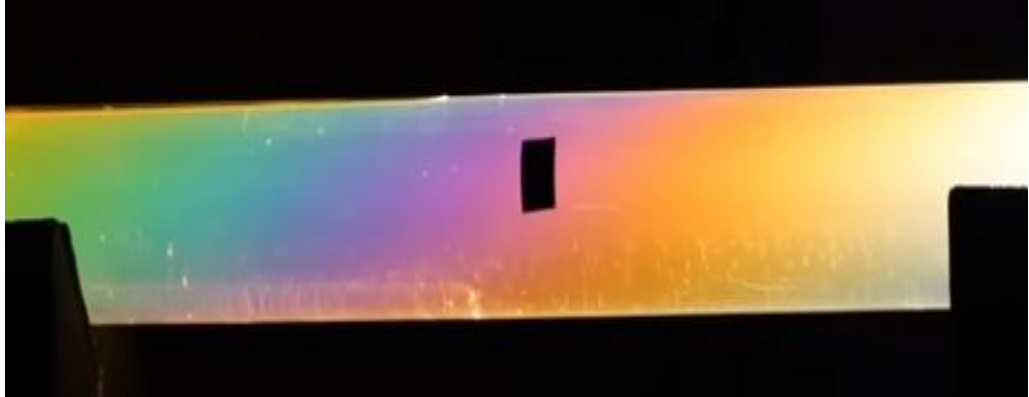


ACTIVIDAD ÓPTICA



Erick Barrios Barocio.
Laboratorio de Óptica, v.2019

La interacción entre el campo electromagnético de la luz y la estructura de diferentes moléculas es un tema de estudio muy importante. Existen ciertos compuestos o moléculas que presentan una estructura tal que interactúa de forma muy particular con la polarización del campo. Esta interacción proporciona información sobre el tipo de molécula presente en cierta sustancia, lo cual es utilizado en aplicaciones prácticas de análisis químico, y que van desde aplicaciones en el sector alimenticio hasta el sector salud.

Contenido

1	El Campo Electromagnético y la Actividad Óptica.....	3
2	Isomería Óptica.....	6
2.1	AZUCARES.....	6
3	Medición de la Actividad Óptica.....	6
3.1	JARABE DE MAÍZ.....	6
3.2	AZUCARES.....	7
4	Análisis de Datos.....	7
5	Practica.....	7
5.1	OBJETIVO.....	7
5.2	MATERIAL.....	7
6	Referencias.....	8

La actividad óptica es un fenómeno debido a la presencia de enantiómeros en la sustancia. Estos son conjuntos de moléculas que se diferencian entre ellas por su configuración espacial, principalmente por ser imágenes especulares unas de otras ^[1]. Esta diferencia produce birrefringencia, haciendo que el plano de polarización de la luz que pasa por la muestra gire. La rotación puede ser levógira (contrario al sentido horario) o dextrógira (en sentido horario) dependiendo del enantiómero con el que se trabaje o el que predomine en una mezcla.

En 1815 el físico Jean Baptiste Biot observó que, cuando un haz de luz polarizada linealmente atraviesa una solución de ciertas moléculas orgánicas (denominadas ópticamente activas), como azúcar, el plano de polarización gira. Distinguió entre sustancias que producen rotaciones de sentido dextrógiro (rotatorias D) y sustancias que producen rotación levógira (rotatorias L). Augustin Fresnel, en 1825 propuso que estos materiales presentan una birrefringencia circular, es decir, el material posee un cierto índice de refracción (n_R) para los estados con polarización circular derecha (R), y otro (n_L) para los estados con polarización circular izquierda (L). Debido a que la luz linealmente polarizada se puede representar como una superposición de estados R y L, al atravesar un medio ópticamente activo, sufre un desfase relativo entre los dos estados, lo cual provoca un cambio en el estado de polarización lineal observado al salir de la muestra ^[1, 2]. Así, existen sustancias ópticamente activas, donde el principal contribuyente al poder rotatorio viene de las propiedades de las moléculas individuales.

La actividad óptica está presente en la industria gracias al uso de los Polarímetros, que presentan una configuración similar al esquema de la Figura 1, consistente en una fuente de luz, un polarizador fijo, el tubo del polarímetro (donde se vierte la muestra) y un polarizador graduado que se puede girar (conocido como analizador); de esta forma se puede medir la rotación del ángulo de polarización que sufre la luz al pasar por la muestra ópticamente activa mediante una medición experimental de polarización lineal con el

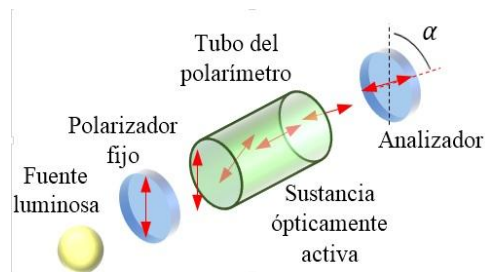


Figura 1. Esquema del funcionamiento de un polarímetro.

método de Malus ^[2], permitiendo la caracterización de su poder rotatorio y en consecuencia de su composición química (determinando la pureza de la sustancia).

1 EL CAMPO ELECTROMAGNÉTICO Y LA ACTIVIDAD ÓPTICA.

Para comprender el papel de la teoría electromagnética en la actividad óptica, partimos de asumir que se tiene, una onda linealmente polarizada formada por la superposición de un estado R y un estado L que se propaga en la dirección del eje z dentro de un material ópticamente activo, (Figura. 2), es decir:

$$\vec{E}_R = \frac{E_0}{2} [\cos \theta_R \hat{i} + \sin \theta_R \hat{j}] \quad (1)$$

$$\vec{E}_L = \frac{E_0}{2} [\cos \theta_L \hat{i} - \sin \theta_L \hat{j}] \quad (2)$$

con $\theta_R = k_R z - \omega t$, $\theta_L = k_L z - \omega t$, $\omega = cte$, $k_R = k_0 n_R$ y $k_L = k_0 n_L$. Siendo el estado resultante (Figura. 2c):

$$\vec{E} = E_0 \cos \left[\frac{(k_R + k_L)z}{2} \omega t \right] (\cos \alpha \hat{i} - \sin \alpha \hat{j}) \quad (3)$$

Donde $\alpha = \frac{(k_L - k_R)z}{2} = \frac{k_0(n_L - n_R)z}{2}$. De la Figura 3a:

$$\alpha = \frac{(k_L z - \omega t) - (k_R z - \omega t)}{2} = \frac{1}{2}(\theta_L - \theta_R) \quad (4)$$

Por otro lado, si la longitud de la muestra (o medio de propagación) es l y dado que $k_0 = 2\pi/\lambda$, se encuentra que:

$$\alpha = \frac{\pi l}{\lambda} (n_L - n_R) \quad (5)$$

Es decir, el cambio del ángulo de la polarización lineal emergente de la muestra, respecto a la entrante, depende de la diferencia en los índices n_L y n_R , y de la longitud de la muestra ^[2]. Sustituyendo la ecuación 5 en la 3, y tomando $\gamma = \frac{2\pi(n_L + n_R)z}{\lambda} - \omega t$, se pueden distinguir dos casos:

1) Si $n_L > n_R$ (caso dextrógiro) entonces $\alpha > 0$, por lo que \vec{E} se ve como en la Figura 3b, siendo $\vec{E} = E_0 \cos \gamma (\cos \alpha \hat{i} - \sin \alpha \hat{j})$.

2) Si $n_R > n_L$ (caso levógiro) entonces $\alpha < 0 \Rightarrow \alpha = -|\alpha|$, por lo que \vec{E} se ve como en la Figura. 3c, siendo $\vec{E} = E_0 \cos \gamma (\cos |\alpha| \hat{i} + \sin |\alpha| \hat{j})$.

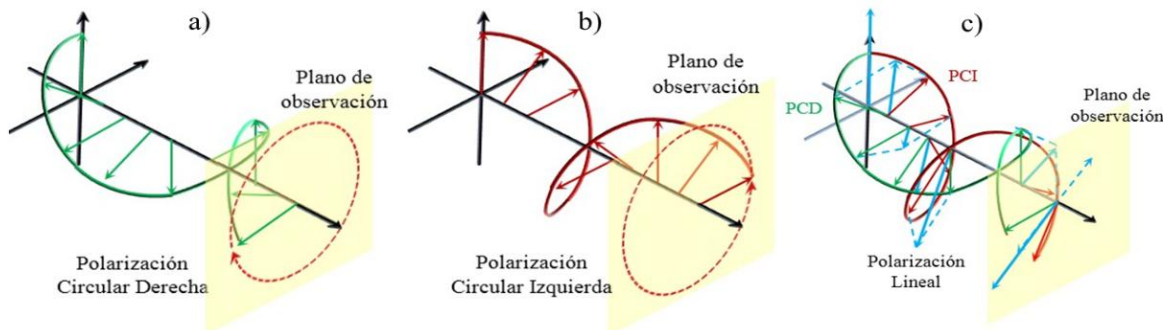


Figura 2. a) Polarización circular derecha (R). b) Polarización circular izquierda (L). c) Superposición de ambas polarizaciones.

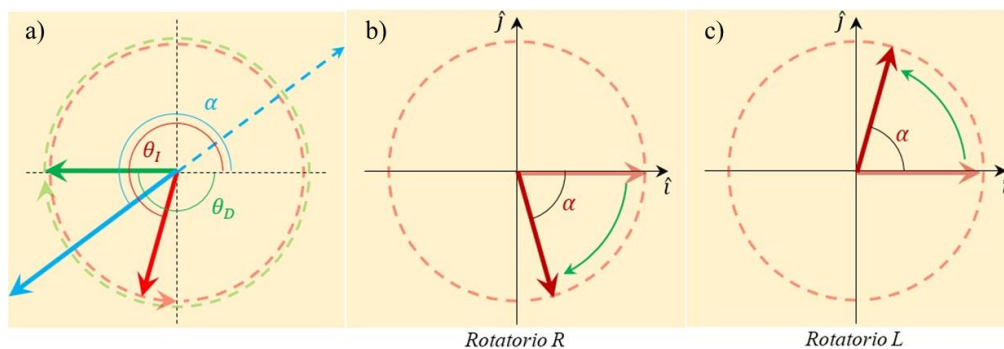


Figura 3. a) La superposición de polarizaciones circulares genera polarización lineal. b) Polarización dextrógira. c) Polarización levógira.

Por otro lado, se encuentra que el ángulo de rotación del plano de polarización también es dependiente de la concentración de moléculas ópticamente activas en la muestra, ya que los índices de refracción presentes en la ecuación 5 son función de las moléculas solventes y de las moléculas ópticamente activas disueltas, así como de la longitud de onda empleada en el experimento ^[1]. Esto permite cuantificar la cantidad porcentual de una cierta molécula en una solución respecto de una referencia (la cual podría ser una solución pura de la molécula).

Existen varias convenciones para determinar y reportar la propiedad de la rotación específica de las sustancias, la más común se establece tomando una longitud de una muestra de $l = 10 \text{ cm}$ y la longitud de onda de 589 nm; bajo estas condiciones se cuantifica la actividad óptica específica ($[\alpha]_D$) respecto de la concentración de la muestra C ^[1]:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{Cl} \quad (6)$$

En la bibliografía típica de química orgánica ^[1], se pueden encontrar tablas de valores de rotación específica (Tabla I), que ayudan a tener una referencia al momento de determinar su actividad óptica e identificar el compuesto con el que se trabaja.

Otra convención típica toma simplemente el ángulo de rotación de la polarización respecto de la longitud de la muestra (α/l). Esto es útil cuando se trabaja con sustancias puras o en situaciones donde la variación de concentración en una solución no es posible. Una sustancia, sencilla de encontrar y con gran poder rotatorio, que se coloca comúnmente en esta situación es el jarabe de maíz ($\frac{\alpha}{l} = +12^\circ/\text{cm}$) ^[2].

De las ecuaciones 5 y 6 se puede inferir que la rotación óptica de cada molécula varía debido a los cambios de la concentración o de la longitud de la muestra, por lo que en un análisis experimental se puede variar una u otra, dependiendo de las limitaciones experimentales. Por ejemplo, en el caso de aceites, no es sencillo encontrar solventes apropiados o disolverlos en agua para variar su concentración, por lo que variar la longitud de la muestra es una mejor opción; por otro lado, para azúcares, es fácil disolverlos en agua, por lo que es más sencillo variar la concentración.

Un análisis del cambio de polarización a través de muestras ópticamente activas, que se realiza midiendo la intensidad y variando el ángulo del analizador del montaje básico del polarímetro, origina curvas sinusoidales (de Malus) que van presentando un desplazamiento angular de acuerdo con la variación de algunos de los factores presentes en la ecuación 5.

Si se varía l de las muestras analizadas, al observar el cambio en el ángulo de polarización, es posible ajustar una ecuación lineal del tipo:

Tabla I. Rotación específica de algunas moléculas ^[1, 3, 10, 11] . +: rotación dextrógira; -: levógira.	
Compuesto	$[\alpha]_D$
Sacarosa	+66.47
Fructuosa	-90.72.
Alcanfor	+44.26
Colesterol	-31.5
D-Limoneno	+123.8
L-Limoneno	-122.1
Agua	0

$$\theta_{min,Max} = ml + b \quad (7)$$

donde el subíndice *min* (o *Max*) se refiere a el mínimo de la curva (o máximo) y la ordenada al origen *b* se relaciona con el mínimo (o máximo) elegido de la curva de referencia (cuando no hay muestra); comparando la ecuación 5 con el modelo lineal se observa que la pendiente de la recta es equivalente al factor $\pi/\lambda (n_L - n_R)$, de donde es posible calcular la diferencia entre los índices de refracción del material como:

$$(n_L - n_R) = \frac{m\lambda}{\pi} \quad (8)$$

Para encontrar el poder rotatorio α/l , se deben tener las condiciones $l = 1 \text{ dm}$ y $\lambda = 589 \text{ nm}$, cosa que no siempre es posible debido a que la mayoría de los láseres son de una longitud de onda diferente, por lo que se debe dividir la ecuación 5 entre l , mientras que para corregir la variación creada al trabajar con una λ_i diferente a 589 nm se introduce un uno dado por λ_i/λ , tras realizar esto es posible identificar nuevamente la pendiente experimental, en términos de λ_i , llegando a:

$$(n_L - n_R) = \frac{m\lambda_i}{\pi} \frac{\lambda}{\lambda_i} \quad (9)$$

y, si lo que se quiere es saber la rotación específica solo se debe de dividir la ecuación 9 entre la concentración de la muestra. Por otro lado, si lo que se varía es la concentración C , también se puede ajustar una ecuación lineal similar a la ecuación 7, solo que esta vez la pendiente de la recta es equivalente al factor

$$\frac{\pi l (n_L - n_R)}{\lambda a}$$

donde el factor a es igual a la densidad de la sustancia entre su peso molecular $a = \rho/PM$, dando como resultado la concentración pura de la sustancia; así, cuando $C = a$ se recupera la ecuación 5. De lo anterior se tiene que:

$$(n_L - n_R) = \frac{ma\lambda}{\pi l} \quad (10)$$

en este caso, para determinar el ángulo de rotación específica nuevamente tomamos $l = 1 \text{ dm}$, $\lambda = 589 \text{ nm}$, así como $C = a$, suponiendo que se haya realizado el experimento con un valor de longitud diferente a 10 cm y una longitud de onda distinta se multiplica por factores de la forma l_i/l y λ_i/λ , consiguiendo así poner el ángulo de rotación específica en términos de la pendiente de la recta, tal que

$$\alpha_D = ma \frac{l}{l_i} \frac{\lambda_i}{\lambda_{589}} \quad (11)$$

cabe aclarar que si al realizar las mediciones, con el arreglo del polarímetro, el analizador se gira en sentido antihorario, mirándolo en dirección de la fuente, se debe de introducir un signo menos en las expresiones antes deducidas, si el sentido del giro del analizador es horario las ecuaciones no requieren ninguna corrección.

2 ISOMERÍA ÓPTICA.

Isomería es el término utilizado para referirse a moléculas que tienen la misma fórmula pero que, al ser desarrolladas, presentan variaciones. En particular la Isomería espacial (estereoisometría) óptica, son compuestos con los mismos átomos y enlaces, pero cuya orientación difiere en el espacio, tienen las mismas propiedades físicas y químicas, pero difieren en su interacción con luz polarizada (isómero dextrógiro (+) o levógiro (-)) (Figura. 4) [5]. En este tipo de moléculas no es posible pasar de un isómero a otro por medio de una simple rotación ya que estas moléculas son el reflejo especular una de otra, esta propiedad las clasifica como quirales [6], y aquellos isómeros que cumplen ser imágenes especulares no superponibles son nombrados enantiómeros [10].

D-Gliceraldehído L-Gliceraldehído

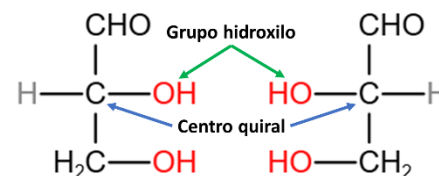


Figura 4. Isómeros ópticos del Gliceraldehído, se observa el carbono quiral o centro quiral y la diferencia de ubicación del grupo OH.

2.1 AZUCARES.

Algunos de los enantiómeros de más fácil adquisición son los monosacáridos y los disacáridos, en especial la glucosa, fructosa y sacarosa. Los monosacáridos son sólidos incoloros y cristalinos, solubles en agua; por ejemplo, el gliceraldehído, tiene dos isómeros ópticos, *D* y *L* (Figura 4). En estos azúcares, cuando el grupo OH se halla en el lado derecho respecto del centro quiral, se trata de un isómero *D*; cuando está a la izquierda es un isómero *L* [8]. La glucosa y la fructosa presentan estas características de isómero *D* [9]; mientras que los disacáridos que están formados por dos monosacáridos, la sacarosa es uno de ellos, presentan estas características de isómero *L*.

Los monosacáridos que conforman la sacarosa se pueden identificar mediante hidrólisis obteniendo un equivalente de glucosa y fructosa, pero que invierte el signo de la rotación óptica durante la hidrólisis de sacarosa ($[\alpha]_D = +66.5^\circ$) a una mezcla de glucosa/fructosa ($[\alpha]_D \approx -22.0^\circ$) [1].

3 MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD ÓPTICA.

En esta sección se detallan los procedimientos seguidos para manejar las sustancias con propiedades de rotación óptica y su caracterización.

3.1 JARABE DE MAÍZ.

El jarabe de maíz comercial es la sustancia, con actividad óptica, más accesible. En este caso, se usa jarabe de maíz para niños de la marca Karo. Para esta sustancia, se recomienda dejar fija la concentración de jarabe y solamente variar la longitud de camino óptico de la muestra, para esto se utilizan varios recipientes rectangulares de cristal de distintas longitudes (0.71 cm, 1.69 cm, 3.75 cm, 5.70 cm y 7.60 cm). Los recipientes se llenan con jarabe de maíz evitando generar burbujas que produzcan dispersión.

El arreglo experimental debe emular el funcionamiento de un polarímetro, consistiendo de un láser ($\lambda = (650 \pm 10) \text{ nm}$), dos polarizadores lineales (polarizador-

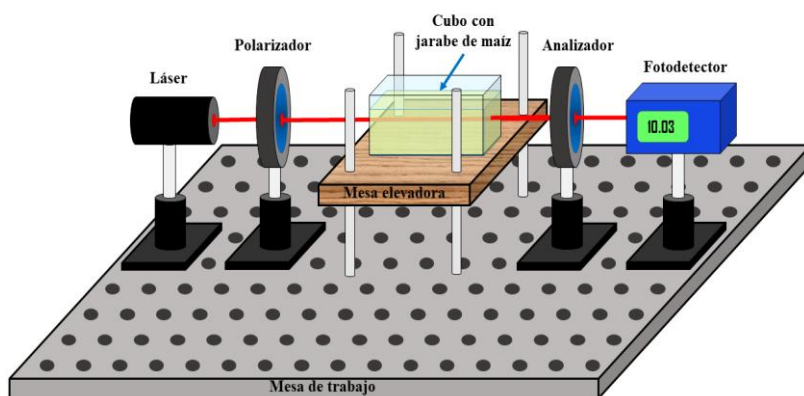


Figura 5. Esquema del montaje experimental para medir la actividad óptica.

analizador) y un radiómetro, dispuestos como se muestra en la Figura 5. Las muestras se colocan entre el polarizador y el analizador, sobre una mesa elevadora que permita ajustar la altura de la muestra al haz láser.

Posteriormente, se escoge una posición fija del eje de transmisión del polarizador (se recomienda 90°), y se realiza un análisis de la intensidad de salida del analizador como función de la posición angular de su eje de transmisión (Método de Malus). Esto se repite para cada longitud. Se recomienda graficar los datos de intensidad normalizados, y tomar como punto de estudio los máximos de intensidad.

3.2 AZUCARES.

La sacarosa y fructosa, también se pueden encontrar en cualquier supermercado. Para sacarosa, azúcar marca Savien, mientras que para la fructosa se utilizó Frusweet Fructosa de la misma marca. El montaje experimental es el mismo que para el jarabe de maíz, con la diferencia de que las distintas muestras de sacarosa o fructosa se preparan mediante la disolución de distintas concentraciones en agua, y colocándolas siempre en recipientes del mismo tamaño. La preparación de las muestras se lleva a cabo mezclando 15 g de sacarosa con 20ml de agua (concentración de 2.2 mol/L); otra de 21g de sacarosa con 19.5ml de agua; otra de 15.0g de fructosa con 20.0ml de agua y una de 21.0g de fructosa con 19.5ml de agua.

El procedimiento de medición con cada muestra es también el mismo que para el jarabe de maíz.

4 COMENTARIOS SOBRE EL ANÁLISIS DE DATOS.

Lo que se encontrará en las mediciones experimentales es que la posición de los máximos cada curva se desplaza al cambiar las condiciones de cada muestra, ya sea aumentando la longitud o la concentración. Analizando el comportamiento de estos valores mediante una gráfica de la posición de los máximos como función de la longitud de la muestra y aplicando un ajuste lineal se encontrará la relación entre la posición del máximo en función de la longitud de la muestra, donde la pendiente del ajuste se puede relacionar con la ecuación 5.

El análisis de los tipos de azúcar se puede realizar de forma similar, pero utilizando concentración (C) en lugar de longitud. Las estimaciones lineales de los datos como función de la concentración C arrojan pendientes (m), las cuales, relacionándolas con la ecuación 5, llevan a que

$$(n_L - n_R) = -\frac{am\lambda}{180 l} \left(\frac{10^{-7} cm}{nm} \right)$$

donde a es la concentración en Moles/Litro de una muestra pura de cada compuesto utilizado y m es la pendiente de la recta de ajuste de datos. Así, $(n_L - n_R)$ se puede interpretar como el valor para la sustancia en su estado puro y no diluida. En cuanto al ángulo de rotación específica:

$$\alpha_D = -ma \left(\frac{10cm}{l} \right) \left(\frac{650nm}{589nm} \right)$$

5 PRACTICA.

5.1 OBJETIVO.

Medir la rotación óptica de sustancias y deducir el valor de su poder rotatorio.

5.2 MATERIAL.

1 diodo Láser. 2 polarizador. Radiómetro. Bases. Mesa elevador. Recipientes de distinta longitud. Azúcar, sacarosa y jarabe de maíz.

6 REFERENCIAS.

- [1] J. McMurry, *Química Orgánica*, 5a ed., (Ediciones Paraninfo, México, 2000), pp. 312-315, 1057.
- [2] E. Hecht, *Óptica*, 5a ed., (Pearson Educación, Madrid, 2017), pp. 367-372.
- [3] EM. García M., *Aplicación de la polarimetría a la determinación de la pureza de un azúcar*, Universidad Politécnica de Valencia, (2017), <http://hdl.handle.net/10251/83332>
- [4] L. G. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2a ed., (Cambridge, Cambridge, 2004), pp. 1-52.
- [5] J. Morcillo O., *Isomería: Concepto de Isomería. Principales tipos de isomería: Estructural y espacial o estereoisometría*, 1a ed, (UNED, 2008), pp. 1-4, recuperado el 24/08/21 de: <http://ocw.innova.uned.es/quimicas/pdf/qo/qo05.pdf>
- [6] E. Juaristi, *Izquierda y derecha en química: la quiralidad*, Ciencia - Acad.Mex.Cs., 56 (2005) 43, ISSN:1405-6550.
- [7] A. G. Corzo, *Estereoquímica básica*, 1a ed., (Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina, 2009), pp. 26-35.
- [8] D. L. Nelson y M. M. Cox, *Principios de bioquímica*, 4a ed., (Omega, Barcelona, 2005), pp. 238-246.
- [9] Universidad Autónoma de Madrid, Hidratos de carbono, U.A.Mad., (2019), recuperado de formacion.uam.es, el 07/09/2021 de: <https://formacion.uam.es/mod/resource/view.php?id=75777&forceview=1>
- [10] D.R Lide, G.W.A. Milne. *Handbook of Data on Organic Compounds*. Volume I., 3a ed, (CRC Press, Inc. Boca Raton ,FL., 1994), pp. V3: 2307.
- [11] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73a ed., (CRC Press Inc., Boca Raton, FL., 1992-1993), pp. 3-308.