

INDAGINE DI CARATTERE RACEMICO SU FIBRE VEGETALI ANTICHE E DI EPOCA RECENTE

di *Silvio DIANA* - Chimico

Emanuela MARINELLI - Naturalista e Geologa

(da "Collegamento pro Sindone" - Marzo/Aprile 1996)

Gli autori presentano un metodo di valutazione dell'antichità dei tessili che può essere applicato alla Sindone.

Attività ottica e racemizzazione

Diverse sostanze organiche, molte delle quali di provenienza naturale e biologicamente valide, presentano una fondamentale proprietà chiamata attività ottica.

La luce in genere, e in particolare la luce solare, è composta, in quanto fenomeno ondulatorio, da più radiazioni che vibrano in tutti i possibili piani perpendicolari alla direzione di propagazione. La particolare propagazione-radiazione che vibri su un solo piano è detta polarizzata.

Le sostanze fornite di attività ottica (otticamente attive) sono quelle capaci di far ruotare di un certo angolo a destra o a sinistra, il piano di vibrazione della luce polarizzata che le attraversi.

Lo strumento in grado di misurare una tale deviazione è chiamato polarimetro. Un apparato polarimetrico è costituito da una lampada di luce monocromatica; per sperimentare con sostanze otticamente attive si fa uso di una luce particolarmente pura: la luce gialla di una lampada di sodio.

Si fa passare la luce attraverso un apparato polarizzatore (generalmente trattasi di un prisma di Nicol), che assolve le stesse funzioni di una prima lente polaroid.

La luce emergente dal nicol è polarizzata. La sostanza da saggiare, dopo gli opportuni trattamenti chimici, si pone in soluzione nel tubo analizzatore dello strumento. Le eventuali modifiche della sostanza in saggio vengono lette e quantificate.

Nel polarimetro il campione in analisi per effetto della sua composizione fa ruotare la luce di un certo angolo che l'occhio dell'osservatore valuta su una scala graduata all'interno dell'apparecchio.

Lo strumento è dunque costituito da un analizzatore di rotazione (perché passa la luce) con la scala di rilevamento dell'angolo; un piano della luce ruotato; un tubo analitico di vetro nel quale viene inserito il campione solubilizzato da esaminare; il piano della luce polarizzata; il polarizzatore ed infine la lampada di sodio. Il punto di osservazione ottica dello strumento è situato dalla parte dell'analizzatore di rotazione perché da quel punto passa la luce.

L'angolo di rotazione che si deve imprimere a destra o a sinistra al nicol analizzatore del polarimetro caricato con una sostanza da esaminare otticamente attiva rappresenta, in determinate condizioni sperimentali (tipo di luce, temperatura di esperienza, condizioni di luminosità), una costante fissa caratteristica della sostanza in esame.

L'angolo di rotazione (alfa) dipende da parecchi fattori: dalla natura della sostanza e da quella del suo solvente; dalla quantità della sostanza in soluzione attraversata dalla luce polarizzata; dalla lunghezza d'onda della luce con la quale si effettua l'esperienza; dalla temperatura a cui si conduce la prova.

Determinando sperimentalmente l'angolo alfa per ogni composto attivo, quando la sostanza sia stata analizzata in soluzione, si calcola la sua rotazione specifica con la seguente equazione:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{a}{l \times C}$$

dove α è l'angolo di rotazione misurato al polarimetro;

C è la concentrazione della sostanza in esame espressa in mg/ml;

l è la lunghezza in dm del tubo contenente il campione;

20 indica che la temperatura è di 20 gradi centigradi per la lettura;

D rivela la lunghezza d'onda (indicandone la riga spettrale caratteristica della luce gialla del sodio).

La relazione caratteristica per ogni sostanza otticamente attiva può risultare positiva o negativa in dipendenza dal segno dell'angolo di rotazione alfa. Questo si assume positivo per indicare che la sostanza otticamente attiva è destrogira e negativo se la sostanza è levogira.

In definitiva se la sostanza otticamente attiva fa ruotare a destra il piano della luce polarizzata si dice destrogira, altrimenti è sinistrogira o levogira.

Dopo la scoperta che certe sostanze organiche presentano attività ottica, si è spiegato il fenomeno con considerazioni sulla struttura molecolare della sostanza.

L'avvio a ricercare la causa del potere rotatorio di una sostanza nella sua struttura molecolare è stato fornito da prove sperimentali. Campioni di zuccheri degradati hanno dato risultati diversi rispetto a campioni standard di riferimento. In genere il concetto di racemizzazione è legato alla perdita di attività ottica della sostanza in esame.

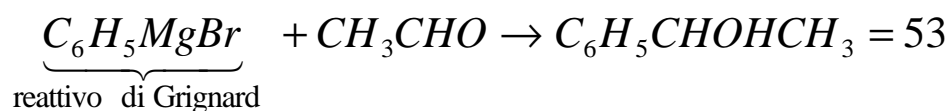
Risoluzione dei racemi nei loro antipodi ottici

Usando come reattivi iniziali sostanze otticamente attive, si riscontrano sempre, alla fine di ogni reazione, quantità più o meno grandi di racemi accanto, viceversa, a meno o più grandi quantità di uno degli antipodi ottici. Per di più, gli stessi antipodi ottici presenti nei prodotti di sintesi tendono, durante i processi di estrazione e di purificazione, a racemizzare.

Nelle sintesi chimiche che portano a composti asimmetrici si ottengono sempre dei racemi per motivi di equiprobabilità di formazione delle due configurazioni otticamente opposte.

Le modificazioni racemiche allo stato liquido, gassoso o in soluzione hanno proprietà identiche (ovviamente in relazione ad un riferimento simmetrico) a quelle dei singoli antipodi ottici. In genere il concetto di racemizzazione è legato alla perdita di attività ottica della sostanza e questo è quello che avviene quando si ha a che fare con molecole con un solo atomo di carbonio asimmetrico o che hanno dissimmetria molecolare. In molecole con più di un atomo di carbonio asimmetrico si ha racemizzazione soltanto se tutti i centri chirali subiscono processi da un punto di vista entropico. Uno di questi consiste nell'uso di reazioni che portano alla rottura reversibile di uno dei legami dell'atomo di carbonio asimmetrico.

Una miscela in parti uguali di due antipodi ottici costituisce una modificazione racemica che, ovviamente, risulterà otticamente inattiva ed essa viene indicata con il simbolo (\pm) o D, l che precede il nome del composto. Esempi: l'acido tartarico o D, l tartarico è una miscela in parti uguali degli isomeri 45 e 46; se si aggiunge il reattivo di Grignard C_6H_5MgBr sull'aldeide acetica si ottiene l'alcol secondario 53 che ha un atomo di carbonio asimmetrico:



Le modificazioni racemiche allo stato liquido, gassoso o in soluzione hanno proprietà simili in riferimento a quelle dei singoli antipodi ottici ed hanno lo stesso spettro infrarosso, diverso indice di rifrazione e diversa densità. Per composti con gruppi funzionali e poco reattivi o addirittura senza gruppi funzionali si può giungere alla loro risoluzione attraverso la preparazione di complessi molecolari o di inclusione con reagenti. Può risultare utile anche la cromatografia su assorbenti disimmetrici (lattosio) o su assorbenti simmetrici (gel di silice trattata).

Metodi di risoluzione

Il successo di una risoluzione di una modificazione racemica è misurato determinando la **purezza ottica** della soluzione in esame.

Naturalmente se la separazione della sostanza è avvenuta in modo completo avremo che i due enantiomeri avranno una purezza ottica pari al 100%. Una purezza ottica inferiore, per esempio 80%, indicherà che il prodotto è costituito per l'80% da quell'enantiomero ed il restante 20% è una modificazione racemica.

Il metodo in esame si riferisce a quello della determinazione della purezza ottica e di controllare il potere rotatorio specifico della sostanza in esame. La purezza ottica è data dal rapporto

$$\left(\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_p} \right) \times 100$$

Per l'applicazione del metodo è necessario effettuare un'idrolisi acida del campione da analizzare per acido cloridrico doppio normale alla temperatura di 180 gradi centigradi per la durata minima di 120 primi e un successivo trattamento di filtrazione su bunker a setto poroso. Le fibre naturali per l'analisi vengono disappretate e pesate al milligrammo.

La soluzione contenente l'acido depolimerizza gli zuccheri con una inversione in esosio, glucosio e fruttosio. Gli zuccheri destrorigiri si separano da quelli levogiri. Il valore di spostamento (gradazione) si misura mediante il polarimetro. Il valore che si ottiene è la somma algebrica di tutti gli zuccheri presenti.

Prove sperimentali hanno dimostrato che le fibre otticamente attive possono essere separate, mediante fibre antiche o molto antiche non presentando attività ottica ovvero racemizzano.

Il campione a pH controllato dovrà essere esaminato con una lettura polarimetrica. La fase sperimentale è stata applicata a campioni di varie epoche storiche che sono risultati mediamente degradati a seconda del loro stato di conservazione. Le varie letture al polarimetro hanno indicato la caratteristica (degrado o meno) della sostanza in esame.

Per lo studio sperimentale è stato applicato il polarimetro COSMO Type-K 0032 (0-32%) a doppia scala - scala zucchero 0-95% - ND.20 da 1,333 a 1,530. Precisione 0,2% fra 0 e 50%; 0,1% fra 50 e 100%. Codice WT-1; WT-4; WyF5090 con graduazione della scala.

In laboratorio sono state analizzate fibre di epoche diverse tra cui quelle Egiziane, Egiziano-copte, Romane e quelle di epoca medievale.

Un campione di fibre naturali otticamente attivo del peso di mg. 50, analizzato in laboratorio e appartenente storicamente al primo Medio Evo, ha evidenziato un potere rotatorio specifico di 41,2 gradi e di densità mg/ml di 0,861 in un tubo planimetrico di 20 cm.

Un altro campione di epoca egiziana prelevato dalla fasciatura di alcune mummie è risultato privo di attività ottica; mentre un campione appartenente al primo secolo ha dato valori di riferimento più alti di quello egiziano ma notevolmente più bassi di quello del periodo medievale. Il potere rotatorio specifico di questo campione è stato di 18,6 gradi.

Il metodo applicato, oltre a quello della “depolimerizzazione”, può dunque confermare perdite di integrità per decadimento chimico delle fibre.

I risultati sono stati abbastanza interessanti ed hanno evidenziato condizioni di degrado morfologico e strutturale anche in funzione del loro stato di conservazione.