



VIII. 旋光度測定法



1 基礎

1) 概要

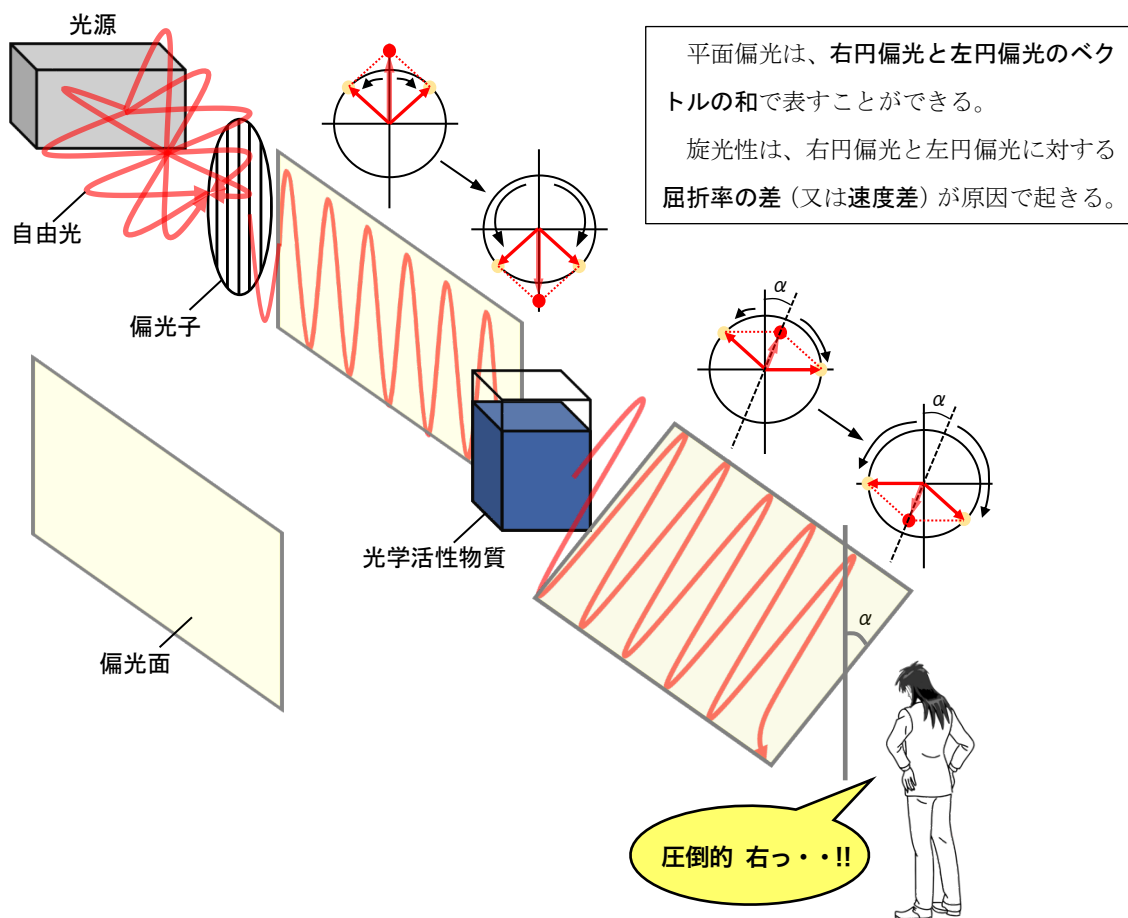
旋光度測定法は、試料の旋光度を旋光計によって測定する方法である。

糖、アミノ酸、ビタミン、ホルモンなどの光の偏光面を回転させる性質をもつ物質を光学活性物質（原則：キラル炭素あり※）といい、偏光面の回転する角度から純度試験や定量、定性に利用される。

※キラル炭素はあるが、旋光性を示さない物質（光学不活性物質）としてラセミ体、メソ体がある。一方、キラル炭素はないが旋光性を示す物質（光学活性物質）としてアレン誘導体、ビフェニル誘導体がある。

2) 旋光性

旋光性は、偏光の進行方向に向きあって、偏光面を右に回転するものを右旋性（*d*体、+）、左に回転するものを左旋性（*l*体、-）という。



旋光度の測定は、通例、温度は 20°C、層長は 100 mm、光線はナトリウムスペクトルの D 線で行う。

※旋光度は測定管の層長に比例し、溶液の濃度、温度及び波長に関係する。

3) 比旋光度 $[\alpha]_x^t$

単位濃度 (1 g/mL)、単位セル長 (1mm) あたりの旋光度として**比旋光度**がある。比旋光度は一定条件下で**物質固有の値**となるため**定性**に用いられる。また、旋光度と濃度の関係から**純度試験**や**定量**にも利用される。

$$[\alpha]_x^t = \frac{100 \times \alpha}{c \text{ (g/mL)} \times l \text{ (mm)}}$$

t : 測定時の温度 (°C)

x : 特定の単色光の波長 (nm)

ただし、ナトリウム D 線を用いる場合、単に D と記載する

α : 旋光度 (偏光面の回転した角度)

c : 溶液の薬物濃度 (g/mL)

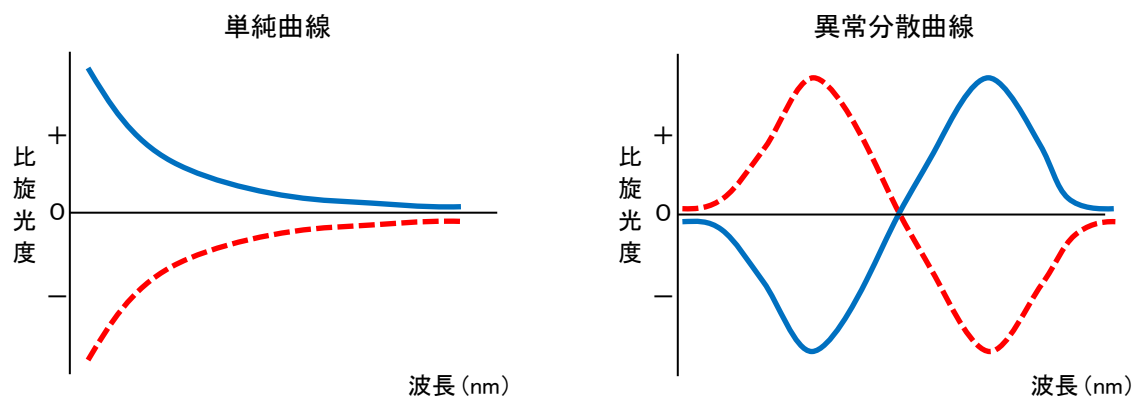
l : 測定管の長さ (mm)

4) 旋光分散 (ORD)

旋光分散 (ORD) は、**旋光度が波長により変化する**現象である。横軸に波長、縦軸に旋光度又は比旋光度をとって表した曲線を旋光分散曲線 (ORD スペクトル) という。光源には一般にキセノンランプが用いられる。

ORD スペクトルは、光学活性物質が測定波長域の光を吸収しない場合は**単純曲線**となり、測定波長域の光を吸収する場合は**異常分散曲線**となる。

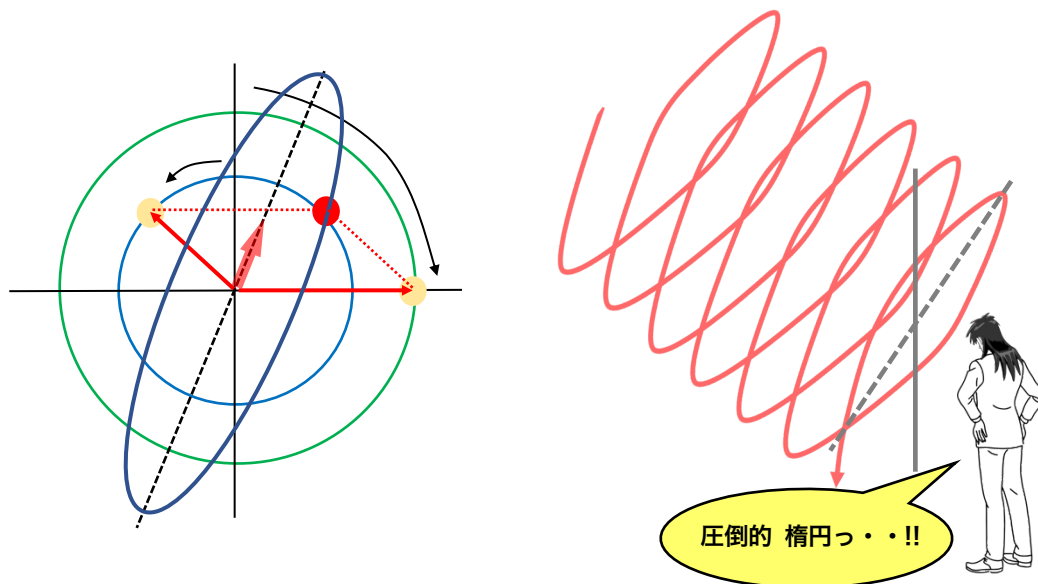
異常分散曲線では、化合物の吸収帯付近で、旋光度が著しく変化し、旋光度の符号が逆転する現象が見られる。これを**コットン (Cotton) 効果**という。



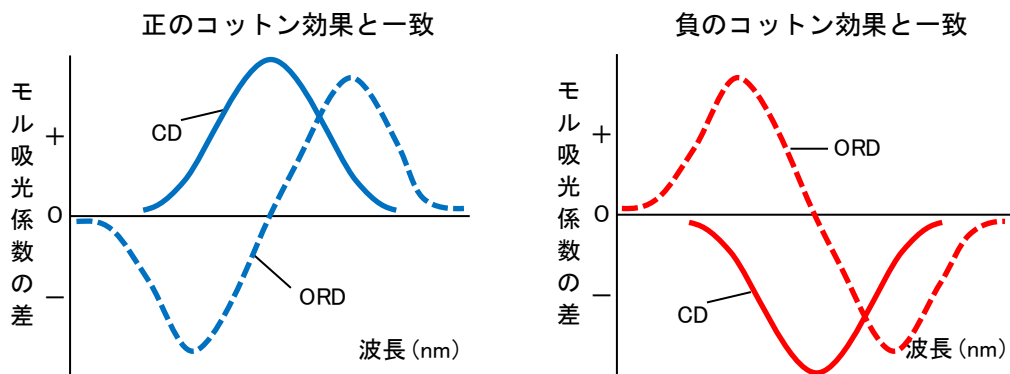
正のコットン効果	———
(短波長側が極小、長波長側が極大)	
負のコットン効果	- - - - -
(短波長側が極大、長波長側が極小)	

5) 円二色性 (CD)

円二色性は、光学活性物質の吸収波長領域において、屈折率（又は速度差）と左右円偏光の吸収の差（モル吸光係数の差）が原因で透過光が楕円偏光となる現象である。



横軸に波長、縦軸に左右の円偏光に対するモル吸光係数の差をとって表した曲線を CD スペクトルという。以下、CD と ORD の関係を図に示したものである。CD の極大及び極小の波長は、ORD の極大と極小の波長の間になる。また、その符号はコットン効果の符号と一致する。



ORD と CD を応用することで、光学活性物質の絶対配置やタンパク質の高次構造に関する情報が得られる。

