 **CENTRO DE QUÍMICA ESTRUTURAL**  
Química Estrutural

---

**Dicroísmo Circular**

---

**Circular Dichroism**

---

Interação entre luz polarizada e um meio quiral

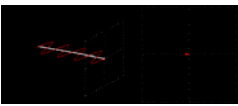
↓

- Dispersão Óptica Rotatória (*Optical Rotatory Dispersion, ORD*)
- Dicroísmo Circular (*Circular Dichroism, CD*)

- Luz polarizada segundo um plano
- Luz polarizada circularmente

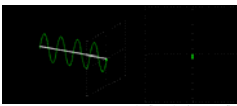
Luz polarizada segundo um plano  $\Rightarrow$  a direcção de oscilação do vector campo eléctrico mantém-se constante num plano

Horizontal



projectão no eixo de propagação

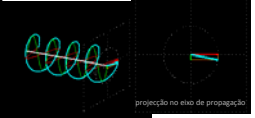
Vertical



projectão no eixo de propagação

Luz polarizada Circularmente  $\Rightarrow$  o vector campo eléctrico tem amplitude constante e descreve um círculo enquanto se propaga no espaço

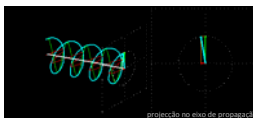
Circularmente (direita)



projectão no eixo de propagação

2 componentes  
(verde e vermelho)

Circularmente (esquerda)



projectão no eixo de propagação

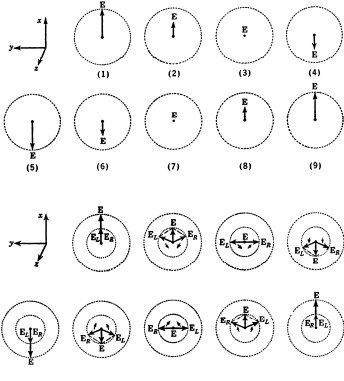
András Székely, http://www.emim.hu/~mcs/oddemo/edemo03.htm

$\Rightarrow$  **Actividade óptica:** capacidade de alguns compostos interagirem com a luz polarizada plana:

rodando o plano de polarização da luz polarizada segundo um plano

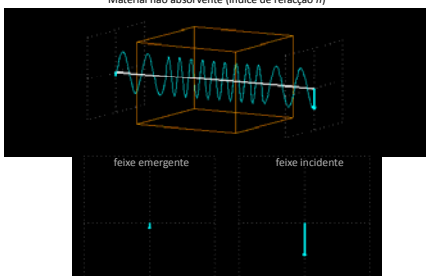
$\Rightarrow$  **Composto quiral** é um composto em que na molécula não existe um eixo impróprio de simetria (ausência de um plano de simetria e de um centro de inversão).  
Os compostos quirais são normalmente espécies com "actividade óptica".

Importante:  
Luz polarizada segundo um plano é equivalente a ter-se:  
Duas componentes polarizadas circularmente a rodar em fase:  
-uma polarizada circularmente para a esquerda  
-e outra polarizada circularmente para a direita



**Interação Luz  $\leftrightarrow$  meio não absorvente (Refracção)**

Meio material (com um índice de refração  $n$ )  
 $\Rightarrow$  a luz propaga-se a uma velocidade inferior; o feixe sofre uma alteração de fase em relação ao feixe incidente



András Székely, http://www.emim.hu/~mcs/oddemo/edemo03.htm

**Interação Luz ↔ meio quiral não absorvente**

meio quiral não absorvente ⇒ tem índices de refração diferentes para a luz polarizada circularmente para a esquerda e a direita,  $n_R$  e  $n_L$

↓  
Rotação do plano de oscilação

↓  
**Rotação Óptica**

componentes com igual amplitude

projeção no eixo de propagação

feixe incidente      feixe emergente

**Dispersão Óptica Rotatória (Optical Rotatory Dispersion, ORD)**  
⇒ variação da rotação óptica com  $\lambda$

András Szilágyi, <http://www.enzim.hu/~sila/cddemo/edemo0.htm>

**Interação Luz ↔ meio quiral absorvente**

Meio quiral absorvente ⇒ além de  $n_R$  e  $n_L$  tem coeficientes de extinção diferentes para a luz polarizada circularmente para a esquerda e a direita,  $\epsilon_R$  e  $\epsilon_L$

Feixe incidente: 2 componentes de igual amplitude, em fase

↓  
Círculo na direcção de propagação

Feixe emergente: 2 componentes de diferente amplitude e desfasadas

↓  
Elipse na direcção de propagação, com eixo maior rodado face ao plano de polarização original

↓  
**CD (e ORD)**

projeção no eixo de propagação

feixe incidente      feixe emergente

András Szilágyi, <http://www.enzim.hu/~sila/cddemo/edemo0.htm>

**Dicroísmo Circular (Circular Dichroism, CD)** é a representação da diferença entre a absorção de:

- luz polarizada circularmente para a esquerda a um dado  $\lambda$ ,
- luz polarizada circularmente para a direita a um dado  $\lambda$ .

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_D \qquad \Delta A = \Delta\epsilon \times b \times C$$

**Só pode existir CD diferente de zero para  $\lambda$  em que o composto absorve radiação**

**Detector**

**Interaction of Light with a chiral medium**

**ORD, Dispersão Óptica Rotatória**

Rotação de um ângulo  $\alpha$  do plano de polarização em consequência da diferente velocidade das componentes circularmente polarizadas esquerda e direita

**CD, Dicroísmo Circular**

É a absorção diferencial entre as componentes circularmente polarizadas esquerda e direita, medida através do ângulo  $\theta$ , **elipticidade**.

$$\Delta A = \Delta\epsilon \times b \times C \qquad \theta = \frac{2,303\pi}{720} \Delta\epsilon / \text{deg}$$

© Nakashima, N. Berova, R.W. Woody, "Circular Dichroism - Principles and Applications" (1994) VCH Publishers, 31-38, 473-496.

**Circular Dichroism - Selection rules**

A condição para uma transição de CD ser permitida pode ser representada como envolvendo em simultâneo uma rotação (a) e translação de carga (b), originando um movimento de carga helicoidal (c):

$\langle \Psi_f | \mu_{xy} | \Psi_0 \rangle$        $\langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_0 \rangle$        $\langle \Psi_f | \mu_x | \Psi_0 \rangle \cdot \langle \Psi_f | \mu_y | \Psi_0 \rangle$

$\mu_{xy}$ : operador dipolar magnético;  $\mu_z$ : operador dipolar eléctrico

Transições permitidas (ex.):

$\pi_x \rightarrow \pi_y$       grupo carbonilo

$n \rightarrow \pi^*$

$d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$       transições d-d

J. Costa Pessoa et al., 2009, J. Arg. Chem. Soc., 97(1) 153-165.

**Circular Dichroism– applications:**

**All areas which involve chirality**

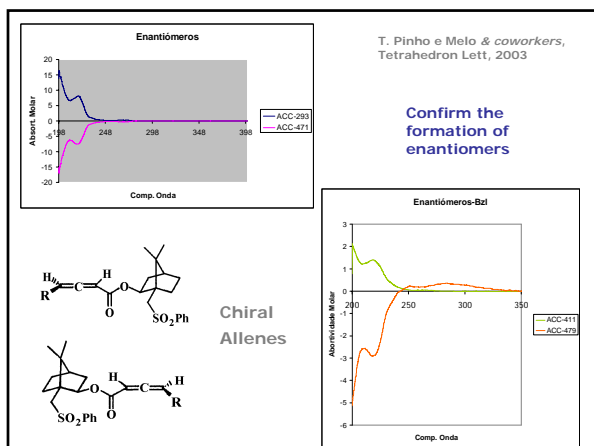
Most studies involving chiral biomolecules: proteins, carbohydrates, DNA, etc.

**Synthetic Chemistry**

Example: to confirm the formation of enantiomers

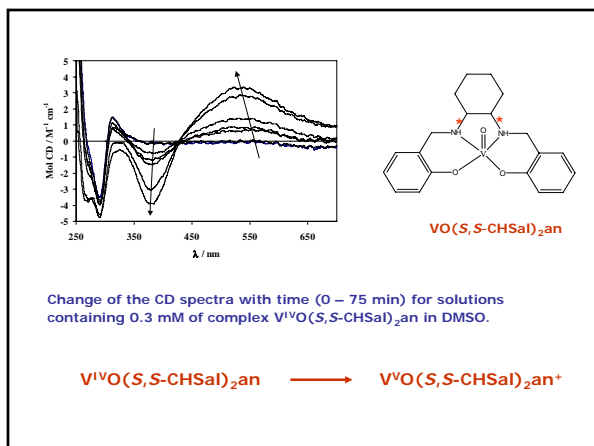
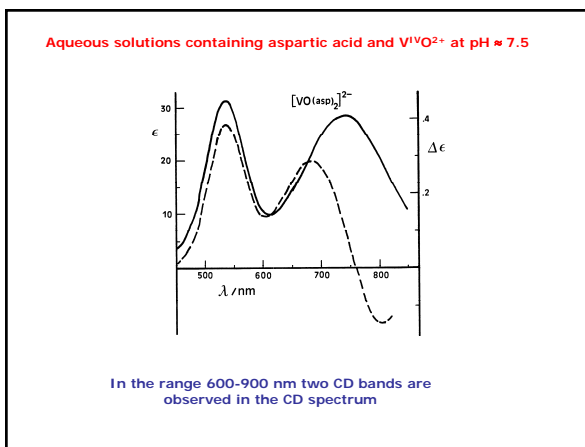
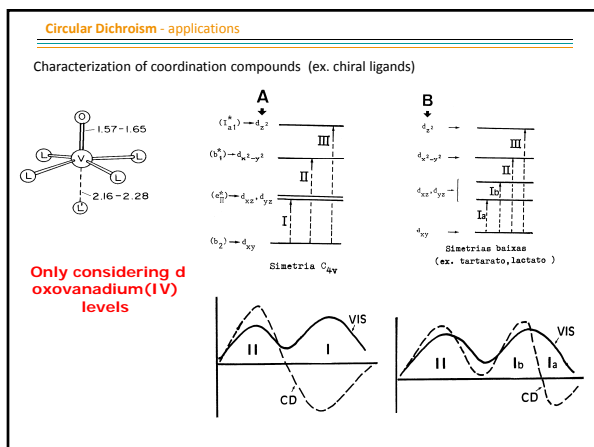
**Characterization of coordination compounds**

Qualitative and quantitative information on the interaction of the coordination compound, chiral or not, with chiral biomolecules.



Circular dichroism - applications

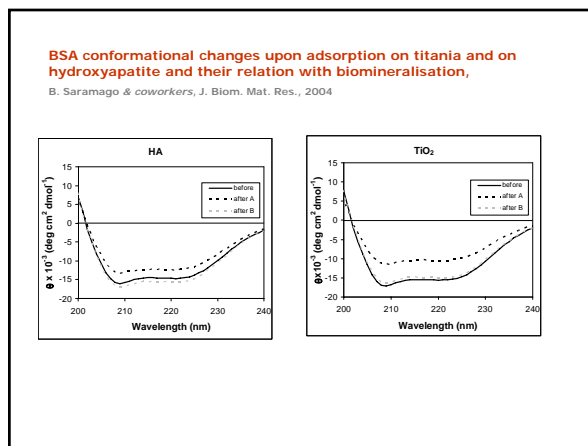
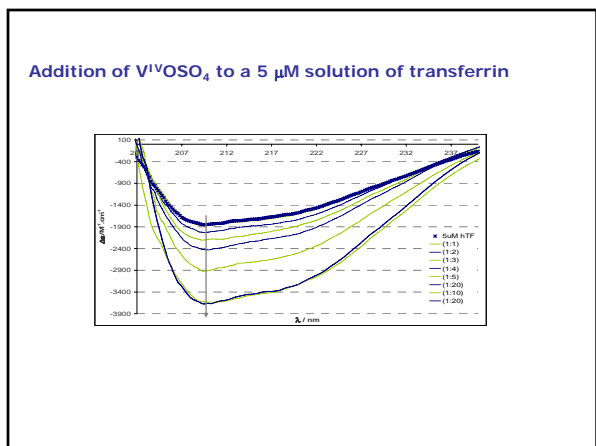
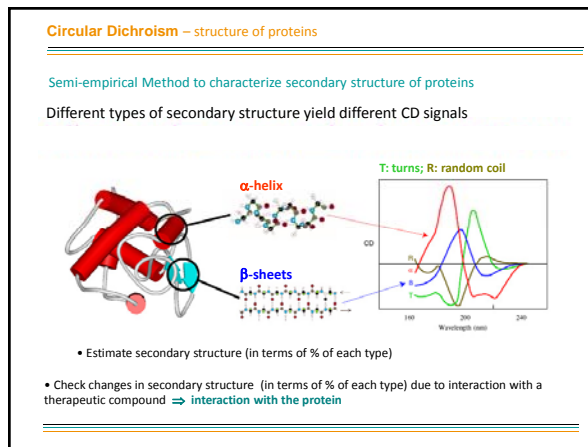
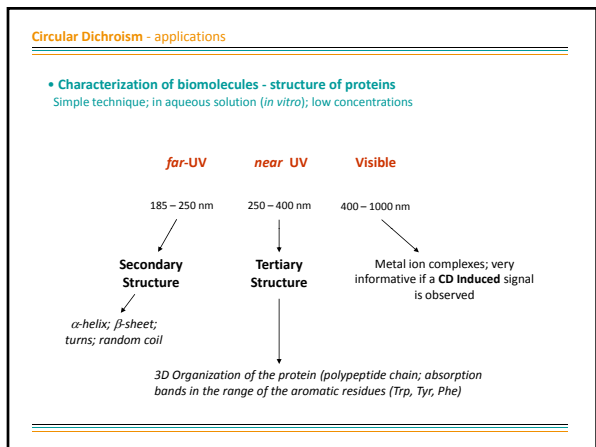
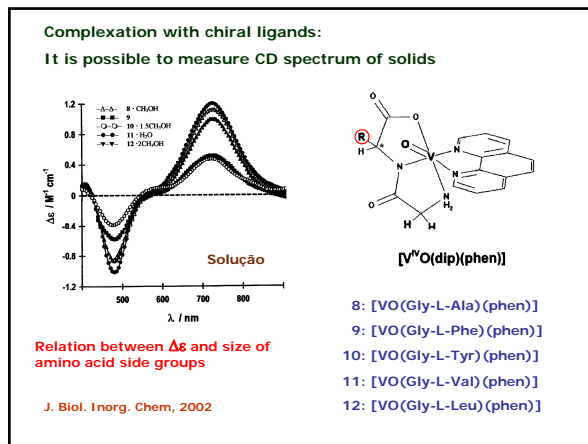
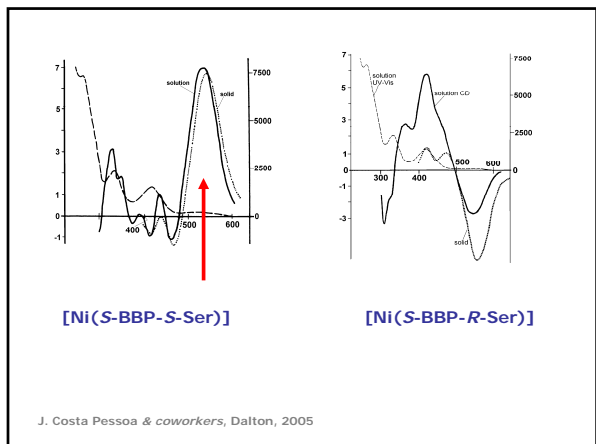
- **Characterization of coordination compounds**
  - Information on symmetry/structure of a complex (non-resolved bands in the isotropic spectrum and resolved in the CD)
  - Useful in conditions where the isotropic spectrum is not so informative (ex. extensive hydrolysis; **solid vs. solution**)
  - Speciation in solution – interaction of a chiral ligand with a metal ion
  - Information on the interaction of the coordination compound, chiral or not, with chiral biomolecules.

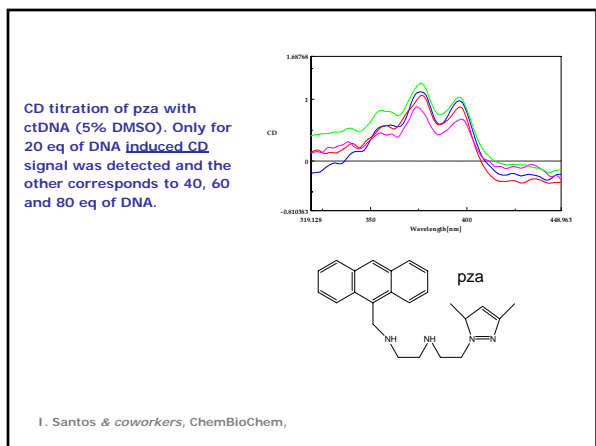
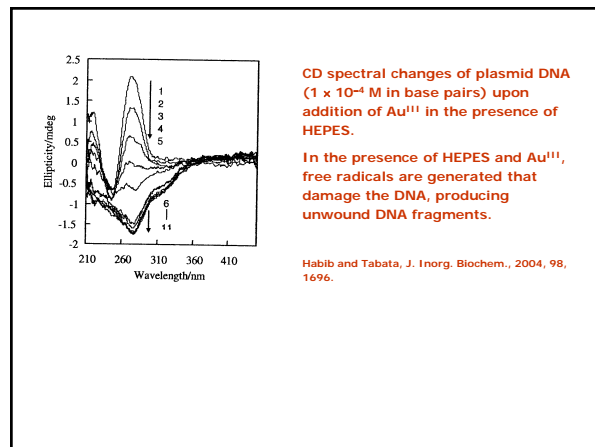
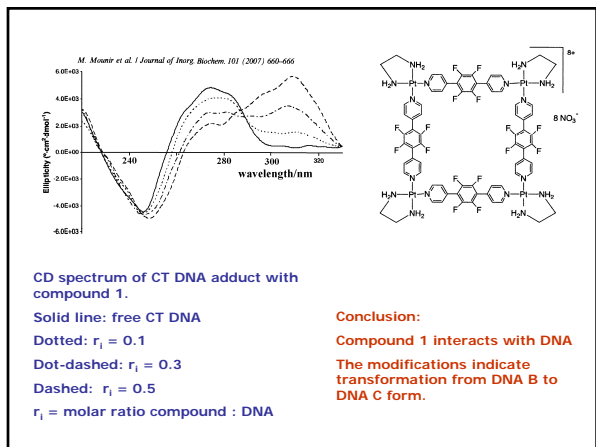
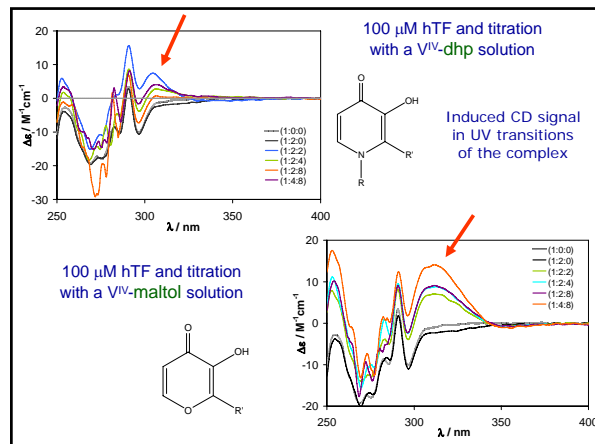
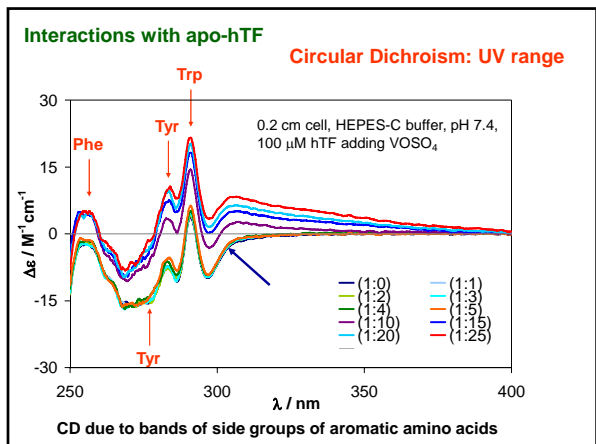


S-o-N-(N-benzylpropyl)aminobenzophenone (BBP)

**Assymetric Synthesis of amino acids**

J. Costa Pessoa & coworkers, Dalton, 2005





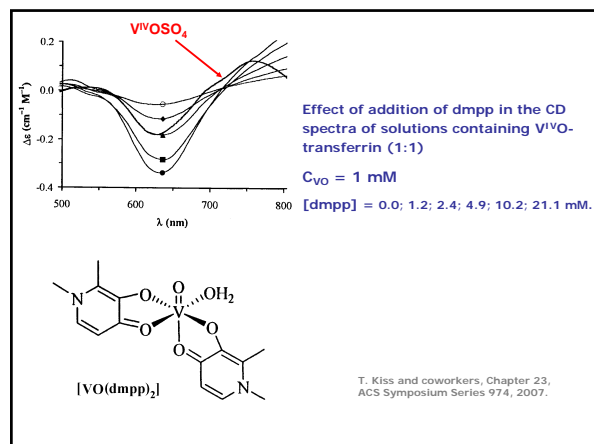
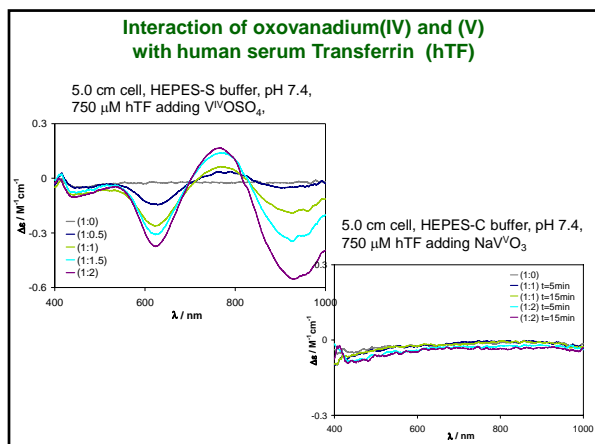
**Induced CD Signal**

Induced CD signals may be observed when a non-chiral (may be chiral) absorbing species is inserted in a chiral medium.  
Example: interaction of a metal ion complex, which is silent in CD spectroscopy, with a chiral bio-molecule – e.g. protein or DNA – in a wavelength region where the bio-molecule does not absorb radiation.

**The electronic transitions of the metal complex may acquire chiral character if the complex is inserted in a chiral medium, in other words, if it forms an adduct with the bio-molecule (close to its chiral centers)**

Complex, M<sub>n</sub> + Protein (HSA, hTF) ⇒ Adduct

CD silent Absorbance range extends to near UV-Visible range + Chiral ⇒ Induced CD Signal



**Global Conclusions:**

**Circular Dichroism is a spectrophotometric technique.**

**It has an enormous scope of application in chemistry, biochemistry and medicinal chemistry.**

**To obtain information may either be simple or not simple, depending on the system under study and requirements of the study.**

**Depending on the system and requirements of the study, different wavelength ranges are analyzed.**

