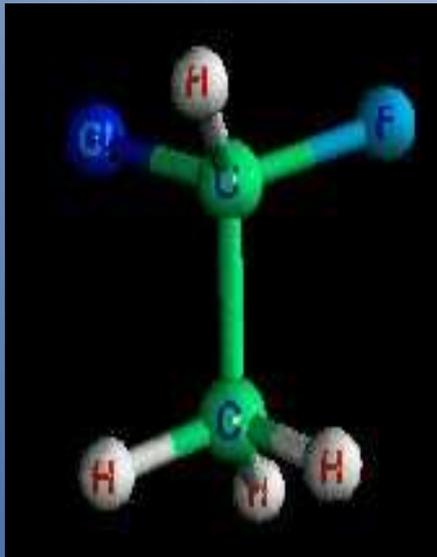


Espejo

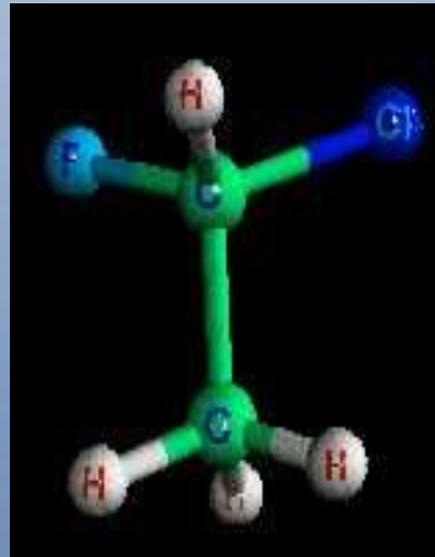


MEZCLA RACEMICA

Es la mezcla de isómeros ópticos, con 50% de levógiro y 50% de dextrógiro.
(ópticamente inactiva)



+



=

Mezcla
Racemica

MEZCLAS RACÉMICAS

- ▶ Es una solución de cantidades iguales de dos enantiómeros.
- ▶ No es ópticamente activa.
- ▶ Se llama también modificación racémica, racemato, par (d,l) o (par)(±).
- ▶ Por ejemplo: El 2-butanol racémico se denomina (±)-2-butanol o (d,l)-2-butanol.

ACTIVIDAD ÓPTICA

- ▶ Capacidad de hacer girar el plano de la luz polarizada.
- ▶ La presentan los enantiómeros puros o mezclas no equimolares.
- ▶ Los compuestos enantioméricos presentan la actividad óptica en la misma proporción pero en direcciones opuestas.
- ▶ Rotación dextrorrotatoria (+): en sentido de las manecillas del reloj.
- ▶ Rotación levorrotatoria (-): en sentido contrario).
- ▶ La rotación específica (α) es la única propiedad física que diferencia a una par de enantiómeros

Rotación Específica

Rotación específica

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l * c}$$

l = longitud de la celda en dm , c = concentración en g/ml
 D = longitud de onda (nm) igual a 589 nm (línea D del Na)

Isómero

Carvona extracto de comino: $[\alpha]_D = +62.5^\circ$

(+)-Carvona o *d*-Carvona

Carvona extracto de menta: $[\alpha]_D = -62.5^\circ$

(-)-Carvona o *l*-Carvona

Acido Láctico de tejido muscular: $[\alpha]_D = +2.5^\circ$

(+)-Acido Láctico o *d*-Acido Láctico

Acido Láctico de Leche: $[\alpha]_D = -2.5^\circ$

(-)-Acido Láctico o *l*-Acido Láctico

POLARIMETRO



IMPORTANCIA DE LOS PRUEBAS

- ▶ Los aminoácidos biológicamente activos siempre son siempre levógiros ya que los dextrógiros no tienen acción biológica.
- ▶ La glándula tiroides, produce las llamadas hormonas tiroideas: tiroxina (T4) y triiodotironina (T3). Fueron las primeras hormonas identificadas en esta glándula. De acuerdo a su capacidad biológica para inhibir la secreción de TSH y corregir el hipotiroidismo, son los derivados levógiros los que poseen las acciones fisiofarmacológicas, metabólicas y calorigénicas de las hormonas tiroideas. Se estima que la DT4 sólo posee un 4 % de la actividad de la LT4 .

Importancia de la enantioselectividad en los medicamentos



"Durante su embarazo, a mi madre le recetaron talidomida contra los mareos matutinos. Mi madre tomó talidomida dos veces, dos cucharaditas de té en total. La talidomida fue la causa de mis discapacidades congénitas, por las que he necesitado 32 operaciones en toda mi vida y he pasado unos ocho años en el hospital antes de cumplir los 16, en una ciudad distinta a la que vivían mis padres".