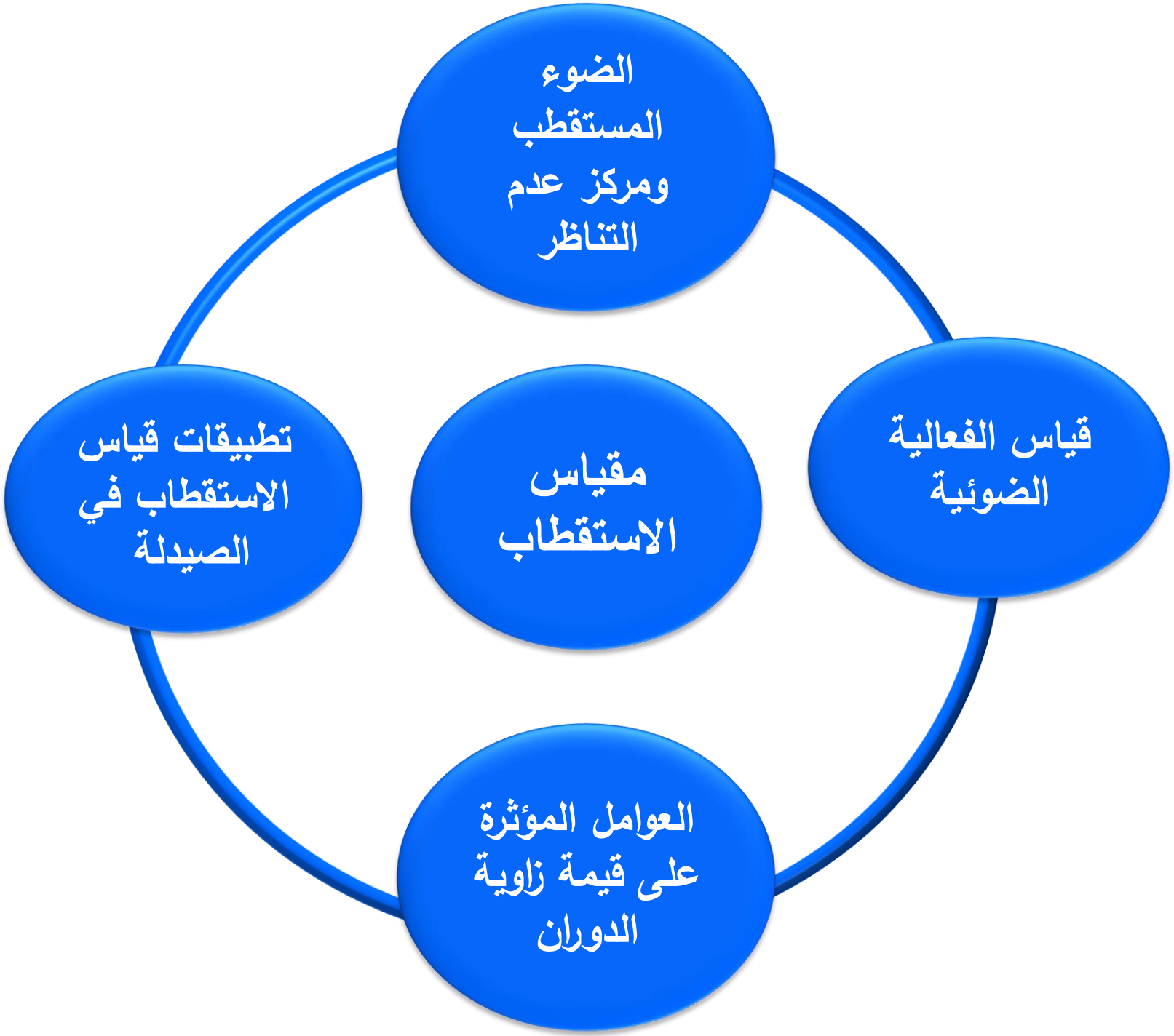
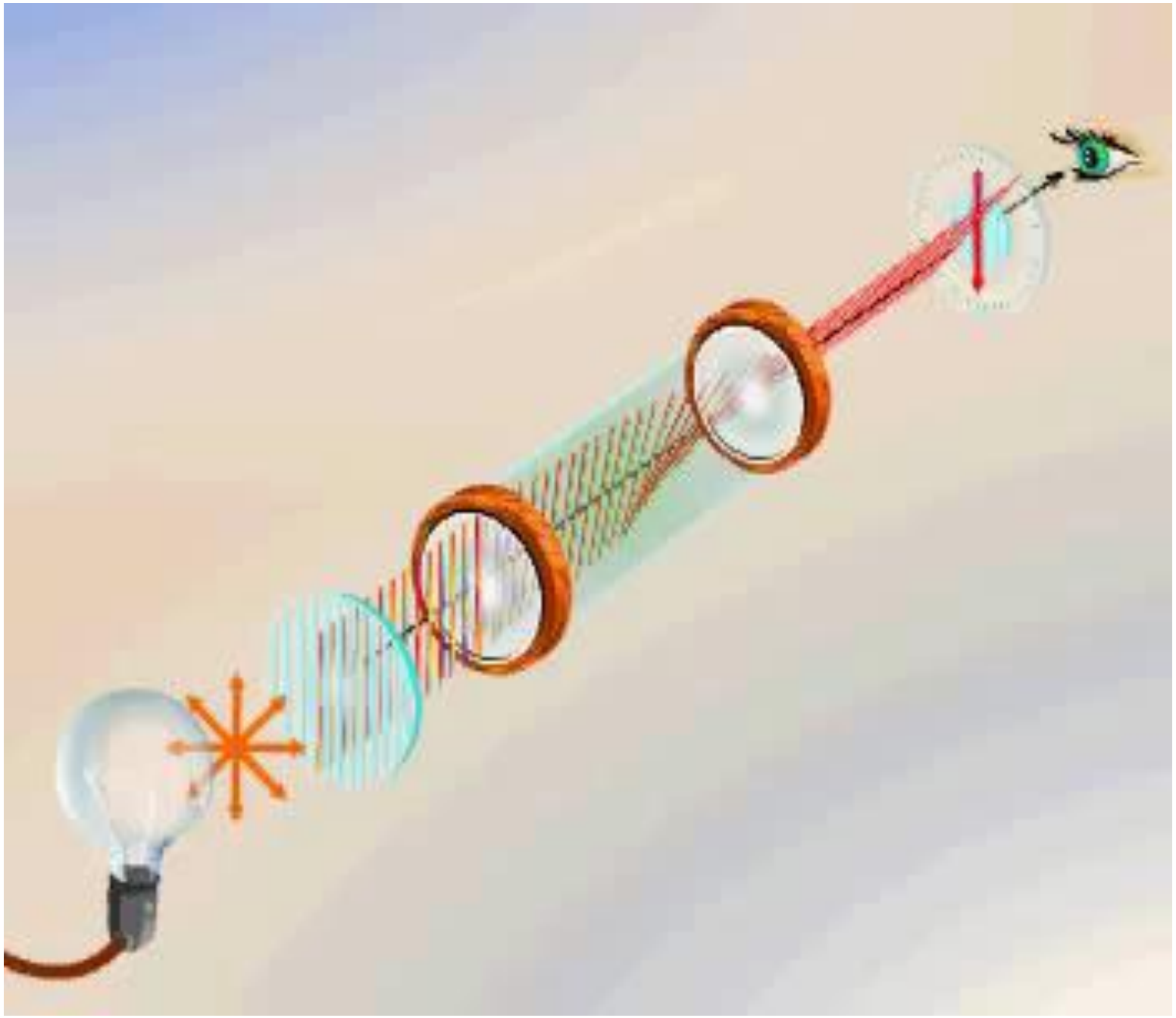
كلية: الصيدلة	مقرر: الكيمياء الفيزيائية الصيدلانية
الرمز:	مدرس المقرر: د. زكي عجي


الضوء المستقطب ومركز عدم التناظر
قياس الفعالية الضوئية
مقياس الاستقطاب
تطبيقات قياس الاستقطاب في الصيدلة
العوامل المؤثرة على قيمة زاوية الدوران



ما هو الضوء المستقطب؟

إن الشعاع الضوئي العادي يهتز بكل المستويات المتعامدة مع خط انتشاره.

أما الشعاع المستقطب فيهتز بمستوي واحد فقط من المستويات المتعامدة مع خط انتشاره ويسمى هذا المستوي بمستوي الاستقطاب.

فإذا كانت المادة قادرة على حرف أو تدوير هذا المستوي دعيت بالمادة الفعالة ضوئياً.

Isotropic	Anisotropic
تمتلك خواص ضوئية متماثلة (بلورة مكعبة)	تمتلك خواص ضوئية غير متماثلة (بلورة رباعية)
زاوية الانكسار متساوية في جميع الاتجاهات.	زاوية الانكسار تختلف باختلاف الجهة التي يخرج منها الضوء.

تذكرة:

البلورة (المتناحية) **Isotropic**: عندما يسقط عليها شعاع ضوئي فإنه سوف يخرج من الجهة الأخرى شعاع واحد دون أن ينقسم إلى مركبات كما أنه يخرج من كل الاتجاهات وبنفس السرعة (لأن البلورة متماثلة بالخواص الضوئية).

An isotropic solid is a solid material in which physical properties do not depend on its orientation

البلورة (اللامتناحية) Anisotropic عندما يسقط عليها شعاع ضوئي فإنه ينتشر في اتجاهات أسرع من اتجاهات أخرى (مختلفة الخواص الضوئية). فإذا أخذنا بلورة Anisotropic (رباعية مثلاً) وأسقطنا عليها شعاع ضوئي عادي فسوف يخرج من الجهة الأخرى كشعاع منقسم إلى مركبتين هما:

1. الشعاع O (Ordinary Ray)
2. الشعاع E (Extraordinary Ray)

يؤلف الشعاعان السابقان الشعاع الضوئي العادي ويسيرا بالنسبة للبلورة الـ Anisotropic بسرعات مختلفة (لأن البلورة غير متماثلة بالخواص الضوئية) وبالتالي سوف ينفصلان عن بعضهما.

أما بالنسبة لبلورة الـ Isotropic فإنهما يسيرا بنفس السرعة فلا ينفصلا.

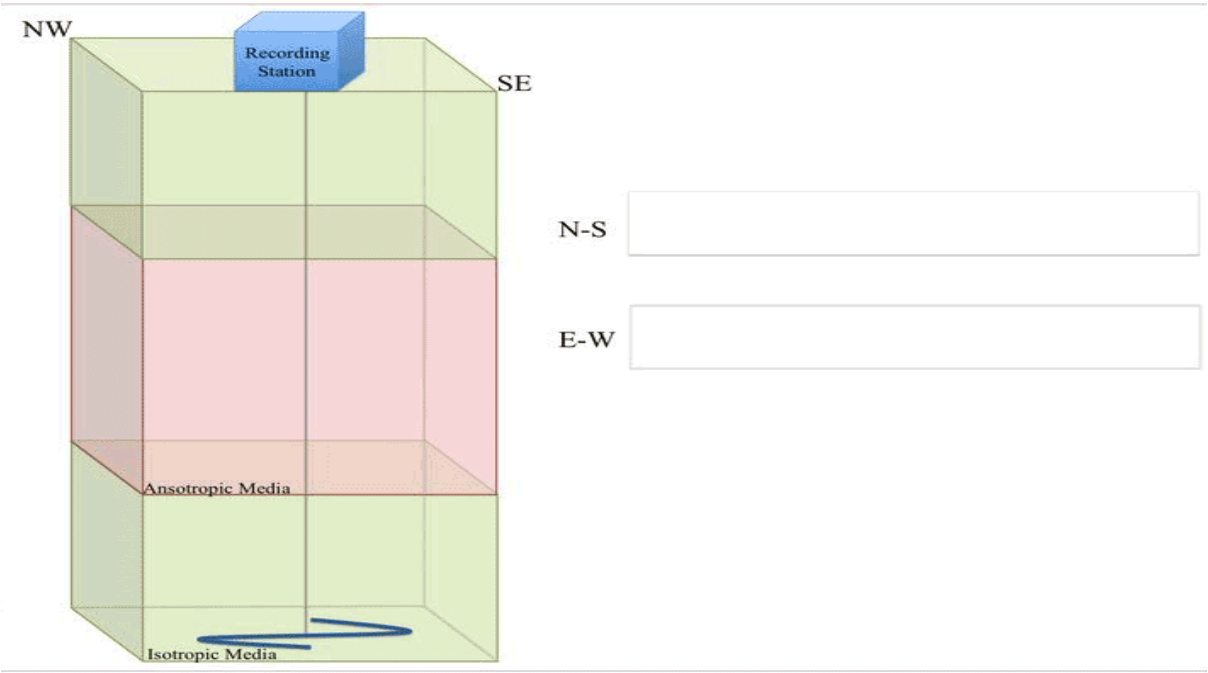
Anisotropy is the property of being directionally dependent, which implies different properties in different directions.

البلورات المكعبة وعديمة الشكل والسوائل والغازات وبعض البوليميرات تتمتع بخاصية من نوع الـ Isotropic.

كيف نحصل على الضوء المستقطب؟

إذا أخذنا بلورة مكعبة Isotropic واسقطنا عليها شعاع ضوئي عادي فإنه يخرج من الجهة الأخرى شعاع واحد (يخرج من كل الاتجاهات بنفس السرعة).

بينما إذا اسقطنا الشعاع الضوئي على بلورة رباعية Anisotropic فإنه ينقسم إلى شعاعين:



1) الشعاع $\vec{O}$: Ordinary Ray

شعاع ضوئي عادي ينتشر بكل الجهات الاتجاهات بنفس السرعة و كأن البلورة بالنسبة له Isotropic .

2) الشعاع $\vec{E}$: Extraordinary Ray

شعاع ضوئي غير عادي ينتشر بسرعات مختلفة حسب الاتجاه الذي يخرج منه.

ملاحظة هامة :

- الشعاعان E، O لهما قرائن انكسار تختلف من بلورة لأخرى (قد تكون قرينة انكسار الشعاع O أكبر في بعض البلورات و قد تكون قرينة انكسار الشعاع E أكبر في بلورات أخرى).
- الشعاعان E، O لهما مستويات اهتزاز مختلفة (كل منهما يهتز بمستوي مختلف عن الآخر).
- إذا استطعنا الحصول على الشعاع E لوحده (يهتز بمستوي واحد) فإننا نحصل على الضوء المستقطب.

إذاً: نحصل على الضوء المستقطب في أجهزة الاستقطاب من خلال بلورة Anisotropic .

نأخذ بلورة Anisotropic –بلورة من فحمات الكالسيوم (الكالسيت، $CaCO_3$)– ذات الشكل متوازي المستطيلات نقسمها بحسب قطرها المنصف الأقصر لقسمين ثم نلصقهما بمادة شفافة تدعى "بلسم كندا".

مادة بلسم كندا تمتلك قرينة انكسار تقع بين قرائن انكسار الشعاعين O و E و لكنها أقرب بكثير لـE .

عندما نسقط شعاع ضوئي عادي على هذه البلورة، ماذا يحصل؟

- ينقسم الشعاع الضوئي لمركبتيه: الشعاع O و الشعاع E.

1. ينكسر/ ينعكس الشعاع O مبتعداً عن البلورة بسبب بعد قرينة انكساره عن قرينة انكسار بلسم كندا.
2. يتابع الشعاع E مسيره ضمن البلورة بتغيير بسيط جداً بسبب قرب قرينة انكساره من قرينة انكسار بلسم كندا، وبالتالي سيهتز في مستوي واحد ونكون حصلنا على ضوء مستقطب.

موشور نيكول Nicol Prism

إن بلورة فحمات/ كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) المقسمّة والمعاد الصاقها تدعى موشور نيكول المقطِّب Nicole Polarizer Prism. وهو ثاني جزء من مقياس الاستقطاب (الجزء الأول من جهاز الاستقطاب هو المنبع الضوئي).

Nicol Prism

وظيفة موشور نيكول :

تحويل الشعاع الضوئي العادي إلى شعاع مستقطب.

– والآن بعد حصولنا على الضوء المستقطب سنمرره بالأنبوب الذي يحوي المادة المدروسة، فإذا انحرف كانت المادة فعالة ضوئياً، وإذا لم ينحرف كانت غير فعالة ضوئياً

A polarimeter is a scientific instrument used to measure the angle of rotation caused by passing polarized light through an optically active substance

Some chemical substances are optically active, and polarized (uni-directional) light will rotate either to the left (counter-clockwise) or right (clockwise) when passed through these substances. The amount by which the light is rotated is known as the angle of rotation. The angle of rotation is basically known as observed angle.

مقياس الاستقطاب Polarimeter:

هو جهاز خاص بالمواد الفعالة ضوئياً.

يقيس الفعالية الضوئية Optical Activity، والتي هي:

- قدرة المادة على حرف أو تدوير مستوى اهتزاز الضوء المستقطب (مستوى الاستقطاب).
- أو هي قدرة المادة على حرف الضوء المستقطب نحو اليمين أو اليسار.

إن مقياس الاستقطاب لا يقيس القدرة التدويرية النوعية مباشرة و إنما يقيس الزاوية التي ينحرف بها مستوى الاستقطاب و التي منها نحسب القدرة التدويرية النوعية .

1. المواد غير الفعالة ضوئياً optical inactive:

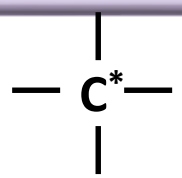
غير قادرة على حرف الضوء المستقطب.

2. المواد الفعالة ضوئياً Optical active:

Optical activity is the rotation of the orientation of the plane of polarization about the optical axis of linearly polarized light as it travels through certain materials

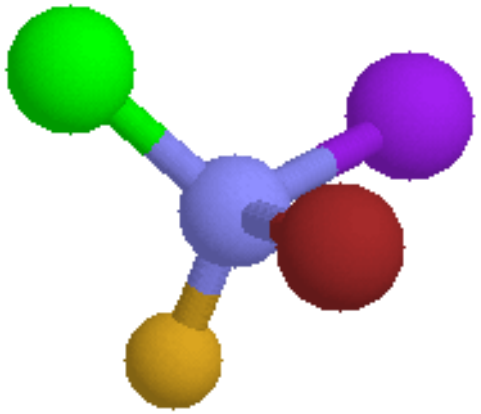
قادرة على حرف الضوء المستقطب، تملك مركز عدم تناظر(هناك مواد فعالة ضوئياً تملك مركز عدم تناظر أو محور عدم تناظر، وأخرى تملك مستوي عدم تناظر)، وأشهر المواد الفعالة ضوئياً هي: الحموض الأمينية، البروتينات، السكروز، حمض الطرطر، حمض اللبن، الحموض النووية، وأغلب المواد الدوائية.

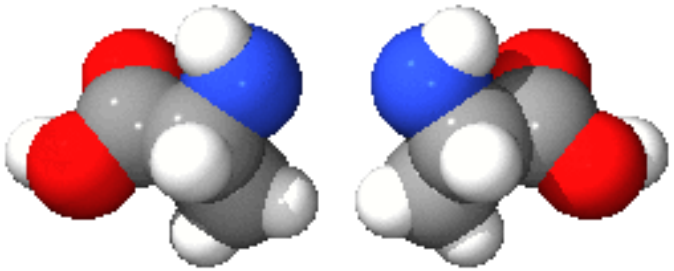
ما هو مركز عدم التناظر Asymmetric center

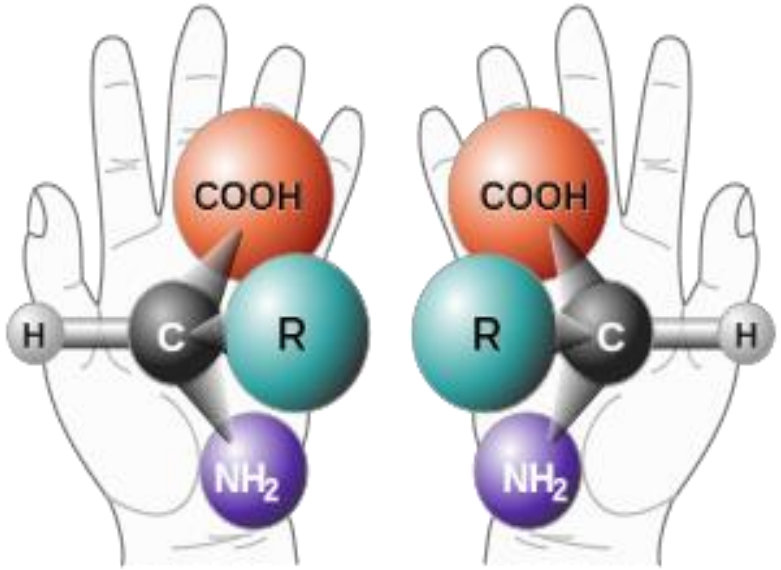


هو ذرة كربون مرتبطة بأربعة متبادلات مختلفة، يوضع إشارة (*) عليها.

يدعى المركب الذي يحوي ذرة الكربون السابقة بـ"Chiral باللغة اللاتينية " أي يدوي ويوجد هذا المركب دائماً في الطبيعة بشكلين ندعوهما متصاوغيين (متماكبين) مرآتيين Enantiomers، أحدهما صورة الآخر في المرآة لكنهما غير منطبقين، (كاليد اليمنى واليد اليسرى)، المتماكبين أحدهما يحرف الضوء نحو اليمين و الآخر يحرفه نحو اليسار.







نسمي المزيج من المتماكبين السابقين بـ المزيج الراسيمي Racemate وهو غير فعال ضوئياً (لا يحرف الضوء المستقطب).

Chirality is a geometric property of some molecules and ions.

A chiral molecule/ion is non-superposable on its mirror image. The presence of an asymmetric carbon center is one of several structural features that induce chirality in organic and inorganic molecules.

ملاحظة : مركبات الـ Chiral هامة جداً في صناعة الأدوية .

تسمية المماكبات :

نسمي المماكبات بطرق مختلفة وكل طريقة منهما معتمدة على مبدأ معين (التموضع الفراغي، الأوزان الجزيئية ...الخ.)

- ❑ نسمي المماكبين S و R.
- ❑ وهناك تسمية أخرى D و L (تستخدم كثيراً في تسمية الحموض الأمينية).

L: التدوير اليساري

Levorotation

D: التدوير اليميني

Dextrorotation

ملاحظة: التسمية R و S التسمية L و D لها علاقة بتوضع الجذور (توضع من الأكبر إلى الأصغر مع أو عكس عقارب الساعة).

ملاحظة هامة جداً :

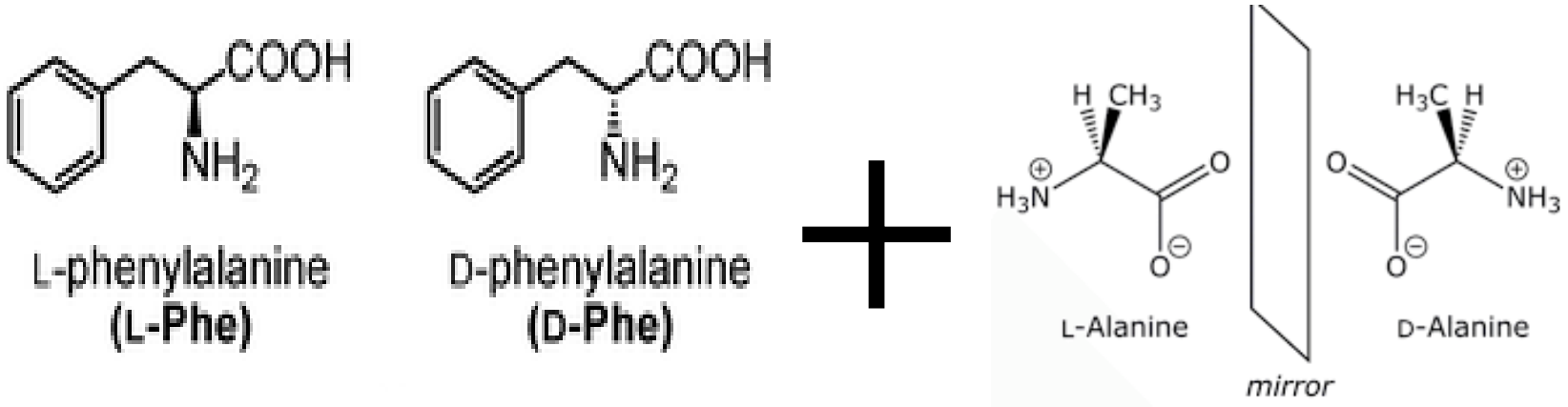
لا تعبر التسمية السابقة (D و L) عن جهة حرف الضوء المستقطب، وإنما ما يدلنا على جهة الدوران الإشارة الموضوعة بجانب القدرة التدويرية للمادة:

- إشارة (+): المركب يحرف الضوء المستقطب نحو اليمين باتجاه عقارب الساعة (مركب ميَّمن).
- إشارة (−): المركب يحرف الضوء المستقطب نحو اليسار عكس عقارب الساعة (مركب ميَّسر).

أي أن R مثلاً تعني يميني وليس بالضرورة حرف الضوء نحو اليمين.

و المتماكبين متماثلين تماماً في الخواص الفيزيائية والكيميائية لذلك يصعب فصلهما، ويختلفان فقط بصفتين:

- فيزيائياً: "جهة حرف الضوء المستقطب" أحدهما يحرفه نحو اليمين والآخر يحرفه نحو اليسار.
- كيميائياً: تفاعلهم مع مركب Chiral آخر" بطريقة مختلفة".



مثلاً: تفاعل D و L ألانين مع D و L فينيل ألانين (كلاهما حمض أميني)

ينتج لدينا ببتيد له أربعة أشكال:

D يعطي: D ألانين D–فينيل ألانين

L ألانين D–فينيل ألانين

L يعطي : D ألانين L–فينيل ألانين

L ألانين L–فينيل ألانين

واعتماداً على الخاصية الثانية تسعى الأبحاث الحديثة لفصل هذه المماكبات .

ملاحظة

يمكن أن يحوي المركب على أكثر من مركز عدم تناظر (مثل المركبات الستيروئيدية)، عندها يكون عدد المماكبات = n^2 حيث **n** تدل على عدد مراكز عدم التناظر.

على الرغم من أن هذان المتماكبين متماثلين تماماً في الخواص الفيزيائية والكيميائية إلا أنهما قد يكونا مختلفين تماماً فيزيولوجياً (فطريقة الارتباط بالمستقبلات مختلفة، طريقة الاستقلاب مختلفة، الامتصاص مختلف، الإطراح... (أي أنهما مختلفين تماماً بالفعالية الحيوية الفيزيولوجية، التي تؤدي إلى اختلاف الفعالية الدوائية.

مثال توضيحي

- ليكن لدينا دواء ما لديه مماكبين..

الدواء سوف يرتبط بمستقبل مركز الألم (فرضاً) ← وبالتالي المستقبل نفسه لكلا المماكبان.

- أحد المماكبين شكله الفراغي مناسب لارتباطه بالمستقبل الهدف والآخر غير مناسب.
  - أحد المماكبين سوف يرتبط بالمستقبل الهدف والآخر لن يرتبط.
  - أحد المماكبين فعال دوائياً والآخر غير فعال دوائياً.
- المماكب الذي لم يرتبط بالمستقبل الهدف ممكن أن يرتبط بمستقبل آخر مما يؤدي إلى تأثيرات جانبية غير مرغوبة (ممكن أن يكون مؤذي، ضار، قاتل في بعض الأحيان).
  - أي أن التأثيرات الجانبية للدواء تابعة للمماكب الآخر الذي لم يرتبط بالمستقبل.

ما الهدف من فصل المماكبات ؟

المتماكبات مختلفة فيزيولوجياً ودوائياً، حيث أن طريقة ارتباطهما بالمستقبلات مختلفة لذلك تختلف فعاليتهما الدوائية.

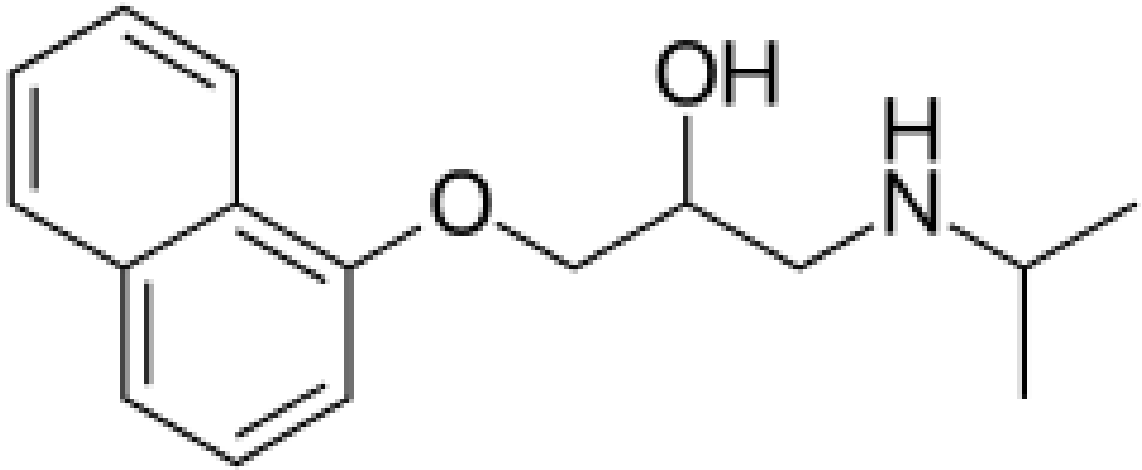
تقسم المتماكبات من ناحية الخواص العلاجية إلى:

1) متماثلة بالفعالية الدوائية :

لا يوجد اختلاف بالفعالية الدوائية مهما كان الشكل المعطى (D و L أو المزيج الراسيمي) لذلك لا نضطر لفصل المتماكبين عن بعضهما

مثال: السيكلوفوسفاميد Cyclophosphamide (مضاد أورام من أدوية السرطان).

2) أحدهما فعال دوائياً و الآخر غير فعال دوائياً:



مثال: مركب البروبرانولول Propranolol

وهو من حاصرات بيتا β blockers التي أغلبها يؤثر على مستقبلات بيتا وبالتالي تأثيرها الدوائي خافض للضغط

- خافض لضغط الدم إذا كان المماكب L،
- وليس له فعالية علاجية إذا كان المماكب D،

فإذا أردنا تحضير مضغوطة من البروبرانولول علينا التأكد أنه من المماكب L، ولو حضرنا المضغوطة من المزيج الراسيمي للبروبرانولول (50%D 50%L) فنصف الجرعة المعطاة فعال دوائياً والنصف الآخر غير فعال.

مثال أخر: أغلب مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية تملك مماكب واحد فعال (مثل إيبوبروفين Ibuprofen).

- ✓ عند إعطاء المرضى سيروم سكري فإننا نعطيه السيروم على شكل ديكستروز (الشكل الفعال للغلوكوز = **D**غلوكوز) لأنه يمتلك الألفة لناقلات الغلوكوز في الدم، أما الشكل **L** فليس له ألفة تجاهها وبالتالي ليس له تأثير دوائي فعال.

- ✓ الأدرينالين الموجود في الجسم له فعالية دوائية عندما يكون بالشكل **R** ، أما الشكل **S** فإن فعاليته الدوائية ضعيفة جداً.

وعند تصنيع الأدرينالين فإن المزيج الناتج يكون بشكل مزيج راسيمي (**50 %** فعال و**50%** غير فعال) كم يتم إعطاء الأدرينالين بشكل راسيمي.

3) لهما نفس الخصائص العلاجية و السمية (التأثيرات الجانبية)، و لكن يختلفان عن بعضهما بقوة التأثير.

مثال: الوارفارين Warfarin (مضاد تخثر "مميع" للدم) غالباً يتوجد في الأسواق كمزيج راسيمي، ولكن الشكل S هو أكثر فعالية من الشكل R.

4) كلاهما فعال علاجياً و لكن تختلف الفعالية (كمية تتناسب مع الجرعة) .

أي مثلاً نعطي من الشكل S 5mg حتى نحصل على فعاليته العلاجية على عكس الشكل R الذي نحتاج منه 3mg .

مثال: الـ فيراباميل Verapamil هو من الأدوية حاصرات قناة الكالسيوم Calcium Chanel Blockers. أي من خافضات الضغط .

5) كلاهما فعال دوائياً و لكن بطريقة تأثير مختلفة عن الآخر

- يرتبط كلاً من المماكبين بمستقبلات مختلفة عن المستقبلات التي يرتبط بها الشكل الآخر.

مثال: الأفيونات:

الشكل الميسِّر: مسكن ألم قوي (مورفين Morphine).[يُعطى المورفين بالشكل الميسّر كمخدر ومسكن ألم قوي بعد أو أثناء العمليات الجراحية]

الشكل الميمِّن: مهدِّئ للسعال (كودائين Codeine). [يُعطى الكودائين بالشكل الميّمن كمضاد سعال]

- **مركب الكارفون:** هو مركب Chiral وهو من المنكهات الدوائية الموجودة في الطبيعة فإذا كان الميمِّن يعطي نكهة الكراوية وإذا كان الميسِّر يعطي نكهة النعنع وذلك لأن مستقبلات التذوق الموجودة في اللسان تختلف حسب التوضع الفراغي للمماكب (وكل مماكب يرتبط بمستقبل)

6) أحد الأشكال فعال والثاني سام

أي أن أحد المماكبات هو المسؤول عن التأثيرات الجانبية:

مثال: التاليدوميد Thalidomide:

الشكل R: له خصائص مهدئة (له تأثير دوائي فعال وناجح جداً حيث يُعطى كمهدئ ومضاد غثيان للحوامل و يُعتبر أيضاً من أدوية الصرع).

الشكلS: له تأثير مطفِّر و ماسخ للأجنّة.

❖ في الولايات المتحدة الأمريكية وبسبب تأثير التاليدوميد ذو الشكل R الفعّال – فإنه تم إعطاء كميات كبيرة منه مما أدى إلى خلق جيل كامل مشوّه الأجنّة!!

وحسب ما قالت الدراسات والتجارب أنه حتى في حال إعطاءه على الشكل R فإن pH الجسم قد تحول بعضاً منه إلى الشكل S مما يؤدي لتشكل مزيج راسيمي.

7) كلاهما فعال دوائياً و لكن يختلفان بالحرائكية الدوائية

كلاً من المماكبين يتم استقلابه بشكل مختلف عن الآخر وذلك حسب الارتباط بالأنزيمات المسؤولة عن الاستقلاب، أو الامتصاص و الاستقلاب و...الخ من المراحل ضمن الجسم.

مثال: الميتادون Methadone وهو من المسكنات الأفيونية

الشكل R أقل ارتباطاً ببروتينات البلازما في الجسم من الشكل S، وبالتالي تكون تصفيته الكلوية بشكل أسرع من الشكل S، أي أن بقاءه في الجسم يكون أقل من الشكل S.

ويكون بذلك تأثير الشكل S أقوى من تأثير من الشكل R

أمثلة أخرى

الترياقات Antidotes :

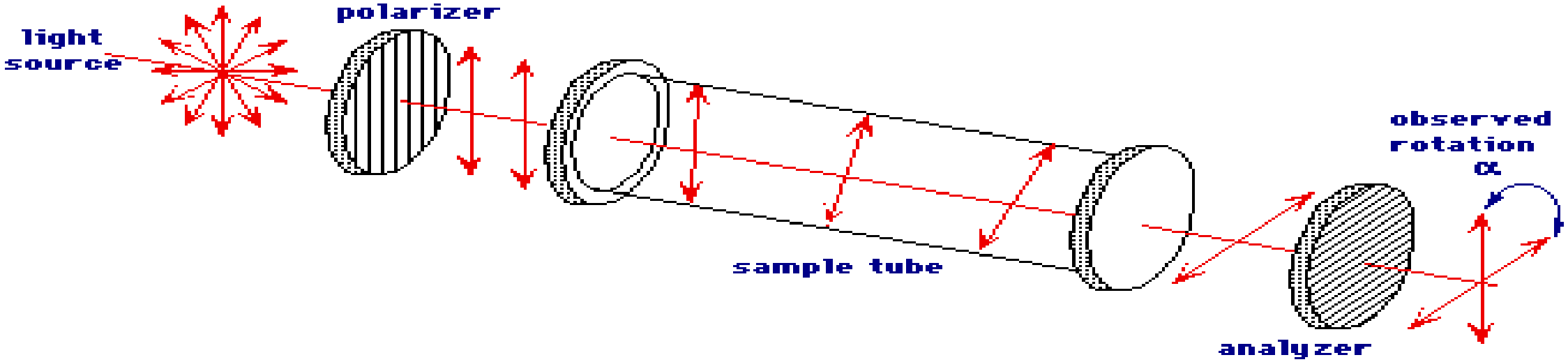
1) في حالات هبوط السكر يعطى المريض سيروم سكري على شكل ديكستروز (الشكل الفعال للغلوكوز = D-glucose) لأنه يمتلك الألفة تجاه ناقلات الغلوكوز في الدم، أما الشكل L فليس له ألفة تجاهها وبالتالي ليس له تأثير دوائي فعال.

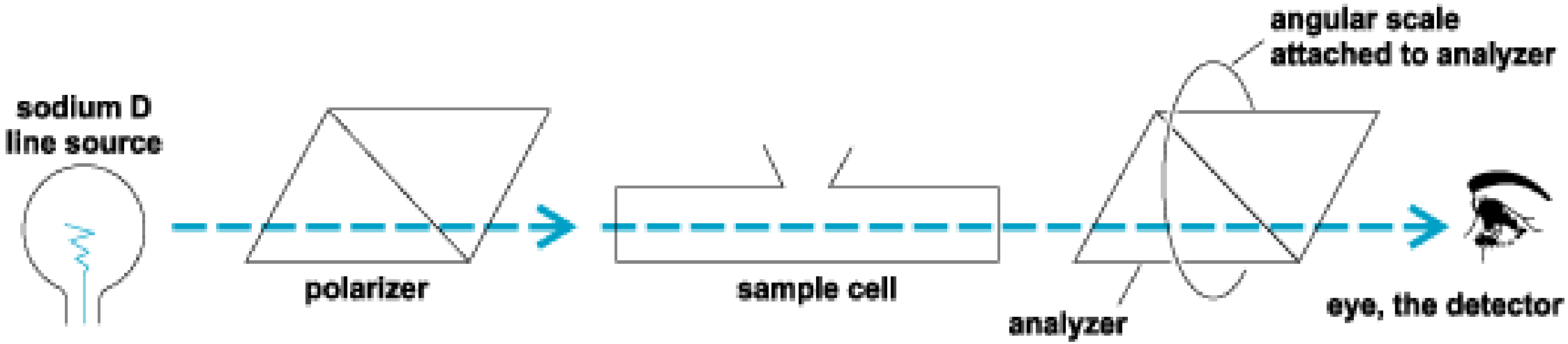
2) N اسيتيل سيستئين (حمض أميني).

L: يستخدم كترياق مضاد للسمية الكبدية الناتجة عن استخدام الباراسيتمول (Acetaminophen) بجرعات كبيرة .

D: ليس له تأثير كمضاد للسمية الكبدية.

قياس الفعالية الضوئية -مقياس الاستقطاب-





يتم قياس الفعالية الضوئية بمقياس الاستقطاب الذي يتألف من:

1. منبع ضوئي وحيد اللون (شعاع الصوديوم 589 نانومتر).
2. موشور نيكول المقطّب
3. أنبوب الجهاز حيث تتوضع عينة المادة الفعّالة ضوئياً في أنبوب الجهاز
4. موشور نيكول المحلّل Analyzer (تقوم بتدويره يدوياً أو آلياً لنعلم مقدار انحراف الضوء).
5. العدسة التي نرى من خلالها الساحة.

عند نقطة الصفر في الجهاز يكون مستويا الموشوران المقطّب والمحلّل متوازيين، أي أن شدة الضوء النافذ تساوي جداء شدة الضوء الوارد بمربع تجيب الزاوية بين الموشورين:

$$I = I_o . \cos^2 \alpha$$

شدة الشعاع النافذ

شدة الشعاع الوارد I_o

الزاوية بين الموشورين α

- إذا كان الموشوران متوازيان ⇦ $\alpha=0$ ⇦ $\cos^2 \alpha= 1$

⇦الضوء الوارد = الضوء النافذ وبالتالي تكون البداية إضاءة تامة ونسمي هذه الحالة بالإضاءة الكاملة لأننا نرى الضوء الوارد من المنبع الضوئي كاملاً .

- أما إذا كان الموشوران بالبداية متعامدان ، وعندها:

تكون $\alpha =90$ ⇦ $\cos^2 \alpha = 0$ ⇦ $I = 0$ ⇦ شدة الضوء النافذ = 0 وبالتالي ظلام دامس و نسمي هذه الحالة بـ الانطفاء التام .

1. عندما نضع المادة الفعالة ضوئياً داخل الجهاز: ينحرف الضوء المستقطب ولا يمر بالكامل فتظهر لنا الساحة معتمة قليلاً.

2. نعيد موشوري نيكول إلى وضعها الأول (بشكل متوازي) لنحصل على الإضاءة الكاملة مجدداً، و يتم ذلك بتحريك موشور نيكول المحلل فتكون الزاوية التي ندير بها موشور نيكول المحلل لكي نحصل من جديد على الإضاءة الكاملة تساوي الزاوية التي انحرف بها الضوء المستقطب نتيجة عبوره لمحلول مادة فعالة ضوئياً .

في مقياس الاستقطاب الموجود في المخبر يكون جزء من الساحة معتم والآخر مضاء وذلك لسهولة المقارنة مع الحالة المضاءة الأولى (الأساسية).

تقسيم الساحة بهذه الطريقة إلى ثلاثة أقسام ناتج عن وجود موشور صغير يحجب جزء من الضوء الوارد ولا يجعله يمر عبر المادة الفعالة ضوئياً أي أن جزء من الضوء لا يستقطب (لا يتغير أبداً) فيبقى جزء من الساحة ثابتاً لا يتغير بينما يعتم الجزء الآخر الذي مر ضمن المادة الفعالة فتبدو الساحة مقسمة، يسمى هذا الموشور بـ موشور Lippich.

سؤال هام: ما الفرق بين موشورAmici وموشور Lippich ؟

	Amici	Lippich
المكان	مقياس الانكسار	مقياس الاستقطاب
الوظيفة	تجميع الأشعة المتبعثرة بشعاع واحد	تقسيم الساحة

وبذلك فإن الجهاز يقرأ الزاوية التي ينحرف بها الضوء المستقطب وتسمى الزاوية **زاوية دوران مستوي الاستقطاب**، ومنها يمكن حساب القدرة التدويرية، فإذا أدير موشور نيكول المحلل مع عقارب الساعة تكون المادة ميمنة (+)، وإذا أدير موشور نيكول المحلل بعكس عقارب الساعة تكون المادة ميسرة (−).

إذا دورنا اللولب (الموشور) مع عقارب الساعة فالمادة ميمنة ونضع اشارة +،
إذا دورنا اللولب عكس عقارب الساعة فالمادة ميسرة ونضع إشارة –

القدرة التدويرية النوعية Specific Rotatory Power

نعرفها بـ: الزاوية بالدرجات التي ينحرف بها الضوء المستقطب عندما يجتاز أنبوب طوله 1دسم من محلول مادة فعالة ضوئياً بتركيز 1غ/مل أو 1غ/سم^3:

$$[\alpha]^{D}_{20} = \frac{\alpha}{LC}$$

في الحالة التي يكون فيها طول أنبوب الجهاز 1دسم و التركيز هو 1غ/مل تكون القدرة التدويرية النوعية هي نفسها الزاوية. ولكننا لأسباب عملية لا نستطيع الحصول على انحلالية 1غ/مل لأننا نحتاج إلى محل قوي جداً، لذلك نحل باستخدام 100ml فتصبح واحدة التركيز غ /100مل ويصبح القانون:

$$[\alpha]^{D}_{20} = \frac{100\ \alpha}{LC}$$

التركيز غ/ 100مل

طول الانبوب ويقدر حصراً بـ دسم

تطبيق :

احسب القدرة التدويرية لمادة أعطي منها محلول تركيزه 50g/L زاوية دوران 5 عند استخدام أنبوب 15 سم.

❑ الحل: تحويل الواحدات:

C = 50g\L = 5g\100ml α = 5 L =15cm = 1.5dcm

نطبق العلاقة:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{LC}$$

$$[\alpha]^{D}_{20} = \frac{100 \times 5}{5 \times 1.5} = +66.5$$ سكروز

القدرة التدويرية النوعية للسكروز هي حتماً 66.5 في حال استخدمنا شعاع الصوديوم الأصفر/ البرتقالي وكانت درجة الحرارة 20°C

العوامل المؤثرة على زاوية الدوران

1. طول موجة الضوء المستخدم

- تكون قيمة الزاوية مختلفة حسب طول موجة الشعاع المستخدم
- وطول الموجة عبارة عن لون معين من ألوان الطيف أي أن كل لون له طول موجة معين، وبالتالي ينحرف كل لون بشكل مختلف عن الآخر
- عند مقارنة المادة الدوائية التي يتم العمل عليها بالقيم المرجعية لابد من استخدام نفس الضوء. ولذلك تجنباً للخطأ نستخدم شعاع واحد وهو شعاع الصوديوم D مع طول موجة يساوي 589nm.
- نستخدم دائماً ضوء ثابت هو شعاع الصوديوم D، يرمز للقدرة التدويرية المقاسة بشعاع الصوديوم في المراجع بالرمز $[\alpha]^D$.

فمثلاً: تكون القدرة التدويرية النوعية للسكروز مساوية لـ 66.5 عندما نستخدم شعاع الصوديوم طولها 589 نانومتر بينما تساوي 139عندما نستخدم موجة طولها 400 نانومتر.

2. درجة الحرارة:

- كما هو الحال بالنسبة لقرينة الانكسار تماماً.. فإن مقدار الترنّح (الاختلاف) حسب درجة الحرارة ليس ثابتاً..
- التأثير غير ثابت حيث يختلف مقدار التغير في القدرة التدويرية بحسب درجة الحرارة باختلاف المادة فمثلاً تزداد القدرة التدويرية لحمض الطرطر 10% عند ارتفاع درجة الحرارة درجة واحدة، أما القدرة التدويرية للسكروز فتتغير بمقدار 0.1% فقط مع ارتفاع درجة الحرارة درجة واحدة
- لذلك نحتاج لتثبيت درجة الحرارة، تقاس [α] عادة عند درجة حرارة ثابتة هي 20 مئوية، ويصبح الرمز في المراجع: $[\alpha]^{D}_{20}$.

3. المحل :

تتغير القدرة التدويرية للمادة حسب المحل الذي انحلت فيه، فكلما كانت انحلالية المادة أكبر ازداد تركيز المادة المنحلة و أصبحت الزاوية أكبر وبالتالي تتغير زاوية حرف الضوء المستقطب.

- انحلالية المادة أكبر ← تركيزها أكبر ← زاوية انحراف الضوء المستقطب أكبر
- في حالات استثنائية يمكن للمحل أن يغير البنية (التوجه) الفراغية للمادة وبالتالي يغير جهة الدوران

فمثلاً: مركب الكلورامفينيكول (مضاد حيوي) يحرف الضوء نحو اليمين إذا انحل بـ الايتانول، ويحرفه نحو اليسار اذا انحل بخلات الايتيل.

4. عدد الجزيئات الموجودة في طريق الشعاع الضوئي :

- ❖ في حالة المحاليل فإن عدد الجزيئات = التركيز.
- ❖ وفي حالة السائل النقي فإن عدد الجزيئات = الكثافة.
- ❖ يزداد عدد الجزيئات بازدياد طول الأنبوب المستخدم.
- ❖ في حالة المحاليل: كلما كان التركيز أكبر ← كان عدد الجزيئات أكبر← وبالتالي زاوية انحراف أكبر

فكلما زاد عدد الجزيئات كلما ازدادت زاوية الدوران، وإن عدد الجزيئات يعبر عن التركيز أو عن الكثافة بالنسبة لسائل نقي أو عن طول الأنبوب.

تطبيقات القدرة التدويرية النوعية في الصيدلة:

إن القدرة التدويرية النوعية لمادة ما هي صفة/ خاصة هامة من خواصها، وهي طريقة هامة تُستخدم في التحاليل الصيدلانية حيث أن أغلب المواد الدوائية هي مواد فعالة ضوئياً وقياس القدرة التدويرية يفيد في:

1) تحليل كيفي:

- تحديد هوية المادة
- وتحديد نقاوتها: لأن خواص المادة تتأثر بوجود الشوائب وخاصة إذا كانت الشوائب فعالة ضوئياً كونها تؤثر على قدرة المادة على حرف الضوء فإمّا تزيد من قدرتها على حرف الضوء أو تقلل منها.

2) مراقبة/ تحليل كمي

ويكون لمعرفة تركيز المواد الفعالة ضوئياً.

يعتبر قياس الاستقطاب من أكثر التطبيقات المستخدمة صناعياً (إلى جانب مقياس الانكسار)، حيث تعتبر الطريقة الأساسية لمعايرة السكاكر: فمن أكثر تطبيقاتها انتشاراً في معامل الزيوت ومعامل السكاكر لمراقبة الأغذية والأدوية (صناعة الشرابات و السيرومات السكرية) ويوجد جهاز استقطاب خاص لقياس نسبة السكاكر يسمى جهاز "لوران" وله تدريجات خاصة تسمى بالدرجات السكرية يستخدم هذا الجهاز في معايرة السكاكر وذلك لأن السكاكر مركبات فعالة ضوئياً.

تحديد تركيز مادة مجهولة فعالة ضوئياً (تجربة مخبرية):

في حال كانت القدرة التدويرية النوعية معروفة، يتم حساب التركيز من القانون التالي:

$$C = \frac{100 \times \alpha}{L \times [\alpha]^{D}_{20}}$$

إذا أعطينا محلول مجهول التركيز لمادة ما، وطلب منا حساب التركيز لهذا المحلول وكانت القدرة التدويرية مجهولة، يُمكن حسابه بطريقتين:

1) نحضر محلول بتركيز معلوم من المادة نفسها ونحسب القدرة التدويرية ثم نستخدمها لحساب التركيز بتعويضها في القانون.

2) أو يمكن حساب تركيز مجهول لعينة من مادة أيضاً بتحضير سلسلة عيارية مختلفة التركيز ونرسم خط بياني لقيم زاوية الانحراف بدلالة التركيز ونعين تركيز المحلول المجهول من خلاله.

مراقبة النقاوة الضوئية Optical Purity :

وتعني أن أتأكد من أن المادة من نوع D 100% أم بها بقايا من النوع L فإذا كانت المادة تحوي D و L معاً تعتبر غير نقية ضوئياً.

وبالمقارنة بين القدرة التدويرية النوعية المرجعية لهذا المماكب والقدرة التدويرية النوعية التجريبية للمادة، تُحسب النقاوة الضوئية من المعادلة كنسبة مئوية:

$$P = \frac{\text{القدرة الضوئية المقاسة على جهاز (experimental التجريبية)}}{\text{القدرة التدويرية المرجعية Reference}}$$

ملاحظة : النقاوة الضوئية تختلف عن النقاوة من الشوائب حيث أن النقاوة الضوئية هي وجود المماكب D 100% أو L 100%

دراسة تركيب البروتينات:

إذا تغير طي البروتينات تتغير قدرتها في حرف الضوء المستقطب، لذلك لمقياس الاستقطاب أهمية كبيرة في الكشف عن الأمراض الناتجة عن خلل في طي وتركيب البروتينات أشهرها مرض الزهايمر.

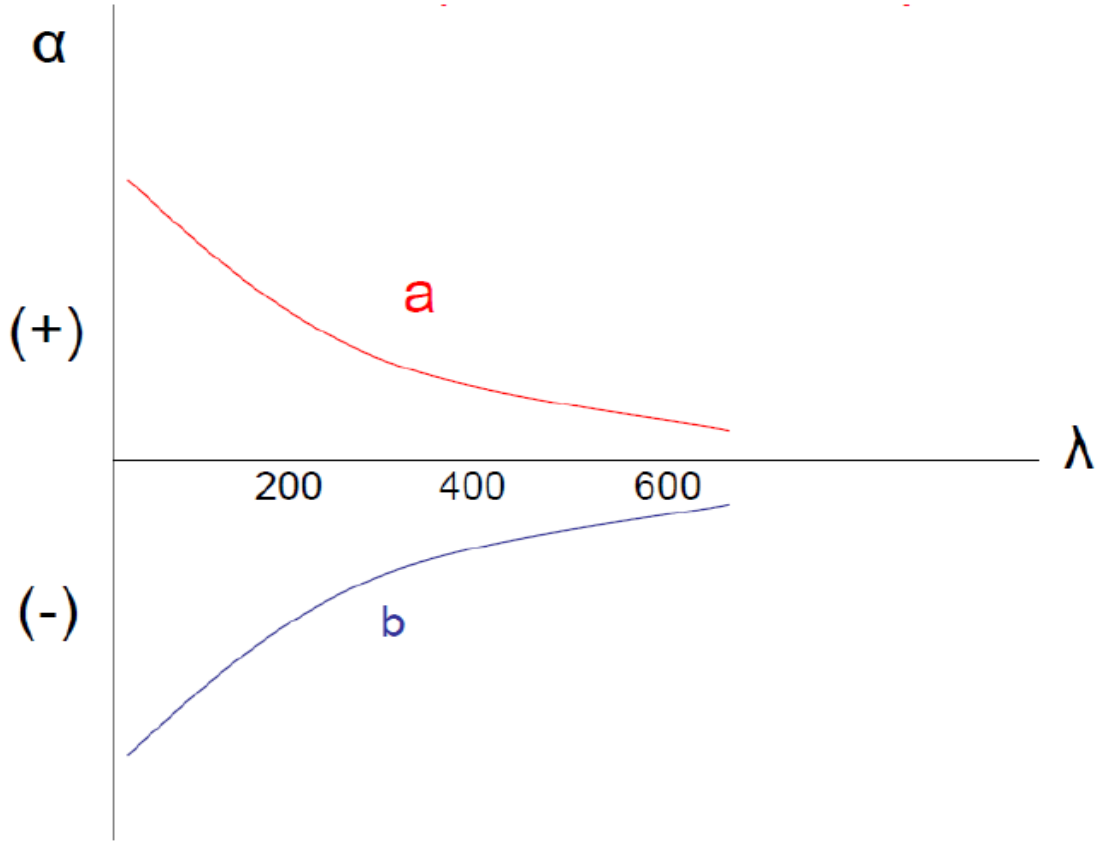
مراقبة بنيوية:

تساعد القدرة التدويرية كثيراً في تحديد البنية الكيميائية (مما يتألف المركب: حلقة عطرية، ذرة كربون، سلسلة جانبية....).

حيث أن لكل ذرة أو رابطة أو مركز عدم تناظر في بنية الجزيء مساهمة ثابتة في القدرة التدويرية النوعية.

أجهزة أخرى لقياس الاستقطاب :

جهاز التبعثر الدوراني الضوئي Optical Rotation Dispersion ORD :



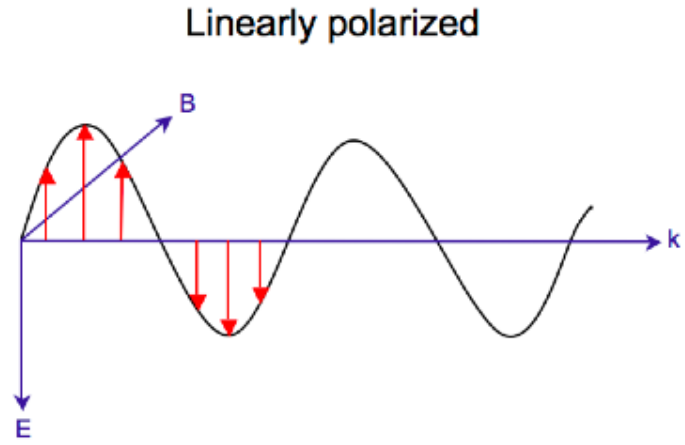
- **المبدأ:** يقيس تغير القدرة التدويرية النوعية للمركب بتغير طول الموجة.
- يظهر لدي طيف للمادة و طيف نفسه للمماكب الآخر للمادة (صورة لبعضهن)
- يُمكن مثلاً التفريق بين ستيروئيدين يملكان وظيفة كيتون في مواقع مختلفة.

(هذه الطريقة دقيقة جداً لتحديد بنية المركبات ومراكز عدم التناظر وتوضع المتبادلات وعدد المتماكبات).

ازدواج اللون الدائري Circular Dichroisms :

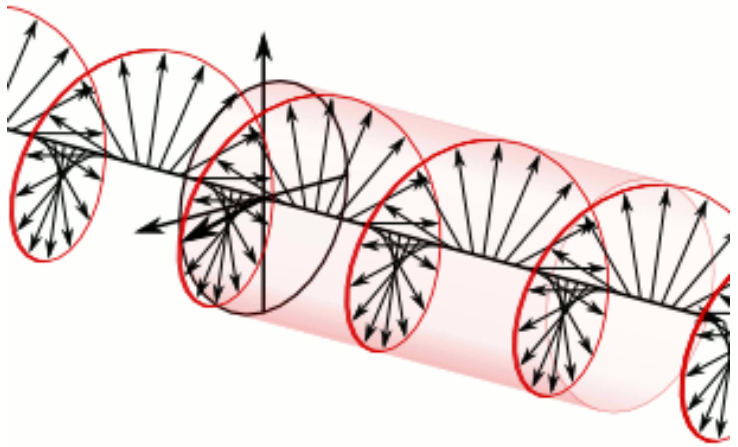
Circular polarization of light

Electromagnetic radiation: Electric (E) and magnetic (B) field oscillate perpendicular to one another and to the propagating direction (transverse wave).



Linearly polarized light: Electric field vector oscillates only in one plane

Circularly polarized light: the direction of the electric field vector Rotates about its propagation direction while the vector retains constant magnitude.



Left circularly polarized light (LCP):

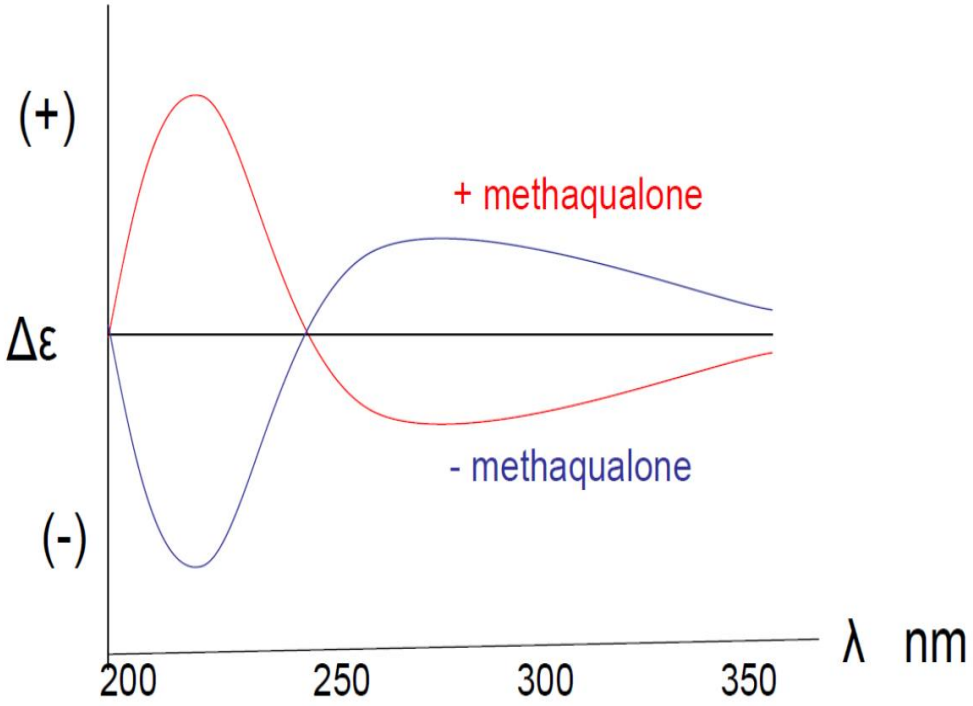
The electric vector rotates counterclockwise.

Right circularly polarized light (RCP):

The electric vector rotates clockwise.

Passing linearly polarized light through a quarter-waveplate with its axes at 45° to its polarization axis will convert it to circular polarization. When circularly polarized light **passes** through an absorbing **optically active medium**, the speeds between right and left polarizations differ ($c_L \neq c_R$) as well as their wavelength ($\lambda_L \neq \lambda_R$) and the extent to which they are absorbed ($\varepsilon_L \neq \varepsilon_R$). Circular dichroism is the difference $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_L - \varepsilon_R$.

المبدأ: إذا مر شعاع مستقطب خطياً عبر لوحة ربع موجة بزاوية 45 درجة نسبةً إلى محور الاستقطاب الخاص بها سوف يتحول الشعاع المستقطب خطياً إلى مستقطب دائرياً مؤلفاً من جزئين متساويين من الضوء أحدهما مستقطب بشكل دائري نحو اليمين والآخر نحو اليسار، حيث تمتص المادة أحدهما بشكل مختلف عن الآخر بحيث يُمكننا معرفة إذا المركب ميمن أو ميسر .
يقيس الجهاز فرق الامتصاص بين الشعاعين المستقطبين اليميني واليساري مع تغير طول الموجة.



UV CD => secondary structure of proteins, charge-transfer transitions
Near-infrared CD => geometric and electronic structure by probing metal d→d transitions
Vibrational circular dichroism: infrared light for structural studies of small organic molecules, and most recently proteins and DNA

THANK YOU

شكراً لاستماعكم