

## TEMPO DI CATALISI

Paolo Manzelli : [LRE@UNIFI.IT](mailto:LRE@UNIFI.IT)

Il Chimico Svedese J.J. Berzelius (1835) fu il primo a formulare nella scienza il concetto di "catalisi" osservando che alcune reazioni chimiche sembravano procedere più velocemente in presenza di un'altra sostanza, che rimaneva inalterata, e suggerì che tale sostanza esercitasse quella che egli definì una "forza catalitica", sottolineando che tale attrazione era cosa diversa dall'affinità poiché determinava una influenza (Einfluss) capace provocare una variazione delle affinità chimiche ordinarie tra atomi e molecole. Berzelius scrisse infatti: "...E' provato che parecchi corpi semplici e composti solubili ed insolubili hanno la proprietà di esercitare su un altro corpo un'azione molto differente all'affinità chimica. Per mezzo di questa azione, essi producono in questi corpi decomposizione dei loro elementi ai quali restano estranei". Ancora non era chiaro se la catalisi fosse dovuta ad effetti di natura elettrica, ovvero nel caso di fenomeni auto-catalitici alla formazione di composti chimici intermedi, dotati di vita breve capaci di influenzare l'andamento della reazione. In seguito si riconobbe che anche nelle reazioni biochimiche la catalisi era determinante, infatti nello studio dei processi di digestione il botanico Theodor Schwann (1836) portò un contributo essenziale agli studi sulla catalisi, con la estrazione dal succo gastrico di un principio digestivo che chiamò "pepsina", verificando che piccole quantità di pepsina erano in grado di agire su grandi quantità di albumina; quindi affermò che l'azione del nuovo principio doveva essere di natura catalitica. Sappiamo ormai che reagenti di una qualsiasi trasformazione chimica o biochimica per trasformarsi in prodotti debbono essere catalizzati. Infatti i reagenti per divenire prodotti debbono superare una barriera energetica, pertanto similmente all'attrito meccanico, la catalisi permette di superare la cosiddetta "energia di attivazione", così da far uscire la reazione dalle condizioni di stabilità energetica della aggregazione molecolare dei reagenti. Pertanto l'avvento di una reazione viene comunque a dipendere dall'azione catalizzante necessaria al superamento della energia di attivazione. Quindi la velocità di reazione sarà tanto più lenta in proporzione a quanto risulta maggiore l'energia di attivazione richiesta della trasformazione dei reagenti in prodotti. Di conseguenza a tali considerazioni la prima interpretazione della catalisi è stata acquisita in termini cinetici. Per abbassare l'energia di attivazione possono essere utilizzati dei catalizzatori, che accelerano o decelerano la reattività in virtù di una complessa azione, ancora da definire, che si risolve rispettivamente nell'abbassamento od innalzamento della barriera di attivazione richiesta dallo sviluppo della trasformazione. A seguito di tale interpretazione scientifica i catalizzatori sono delle sostanze che possono essere aggiunte nel reattore (ma che si possono anche formare quali intermedi di reazione nei casi di auto-catalisi), le quali oltre a dare inizio alla reattività del sistema ne influenzano la dinamica di sviluppo accelerandola o ritardandola. Nel caso che più reazioni siano contemporaneamente coinvolte la catalisi chimica può mostrare una elevata selettività agendo sulle differenze dei tempi di reazione di ciascuna linea di sviluppo della trasformazione complessiva, così che la catalisi riesce anche a privilegiare la produttività di un tipo di reazione rispetto ad un'altro in modo versatile e di importante rilievo quantitativo. In generale quindi superato lo stato di attivazione iniziale, il catalizzatore prosegue la sua azione come un sistema di regolazione dei flussi di energia e materia, e pertanto, per analogia, possiamo dire che si comporta come un "semaforo" stradale che, se ben tarato nei tempi di cambiamento dei segnali luminosi, regola il flusso delle dei mezzi che circolano ad un incrocio. Dicesi "tempo di catalisi" ( $\tau$ ), il tempo segnato dalla permanenza della miscela reagente nelle condizioni di sviluppo delle reazioni; ( $\tau$ ) è proporzionale al rapporto tra il flusso dei reagenti che si trasformano in prodotti in funzione della azione del catalizzatore. In biologia il fenomeno catalitico è noto come catalisi enzimatica ed esso assume una importanza decisiva nelle reazioni biochimiche. R. Willstätter Premio Nobel per la Chimica (1915) per i suoi studi sugli enzimi scrisse (1929): "La vita non è altro che l'ordinata cooperazione di processi enzimatici". Infatti ogni enzima catalizza specifici processi biochimici disponendo normalmente di diversi tipi di siti attivi catalitici. Pertanto una reazione biochimica può essere realizzata stabilizzando i modo puntuale i processi di trasformazione, con estrema versatilità e plasticità, così da favorire ovvero inibire lo sviluppo dei processi biologici che fanno seguito al sistema di informazione genetica e dal suo trasferimento nelle varie funzioni vitali della cellula. La catalisi enzimatica procede normalmente attraverso la formazione di complessi tra l'enzima e i reagenti. L'enzima (E) si combina con lo specifico reagente detto substrato (S), per formare un complesso "enzima-substrato", che si scinde in prodotto P ed enzima libero, così che (E) risulta nuovamente disponibile per reagire con un'altra molecola substrato. Tutto questo è ben noto, ma ancora non risulta evidente come si effettui il sistema di riconoscimento che rende altamente specifica l'azione catalizzante di un enzima e neppure come l'azione catalitica si unifichi al complesso sistema di informazione dell'insieme del metabolismo cellulare che nel suo complesso dà vita ad un organismo vivente. Pertanto il problema della interpretazione della catalisi estesa al campo della azione enzimatica si impatta con la problematica di come si possa comprendere il funzionamento sistema metabolico che dà vita ad una cellula mediante le reazioni bio-catalitiche che si attuano durante i processi nutrizionali. Purtroppo, anche in questo caso, una impostazione di indole meccanica della scienza, porta ancora a ricondurre queste problematiche ancora da capire, in termini assai riduttivi di bilancio energetico. Il Premio Nobel Erwin Schrödinger in un suo libro dal titolo "Cosa è la Vita" disse testualmente "Per un organismo adulto il contenuto energetico è pressoché stazionario così come il contenuto materiale. Poiché certamente ogni caloria è equivalente ad ogni altra qualsiasi caloria, non si riesce a vedere a cosa serva un semplice scambio. Qual'è quindi il prezioso elemento che è contenuto nel nostro cibo che ci preserva dalla morte?". La vita è essenzialmente funzione di un "lavoro di informazione" necessario per la continua ricomposizione del metabolismo cellulare, che con la morte in qualche modo viene repentinamente a cessare. Pertanto per comprendere più a fondo la

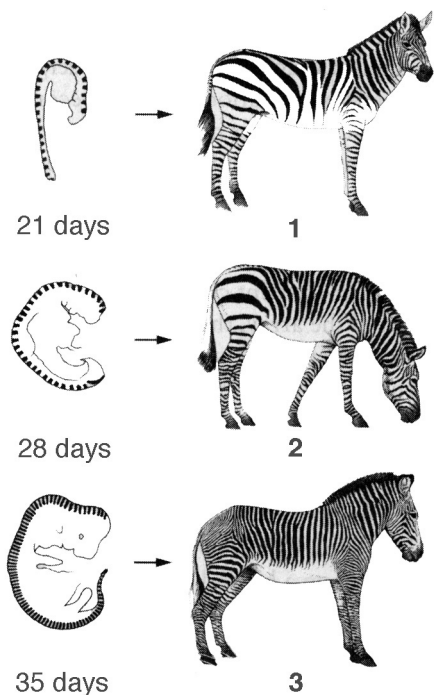
attività di tipo informazionale della catalisi nell'ambito delle trasformazioni di sistemi aperti a scambi di energia e materia ( come ad es. e' la nutrizione cellulare) e' necessario ritornare alla osservazione dell'andamento delle reazioni chimiche più semplici. A tal fine nell' intento di simulare il ciclo di Krebs (di per se troppo complesso per una osservazione diretta dandosi l' elevato numero di reazioni concomitanti individuate fin da 1937 quali elementi chiave del metabolismo biologico dal premio Nobel (1953) Hans Adolf Krebs), due scienziati Russi Belousov e Zhabotinsky, misero a punto tutta una serie di reazioni chimiche tramite le quali misero in evidenza il fenomeno dell' auto-catalisi nelle così dette "Reazioni Oscillanti". Il premio Nobel per la Chimica Ilya Prigogine (1973), si interessò attivamente a tali fenomeni oscillanti, trattandoli in termini di "strutture dissipative" di entropia, (e cioè di disordine), statisticamente tendenti ad invertire la dinamica del caos in nuovo ordine ad entropia negativa ( negentropia), finalizzati alla ricerca di un nuovo equilibrio dei prodotti della reazione. Inoltre in varie letture di filosofia della scienza sul tema, "Order out of Chaos" Prigogine e Isabelle Stengers (1984), ammisero la limitatezza della interpretazione statistica comprendendo che la strutture dissipative necessariamente dovevano obbedire ad un semplice sistema di comunicazione di informazione che regolando il tempo della catalisi, permetteva soluzioni dinamiche coerenti con lo sviluppo dell' intero sistema di reazione. Tale ammissione e' necessaria perché altrimenti pensando ad interazioni del tutto casuali tra molecole, l' ordine statistico non potrebbe superare una ampiezza maggiore di  $10^{-8}$  cm, mentre con tutta evidenza un sistema di reazione auto-organizzato necessita di percepire una informazione tale che permetta di sviluppare attività catalitica coerente con lo stato complessivo del sistema per favorirne la puntualità del risultato finale. Infine Prigogine con i suoi lavori e riflessioni, sottolineò come le strutture dissipative di trasformazione auto-catalitica da lui studiate dipendano criticamente da fattori ambientali esterni tra cui gli effetti gravitazionali ed elettromagnetici. Indipendentemente da ciò e dalla complessità di tali problematiche, sempre al fine di analizzarne alcune reazioni più semplici per capire il principio di attuazione del sistema catalitico, abbiamo preso in osservazione un tipo di reazioni oscillanti, dette "Anelli di Liesegang", note sperimentalmente fin dal 1886 e facilmente riproducibili. Queste reazioni periodiche oscillanti di precipitazione esibiscono una struttura detta a strisce di Zebra ("Zebra Stripes") ( vedi foto allegata). Passando a sistemi catalitici più complessi osserviamo ancora che tale fenomeno di periodicità nel tempo dello sviluppo di una reazione chimica o biochimica e' assai generale e per rendersene conto basta tagliare un tronco di un albero per vederne la struttura ad anelli che e' un indice della età stessa dell' albero. Pertanto da tali osservazioni non risulta difficile comprendere che la azione catalizzante tende ad svolgere una azione di regolazione delle attività di sviluppo temporale delle reazioni chimiche; infatti nelle reazioni oscillanti e precipitazioni periodiche si nota che, tenendo costanti le variabili termodinamiche Pressione e Temperatura e concentrazioni iniziali, la reazione si sviluppa e si conclude puntualmente un "tempo di catalisi" ( $\tau$ ) assai preciso, tale che la reazione stessa viene anche detta *Reazione dell'Orologio*. (Clock Reactions). Per ottenere tale risultato che implica una coerenza collettiva del sistema catalitico della reazione, e dato che il catalizzatore rappresenta sempre una piccola porzione rispetto alla quantità dei reagenti che si trasformano in prodotti e' necessario ammettere che la catalisi esprima un potere di regolazione che supera la distanza di contatto tra le molecole. Pertanto l' unica possibilità, ammissibile nell'ambito delle conoscenze scientifiche attualmente note, risulta quella di ammettere che il catalizzatore possa agire come un circuito elettromagnetico oscillante, e cioè come una antenna risonante capace di trasmettere informazioni. A seguito di tale lecita ammissione la vecchia analogia che ha assimilato l'azione catalizzatrice ad un sistema di "chiave serratura", ha una maggiore ragione d'essere sostituita dalla analogia precedentemente assunta come trasmissione di segnali di un "semaforo" capace di ordinare selettivamente il tempo delle trasformazioni molecolari in una reazione chimica. Molte evidenze di quanto sopra detto sono state messe a punto nel settore di indagine della "Biofisica", e in particolare nel campo degli studi sulla catalisi enzimatica che determina l'apoptosi (morte cellulare programmata). La catalisi pertanto va vista come controllo programmato del tempo di reazione tramite codificazione di segnali e non solo come attivatore od inibitore casuale della velocità di reazione; in tal misura un campo assai vasto di indagine che include la comprensione dei "bioritmi" come condizione fondamentale della non casualità delle relazioni di informazione nello sviluppo di una reazione di trasformazione chimica, così come della espressione più complessa della vitalità delle reazioni biologiche dei sistemi viventi. A proposito della importanza della "temporalizzazione catalitica" che indica la capacità di riconoscimento del tempo nello sviluppo delle trasformazioni, ci sembra utile riportate come ad iniziare dagli studi sullo sviluppo evolutivo degli ovociti, si è iniziato a comprendere come la diversità delle specie viventi non dipenda unicamente dalle differenze di codificazione genetica, ma in notevole misura della regolazione catalitica dello sviluppo della informazione biologica. Un interessante esempio a tal proposito emerge da un recente ricerca embriologica riportato su Scientific American (Vol.292/N-4/APRIL-2005pp.80-81 ;da cui è estratta la figura delle diverse razze di zebra). Leggendo tale articolo si comprende che tre diverse specie di Zebra differiscono per la struttura delle strisce del loro peltame e che la differenziazione è influenzata dal tempo in cui la commutazione catalitica dei geni (*Gene's Switching*), inizia a livello della ontogenesi embrionale, generando riconoscibilmente lo sviluppo differenziato dei caratteri filogenetici delle tre razze di Zebra. Tale risultato da riflettere su come la temporalizzazione della attività catalitica permetta anche di raccordare il rapporto tra ontogenesi e filogenesi, di organismi appartenenti alla stessa specie ma a razze differenziate.

**UNO SGUARDO al FUTURO** : certamente il campo di applicazione della catalisi chimica e bio-chimica e' assai vasto e quindi sarà necessario un ampio lavoro di indagine conoscitiva e di ricerca scientifica per metter a punto un sistema di comprensione più ampia del fenomeno catalitico che potrà indubbiamente portare ad una più completa revisione cognitiva della scienza meccanica storicamente fondata esclusivamente sulle interazioni tra energia e materia,

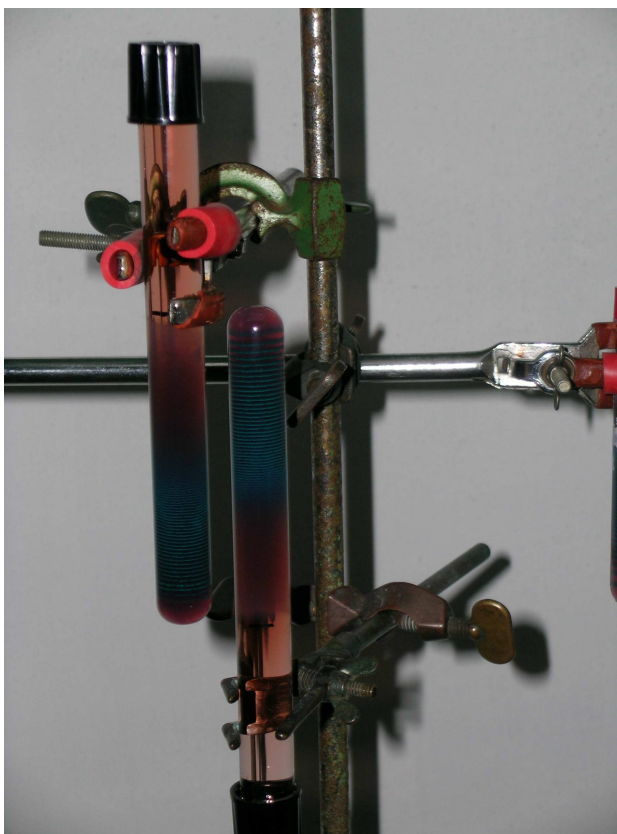
anzichè sulle interazioni tra energia (E) ,materia (M) ed informazione (I) ; tale cambiamento mentale (Mind-Shift) sarà utile proprio al fine di includere l'effetto catalitico basato sulla regolazione del tempo della informazione. Per indirizzare tale comprensione e ridisegnare la concezione della catalisi vista in termini di regolatore degli "orologi biochimici" abbiamo iniziato a concepire la dimensione del nuovo paradigma "E.M.I", ritenendo che le relazioni tra energia materia ed informazione potessero essere comprese entro un quadro cognitivo più ampio capace di interpretare la traduzione di segnali in termini di relazioni di comunicazione chimica sostanzialmente basate su la ipotesi formulata da Louis Victor De Broglie nella sua tesi di dottorato del 1923, dove asserì che tutte le particelle materiali, oltre che come massa si comportano anche come onde. Pertanto le informazioni possono essere guidate da riconoscibili fenomeni di interferenza di Energia e Materia che definiscono le trasformazioni di misura del tempo in relazioni spaziali, così che le tracce del tempo divengo capaci di essere riconosciute in modo da rendere il caos emergente in ogni trasformazione controllato ed armonizzato dal un sistema catalitico agente a distanza. Questa tematica verrà affrontata nelle prossime riunioni di confronto sulle strategie scientifiche del "Open Network for New Science" (in sigla ON-NS), le quali vengono periodicamente organizzate dal EGOCREANET /LRE della Università di Firenze , nell' ambito delle manifestazioni per la Settimana Europea della Scienza.

#### BIBLIO ON LINE :

- 1) Breve storia della catalisi : <http://www.minerva.unito.it/Storia/ChimicaClassica/Catalisi/Catalisi1.htm>
- 2) J.J. Berzelius <http://www.minerva.unito.it/Storia/bio%20HTML/Berzelius.html>
- 3) Storia della Dinamica Chimica : <http://www.academiaxl.it/biblioteca/virtuale/percorsi/testi/percorsi.asp?page=20>
- 4) Catalisi : [http://www.sapere.it/gr/ArticleViewServletOriginal?otid=GEDEA\\_catalisi&orid=OMNIA\\_008196&todo=LinkToFree](http://www.sapere.it/gr/ArticleViewServletOriginal?otid=GEDEA_catalisi&orid=OMNIA_008196&todo=LinkToFree)
- 5) Cinetica catalitica : [http://members.xoom.virgilio.it/alberto\\_chim/cinetica.%20catalisi.%20reattori.doc](http://members.xoom.virgilio.it/alberto_chim/cinetica.%20catalisi.%20reattori.doc)
- 6) Catalisi ed informazione: <http://www.cronologia.it/chimic.htm>
- 7) Enzimi : <http://www.med.unibs.it/~marchesi/enzimologia/powerpoint%20presentations/argomento%201.ppt>
- 8) Enzimologia : <http://www.med.unibs.it/~marchesi/enzimologia/enzimi1.html>
- 9) Informazione e metabolismo : [http://www.eat-online.net/italian/education/lre/to\\_eat\\_part\\_2.htm](http://www.eat-online.net/italian/education/lre/to_eat_part_2.htm)
- 10) Ciclo di Krebs : [http://it.wikipedia.org/wiki/Ciclo\\_di\\_Krebs](http://it.wikipedia.org/wiki/Ciclo_di_Krebs)
- 11) Reazioni Oscillanti ( Fotografie ) : <http://www.pc.chemie.uni-siegen.de/pci/versuche/v57-3.html>
- 12) Liesegang rings : <http://polymer.bu.edu/ogaf/html/chp62.htm> ; foto in : <http://polymer.bu.edu/ogaf/html/chp62expl.htm>
- 13) Biophysic : [http://www.lifescientists.de/ib0200e\\_.htm](http://www.lifescientists.de/ib0200e_.htm)
- 14) Traduzione di segnali: <http://www.med.unibs.it/~marchesi/biotech/slides/Signaling/sld001.htm>
- 15) Le tracce del tempo : [http://www.edscuola.it/archivio/lre/le\\_tracce\\_del\\_tempo.htm](http://www.edscuola.it/archivio/lre/le_tracce_del_tempo.htm)
- 16) ON-NS/Up : <http://www.edscuola.it/archivio/lre/onnsup.htm>



ZEBRE: relazioni catalitiche tra Ontogenesi//Filogenesi



<ANELLI di LIESEGANG :  
CoCl<sub>2</sub> ed NH<sub>3</sub> conc.in gel>