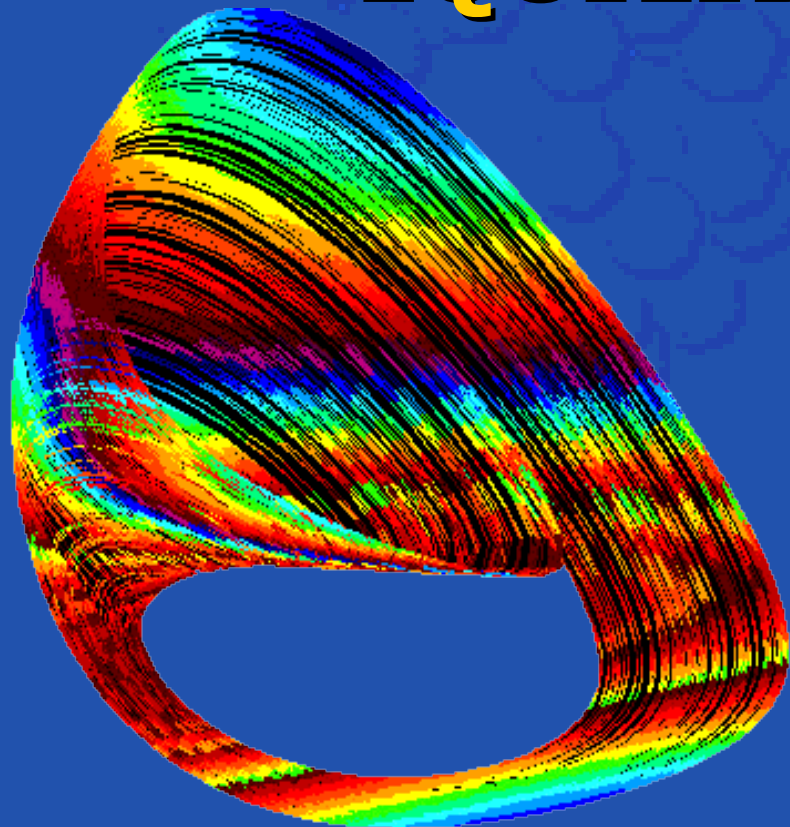
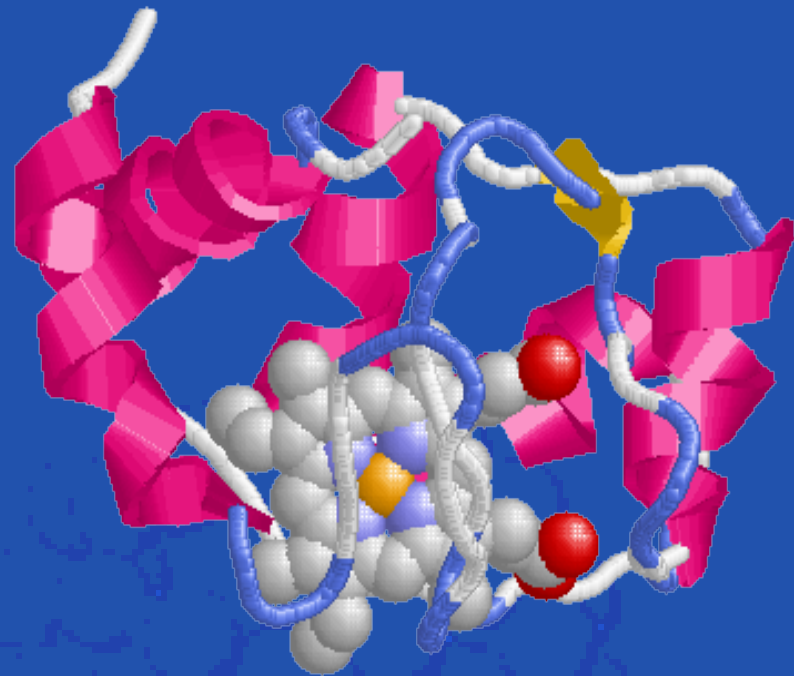




OSCILLAZIONI

ED

EQUILIBRIO



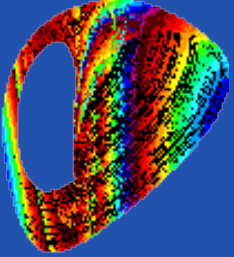
LE REAZIONI OSCILLANTI

La faccia chimica di fenomeni
che pervadono la natura

M. Calatozzolo

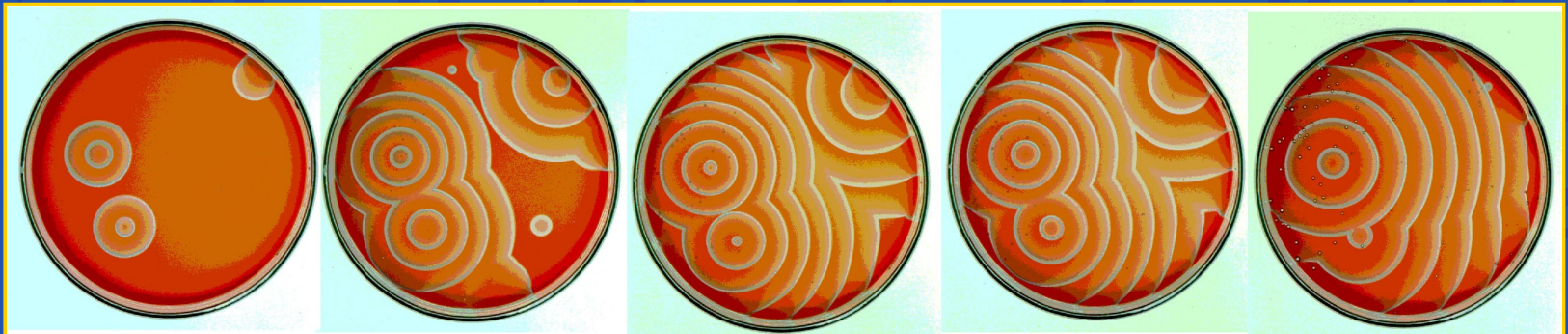
ITIS-LST Ettore Molinari

16 marzo 2004

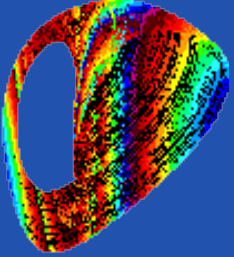


Sistemi che si autorganizzano⁽¹⁾

- Sono sistemi diffusi in natura (sistemi biologici, clima, ecosistemi, fluidi in movimento, fiamme, ecc.)
- Le reazioni oscillanti sono un esempio di sistemi che si autorganizzano
- L'autorganizzazione può essere nel tempo (disomogeneità temporale delle concentrazioni) ...
- ... o nello spazio (disomogeneità spaziale delle concentrazioni, morfogenesi)

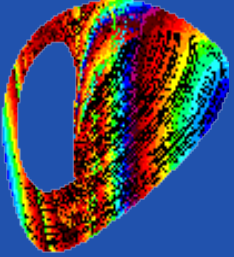


Morfogenesi nella Belousov – Zhabotinsky al progredire della reazione⁽¹⁷⁾



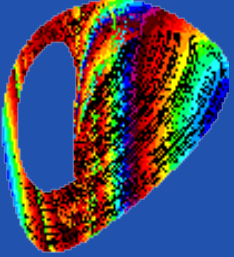
Fuorilegge?

- Sembrano violare il 2° principio, in quanto lo stato organizzato ha un entropia minore di quello omogeneo di partenza
- Ma per mantenere lo stato organizzato è necessario un flusso di energia tale da provocare un aumento complessivo dell'entropia dell'universo, in accordo con il 2° principio



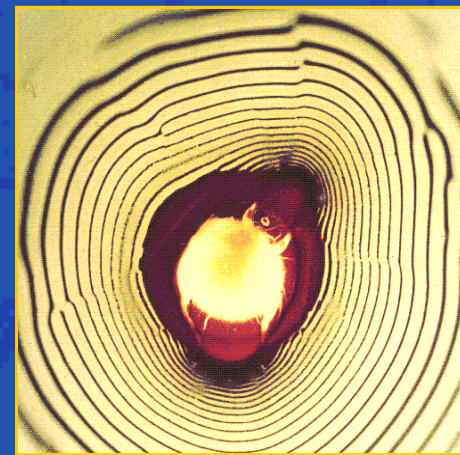
Un po' di storia I

- L'osservazione di reazioni oscillanti e di fenomeni di morfogenesi non è recente, ma ha inizio nella prima metà dell'ottocento
- Spesso i fenomeni non sono stati riconosciuti come tali perché ritenuti in contrasto con le leggi dell'equilibrio chimico e con il 2° principio

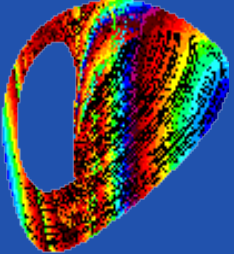


Alcune osservazioni misteriose⁽²⁾

- 1828 – Fechner scopre che l'aspetto della superficie di un pezzo di ferro immerso nell' HNO_3 concentrato oscilla da scuro a brillante. Fenomeno confermato da Schönbeim nel 1836
- 1834 – Munck Af Rosenschöld osserva la luminescenza intermittente del fosforo e nel 1874 Joubert mostra che ciò dipende dall'ossidazione causata dall'ossigeno dell'aria.
- 1896 – Raphaël Liesegang ponendo una goccia di $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ su $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ immobilizzato in gelatina, ottiene gli anelli che portano il suo nome.



Anelli di Liesegang



Un po' di storia II – Le reazioni oscillanti

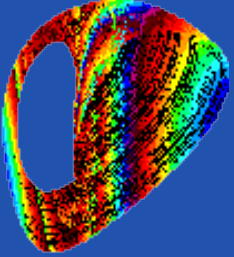
La reazione di Bray – Liebhafsky⁽³⁾

- 1921 – W. C. Bray⁽⁴⁾ pubblica il primo lavoro su oscillazioni chimiche in fase omogenea in soluzione. Fin dal 1916 Bray, insieme a Caulkins studia la reazione



catalizzata da I_2/IO_3^- , di cui nota l'andamento periodico dello sviluppo di O_2 e della concentrazione di I_2

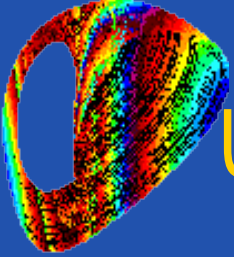
- Bray individua la natura autocatalitica di una delle reazioni implicate. Pubblica numerosi lavori sull'argomento insieme a Liebhafsky, che riprende le ricerche dopo che Prigogine (1967)⁽⁵⁾ dimostra la compatibilità termodinamica delle oscillazioni chimiche. L'ultimo lavoro è del 1974. Il meccanismo della reazione è stato completamente chiarito da Sharma e Noyes nel 1976⁽⁶⁾.
- Fin dal 1927 compaiono diversi lavori, peraltro poco accurati, l'ultimo è del 1951, in cui si attribuiscono le oscillazioni vuoi ad impurezze, vuoi a presunte eterogeneità del sistema, partendo ovviamente dal pregiudizio dell'impossibilità termodinamica delle oscillazioni in un mezzo omogeneo.



Un po' di storia III – Le reazioni oscillanti

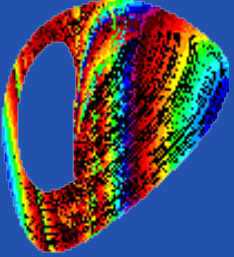
La reazione di Belousov – Zhabotinsky^(3,7)

- ~1950 – B. P. Belousov⁽⁸⁾ (1894-1973), capo di un laboratorio di Biofisica secondo alcuni, di un istituto di ricerche mediche secondo altri, cerca di simulare in provetta il ciclo di Krebs. Per ossidare l'acido citrico utilizza bromati e come catalizzatore ioni Ce^{IV} . Con sua sorpresa la soluzione oscilla dal giallo del Ce^{IV} all'incolore del Ce^{III} . Il fenomeno dura per più di un'ora (a T amb.)
- 1951 – Dopo un'accurata messa punto della reazione (sostituisce il cerio con il complesso ferro – fenantrolina che presenta un viraggio più marcato dal rosso al blu, prova altri substrati) cerca di pubblicare ma il lavoro viene respinto perché “in contrasto con la teoria esistente”. Ci riprova dopo ulteriori approfondimenti sei anni dopo, in pratica, con lo stesso risultato. Infine pubblica (1958 o '59) un breve resoconto su una rivista minore. Il lavoro originale fu pubblicato postumo in libri e riviste⁽⁹⁾
- 1961 – A. M. Zhabotinsky⁽¹⁰⁾, biofisico, per le ricerche per il dottorato, vorrebbe indagare i fenomeni oscillatori della glicolisi ma, per motivi economici, viene dirottato su quella “strana ricetta”, comunque nota nell'ambiente accademico. Contatta Belousov, che gli fornisce tutti i dati. Pubblica senza difficoltà nel 1964⁽¹¹⁾.



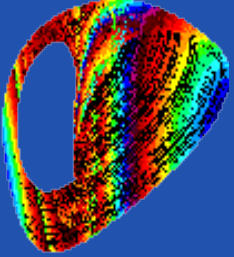
Un po' di storia IV – Oscillazioni in biologia

- In un'intervista, a proposito del rifiuto opposto a Belousov, Zhabotinsky affermò che, a quel tempo, i chimici ritenevano che le oscillazioni in sistemi omogenei fossero in contraddizione con il 2° principio, mentre i biofisici “erano inconsapevoli di ciò”.
- Se ne deduce che fa meno danno l'ignoranza piuttosto che la presunzione e l'uso dogmatico, quindi antiscientifico, delle teorie scientifiche.
- Così in ambito biologico, fin dagli anni '40, si svilupparono un gran numero di ricerche sui fenomeni oscillanti e sulle reazioni biochimiche che li generavano. La propagazione degli impulsi nervosi⁽¹²⁾, il battito cardiaco^(12,36), la glicolisi⁽²¹⁾ sono solo alcuni esempi che rendono conto dell'importanza delle reazioni oscillanti in biologia.



Un po' di teoria – La termodinamica I⁽²⁾

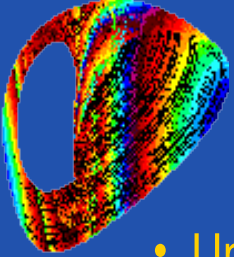
- Perché le oscillazioni si possono osservare solo lontano dall'equilibrio?
- Poiché i principi della termodinamica risultano sempre validi per cui, in un sistema chiuso in soluzione, una volta raggiunto l'equilibrio, nessuna variazione spaziale o temporale delle concentrazioni è possibile.
- L'osservazione di strutture chimiche spazio-temporali è una conseguenza diretta della non linearità della diffusione. Vicino all'equilibrio si può considerare che la diffusione segua una legge lineare, mentre gli altri fenomeni non lineari diventano trascurabili. Non si possono quindi osservare fenomeni di autorganizzazione vicino all'equilibrio.
- Per mantenersi lontano dall'equilibrio è sufficiente operare in un sistema aperto in cui si alimentano in continuo i reagenti e si prelevano i prodotti. È possibile così ottenere uno **stato stazionario** lontano dall'equilibrio.
- In un sistema chiuso sono possibili solo approssimazioni allo stato stazionario, quindi è inevitabile che prima o poi (secondi o ere) si raggiunga l'equilibrio.



Un po' di teoria – La termodinamica II⁽²⁾

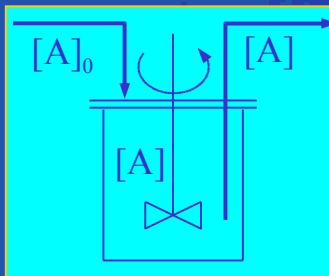
- Ma come varia l'energia libera in un sistema chiuso e oscillante?
- Deve in ogni caso diminuire continuamente, ma lo fa con velocità oscillante!



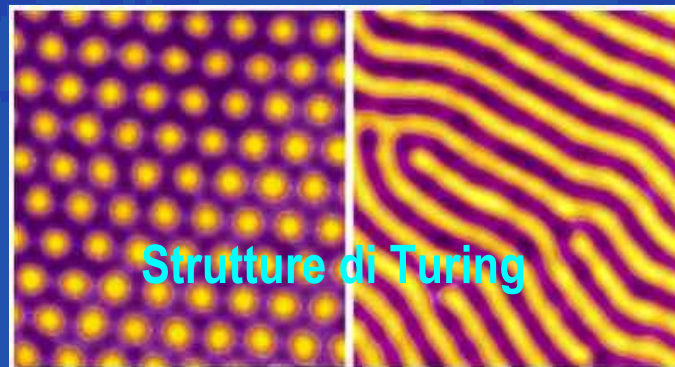


Un po' di teoria – Sistemi aperti I

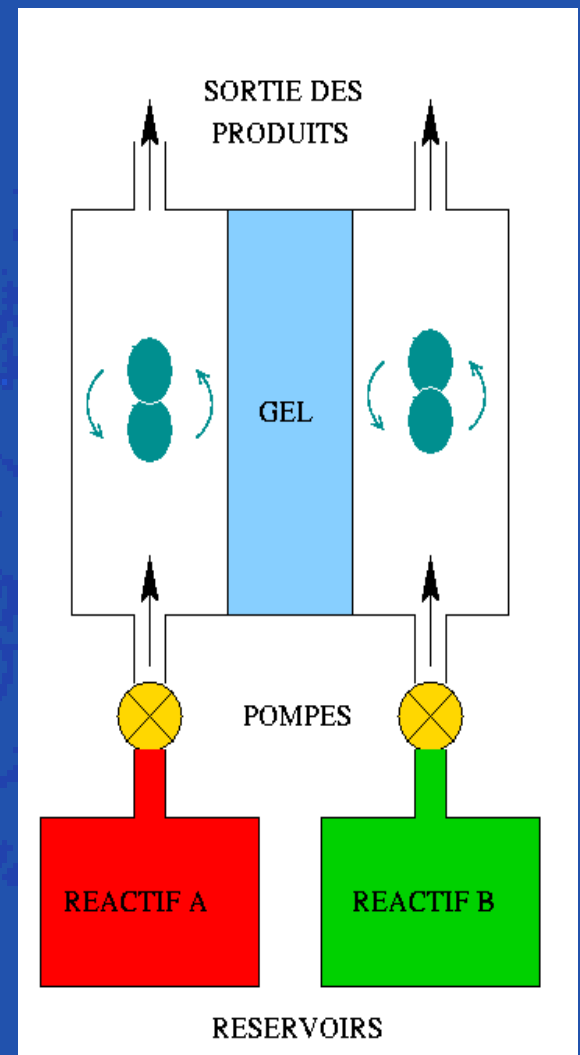
- Un tipico reattore utilizzato per queste esperienze è il CSTR (continuous stirred tank reactor) in cui le concentrazioni interne al reattore sono pari a quelle in uscita e perciò agilmente determinabili.
- Accanto è riportato lo schema del reattore utilizzato da P. de Kepper⁽¹⁴⁾, costituito da due compartimenti miscelati separati da un blocco di gel. Ciò permette di realizzare la miscelazione dei reagenti per sola diffusione, rendendo possibile la formazione di fenomeni di organizzazione spaziale, detti strutture di Turing (Alan Turing, matematico, pubblica nel 1952 “The chemical basis of morphogenesis”)

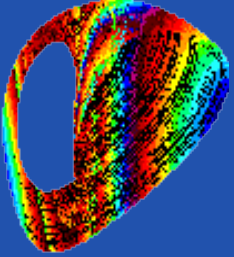


CSTR



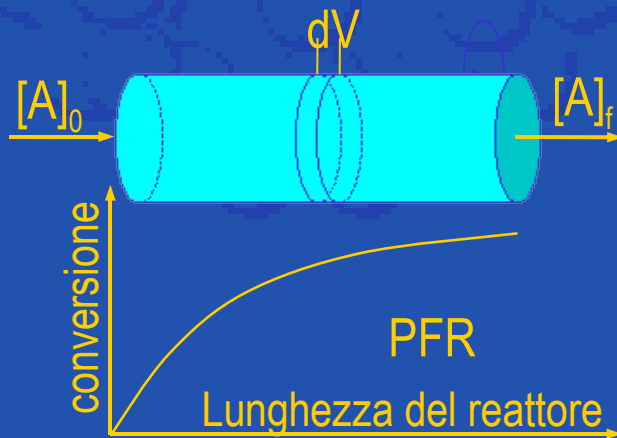
Strutture di Turing





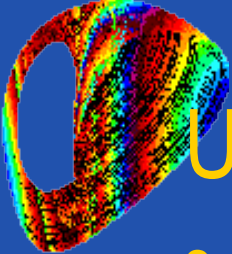
Un po' di teoria – Sistemi aperti II

- Un altro modello di reattore continuo è quello a flusso a pistone (PFR, plug flow reactor), in cui la conversione varia tra l'ingresso e l'uscita con la lunghezza del reattore
- Il modello prevede che ci sia omogeneità in senso radiale ma non ci sia mescolamento in senso assiale
- Se si effettua una reazione oscillante in un PFR è possibile realizzare uno stato stazionario accoppiato con le oscillazioni con la formazione di strutture spaziali stazionarie



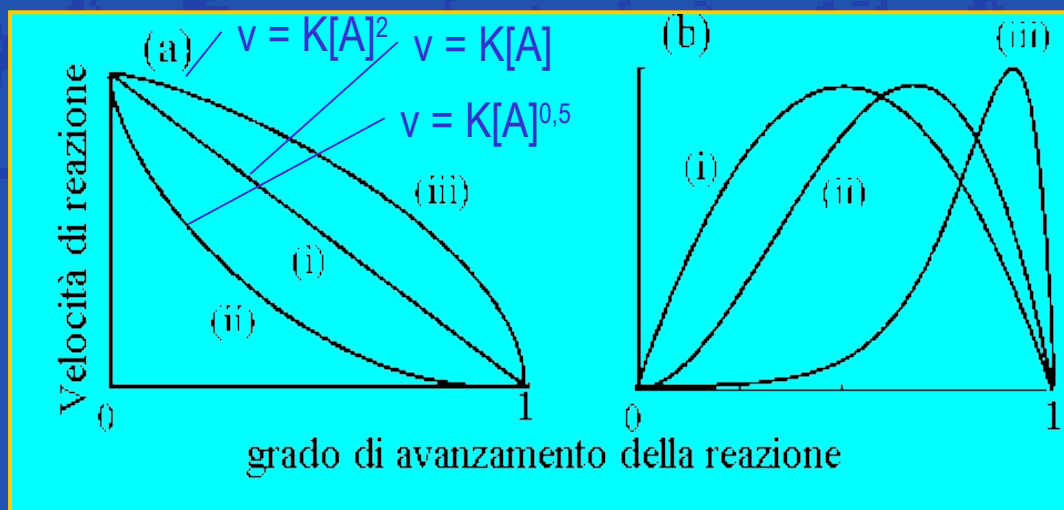
- In figura è riportato l'esperimento fatto all'Università di Leeds con la reazione CDIMA (ClO_2 , I_2 , ac. malonico)⁽¹⁶⁾.

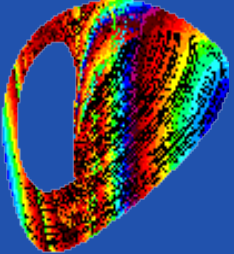




Un po' di teoria – Non linearità e retroazione⁽¹²⁾

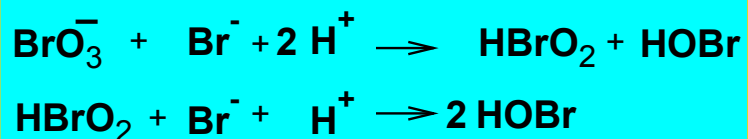
- Sono requisiti che la cinetica della reazione deve possedere per avere le oscillazioni
- Solo una cinetica del primo ordine è lineare. Per le cinetiche semplici la velocità decresce monotonamente con il progredire della reazione (fig. a).
- Se la cinetica presenta retroazione, la velocità inizialmente aumenta e raggiunge il massimo per un grado d'avanzamento intermedio, per poi rallentare (fig. b).
- La retroazione si ha quando la formazione di un prodotto (spesso intermedio) influenza la velocità della reazione che lo ha generato. Può essere positiva se accelera, negativa se inibisce.



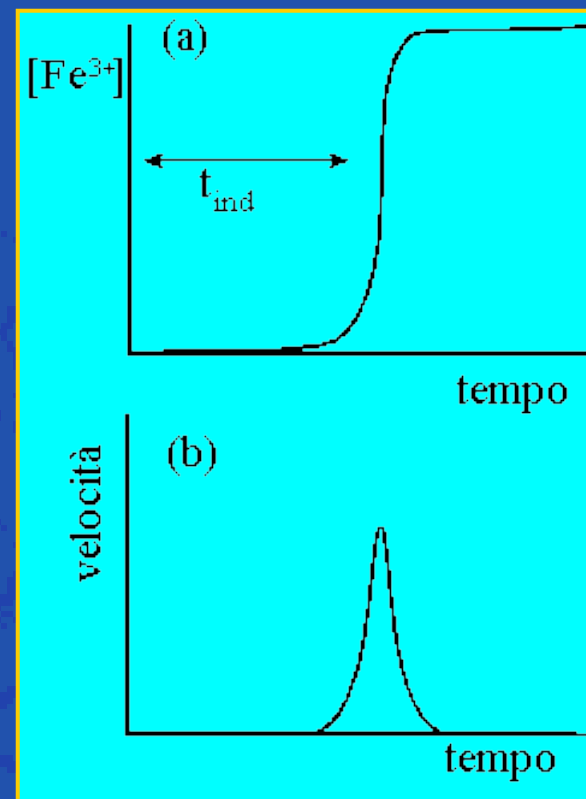


Un po' di teoria – Clock Reactions⁽¹²⁾

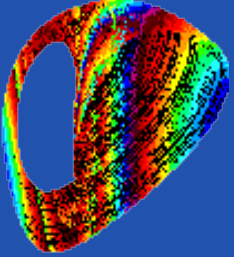
- Le “clock reactions” o reazioni a tempo hanno la caratteristica di avere un lungo tempo di induzione per poi raggiungere l'equilibrio rapidamente
- Nella reazione $\text{BrO}_3^-/\text{Fe}^{\text{II}}$ l'induzione è causata dall'effetto inibente di Br^- , secondo le reazioni:



- Solo quando $[\text{Br}^-]$ è al di sotto di un valore critico scatta la reazione autocatalitica già vista
- Perché la reazione diventi oscillante ci vuole un sistema che “ricarichi” l'orologio. Nella BZ la ricarica è data dalla reazione con il substrato organico (ac. malonico) che riduce Fe^{3+} e genera Br^- .



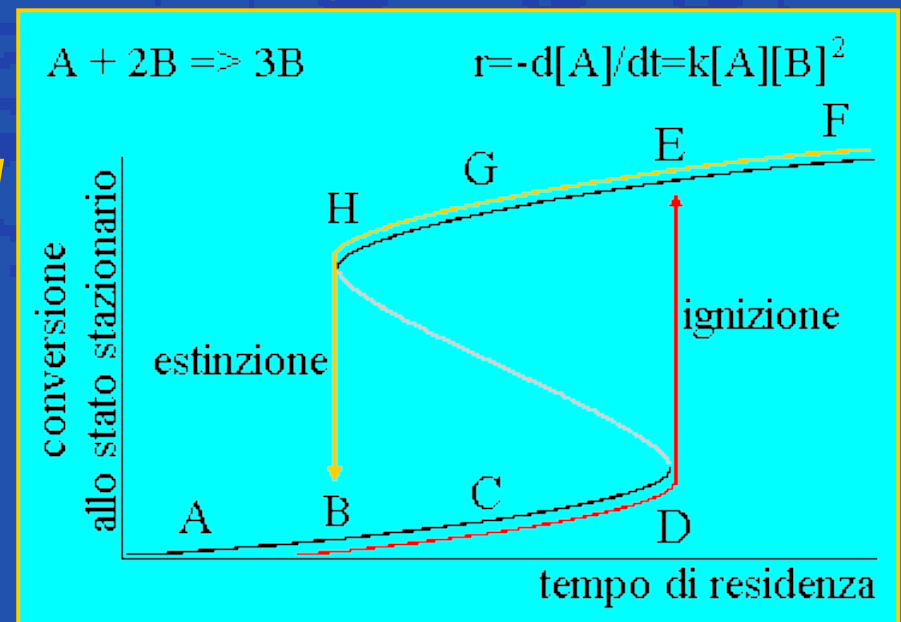
- Altri esempi di clock reactions: reazione di Landolt ($\text{IO}_3^-/\text{rid.}$) e vit. C + $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ⁽¹⁵⁾.

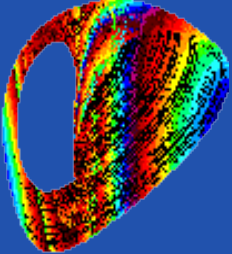


Un po' di teoria – Bistabilità I ⁽¹²⁾

- È un'ulteriore requisito dei sistemi oscillanti
- In un CSTR (sistema continuo), dopo il transitorio iniziale si raggiunge lo stato stazionario ($d[A]/dt=0$)
- Consideriamo la reazione autocatalitica $A + 2B \Rightarrow 3B$. La sua cinetica è del 3° ordine e ammette più soluzioni per uno stesso tempo
- Con una cinetica del 3° ordine la linea dello stato stazionario (la **traiettoria del sistema**) presenta 2 pieghe e rende possibile 3 diversi stati allo stesso tempo. Due stabili e uno instabile (DH)
- Partendo dal punto A, all'aumentare del tempo di residenza, lo stato stazionario arriva al punto D da cui salta ad E e prosegue per F (ignizione)

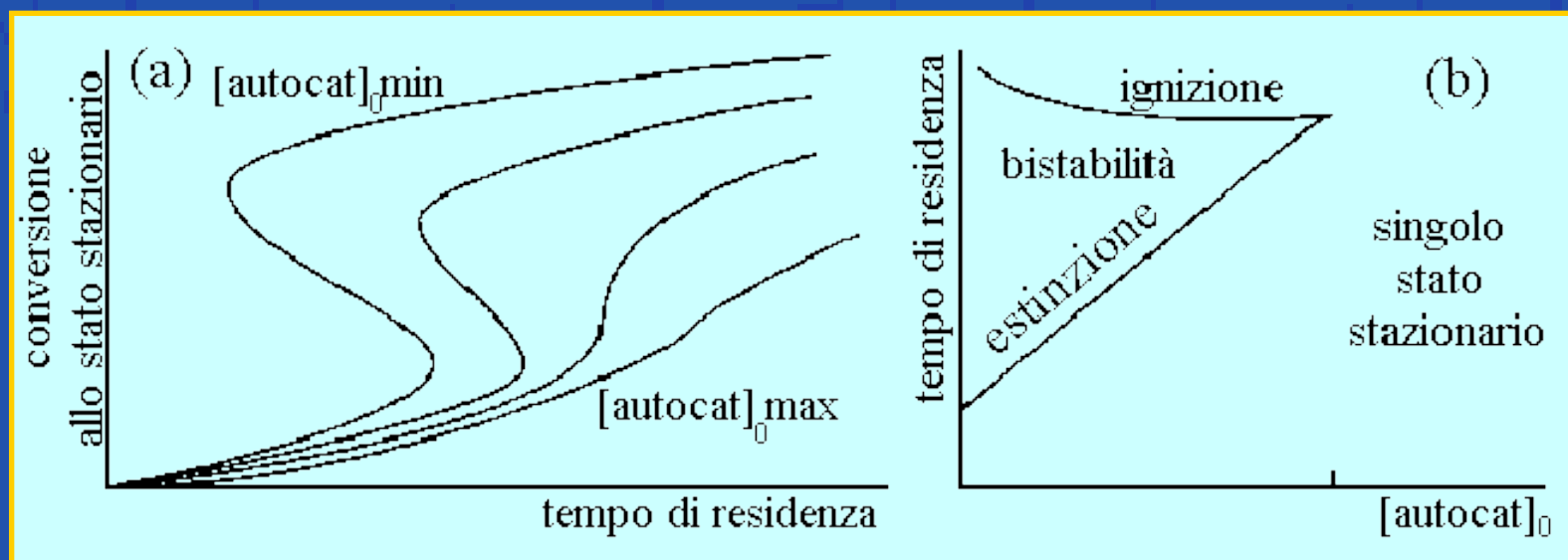
- Partendo da F, al diminuire del tempo di residenza, lo stato stazionario arriva al punto H da cui salta a B e prosegue per A (estinzione)
- È evidente l'isteresi, per cui il sistema si comporta in base alla “memoria” dello stato precedente

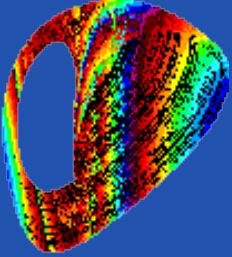




Un po' di teoria – Bistabilità II⁽¹²⁾

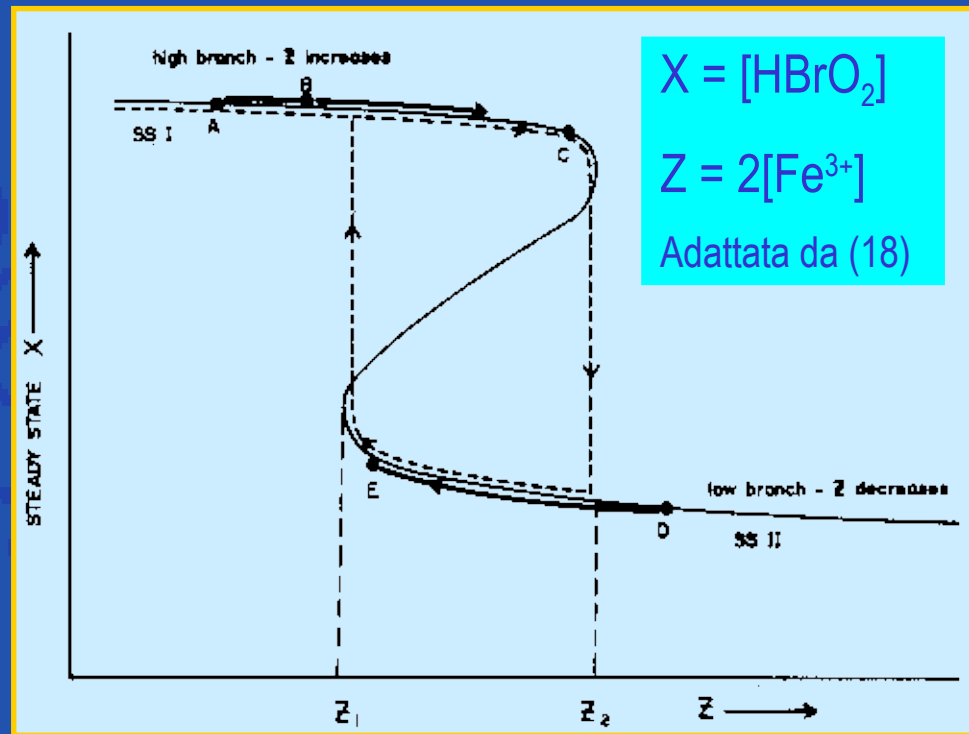
- Nella figura (a) è riportato l'andamento dello stato stazionario per concentrazioni crescenti dell'autocatalita (B) in entrata e si vede che la piega della linea si attenua fino a scomparire
- Nella (b) sono riportati i tempi di residenza corrispondenti all'ignizione e all'estinzione in funzione della concentrazione in entrata dell'autocatalita. Resta così individuata una zona in cui è possibile la bistabilità ed un'altra in cui esiste un solo stato stazionario



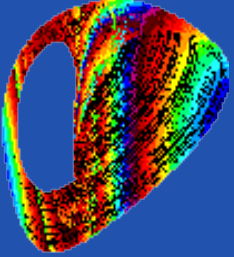


Un po' di teoria – Bistabilità III⁽¹⁸⁾

- La $A + 2B \Rightarrow 3B$ non oscilla se non varia il tempo di residenza nel CSTR, anzi, se $[B]_0$ supera un dato valore, il sistema diventa monostabile.
- La BZ è alquanto più complessa ed alcuni aspetti non sono del tutto chiariti
- La bromurazione dell'acido malonico può procedere con due differenti meccanismi a seconda della concentrazione di Br^- , che oscillando di diversi ordini di grandezza fa oscillare la reazione tra i due stati stazionari relativi ai due meccanismi.

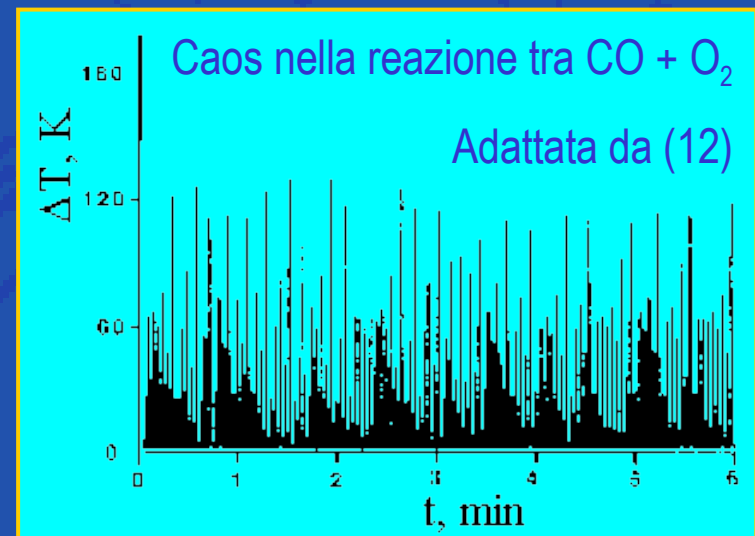


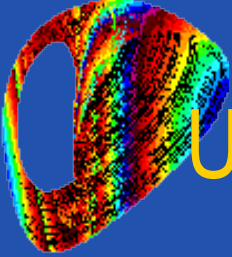
- La figura mostra lo stato stazionario per la BZ
- A seconda dei parametri della cinetica si può avere monostabilità, bistabilità o, **se non sono possibili valori intermedi tra Z_1 e Z_2 , oscillazione**



Un po' di teoria – Il Caos^(18,19,20,21,22)

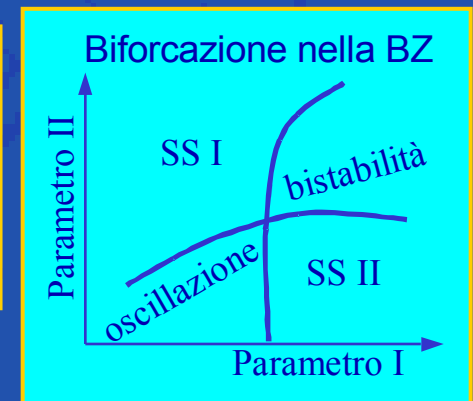
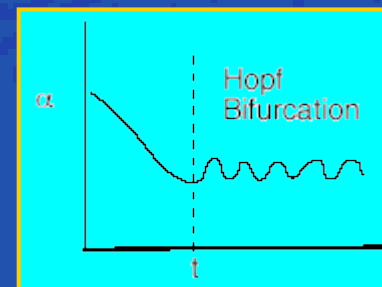
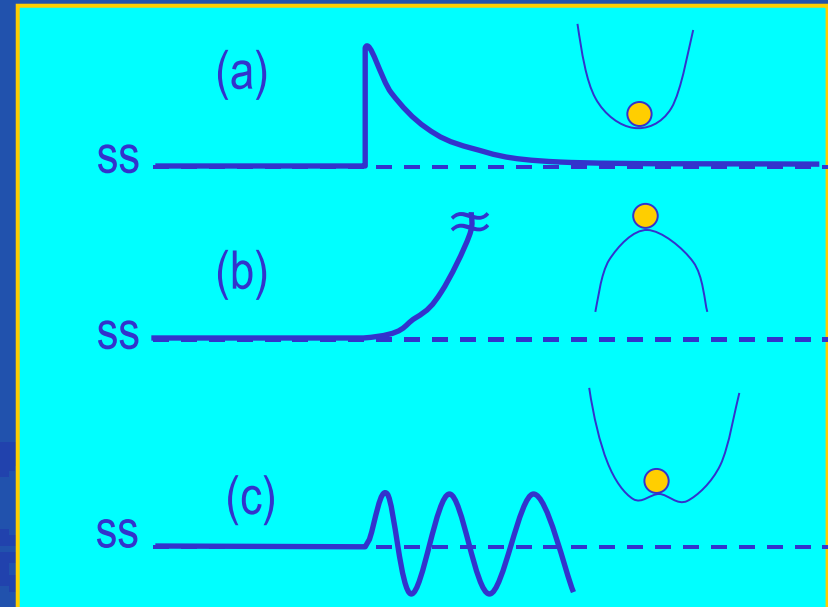
- Sotto certe condizioni le oscillazioni possono diventare aperiodiche
- L'ampiezza ed il periodo delle oscillazioni variano casualmente, diventando caotiche, in seguito a piccole perturbazioni amplificate dalla natura autocatalitica delle reazioni.
- Ma non è solo per le perturbazioni che si ha il caos. Basta agire in modo da raddoppiare più volte il periodo delle oscillazioni che si arriva al **caos deterministico**, in cui il comportamento del sistema è aperiodico anche se confinato in un intervallo
- Nonostante il modello matematico sia completamente descritto ed il comportamento caotico sia prevedibile, piccole differenze iniziali portano a lungo termine a situazioni del tutto divergenti
- L'incapacità di prevedere l'andamento di un sistema caotico è insito nell'inevitabile errore sperimentale nel determinare le condizioni iniziali
- Si può dedurre che la complessità esistente in natura non comporta obbligatoriamente una grande complessità nelle strutture fondamentali⁽¹⁸⁾

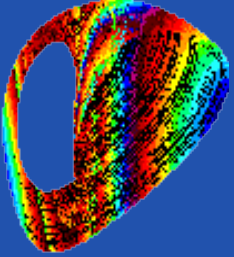




Un po' di teoria – Stabilità e biforcazione^(18,19,23,25)

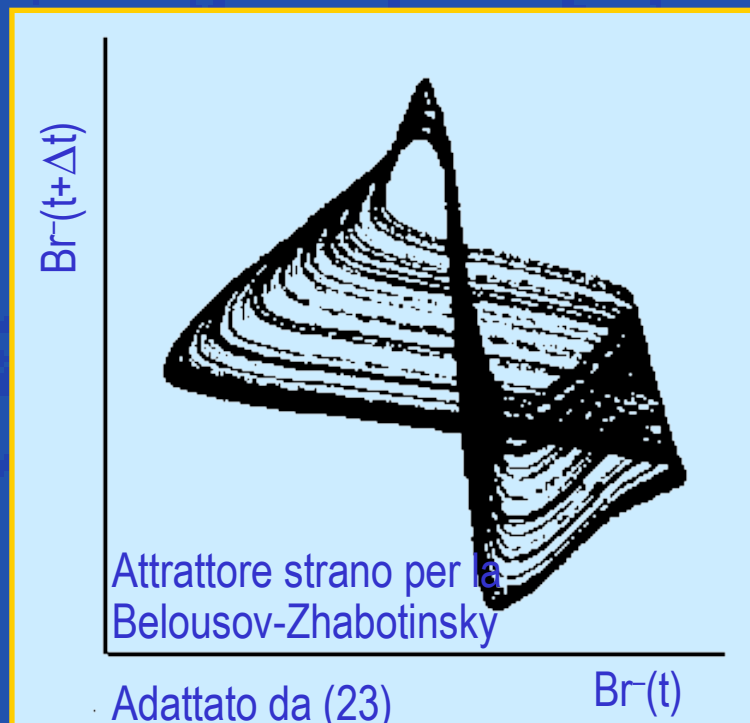
- Uno stato stazionario (SS) può essere stabile o instabile, a seconda se il sistema risponde ad una perturbazione smorzandola (a) o amplificandola (b)
- La risposta può essere anche oscillatoria (c)
 - Permanente
 - Smorzata
 - Fuggitiva
 - Aperiodica (caotica)
- Nei sistemi chiusi lo stato stabile è l'equilibrio
- Il passaggio da uno SS stabile ad uno periodico è detto biforcazione di Hopf
- Nelle reazioni oscillanti, p.e. BZ, la biforcazione segna il passaggio, p.e., dalla bistabilità all'oscillazione

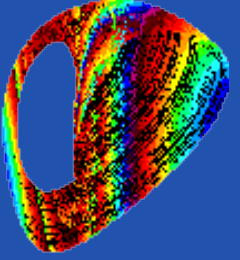




Un po' di teoria – Stabilità e attrattori ^(19,23)

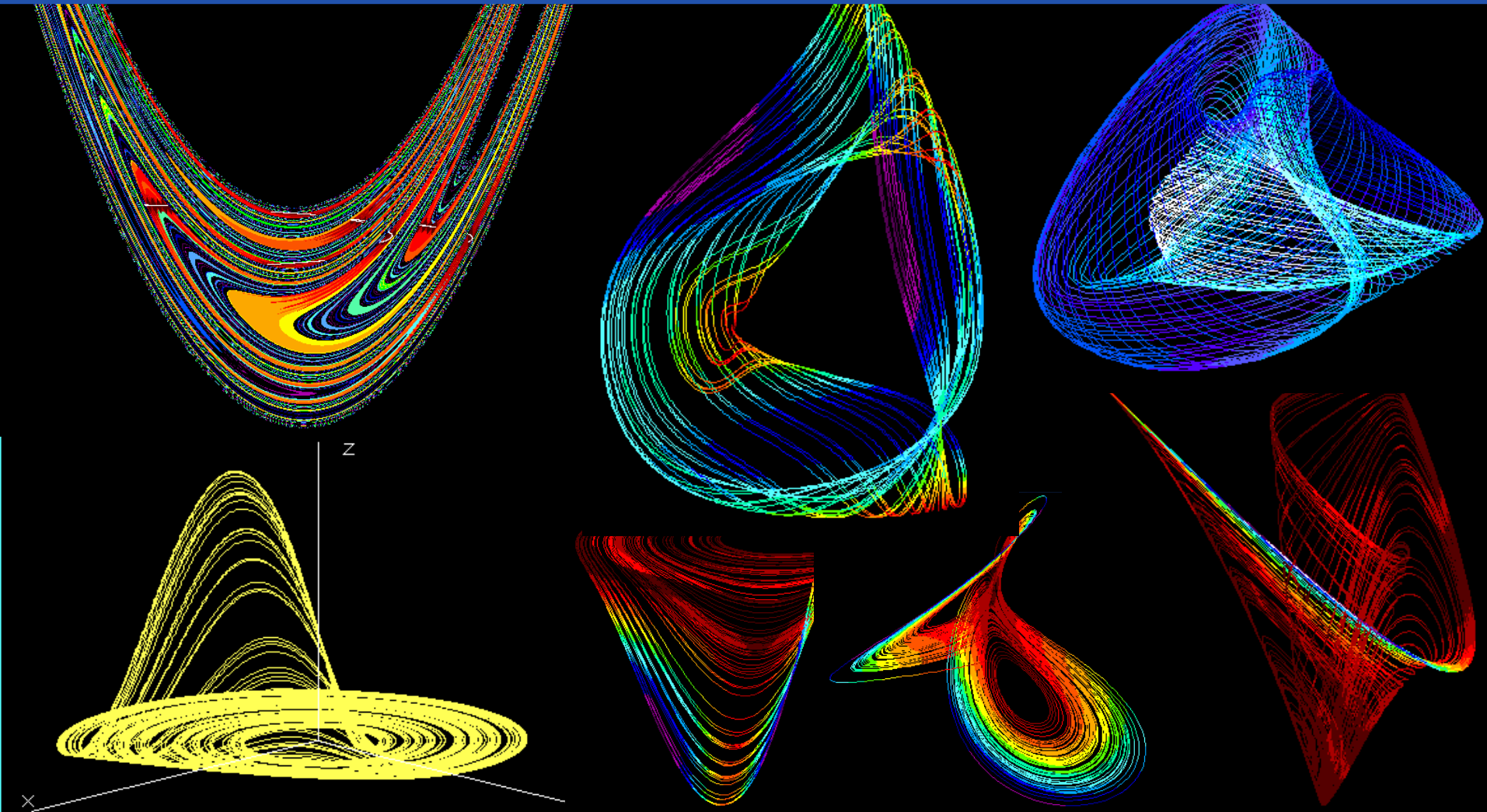
- Nell'analisi di stabilità, l'**attrattore** è lo stato ultimo in cui si stabilizza il sistema. Può essere un punto detto
 - **Nodo**, se raggiunto monotonamente
 - **Fuoco**, se raggiunto con oscillazioni smorzate
- Se la risposta è oscillatoria, l'attrattore è un ciclo, detto **ciclo limite**, che può essere
 - **Attrattivo globalmente**, se viene raggiunto per qualsiasi condizione iniziale
 - **Attrattivo localmente**, se è possibile uno stato stazionario ed il sistema è attratto dal ciclo limite o dallo stato stazionario a seconda della vicinanza delle condizioni iniziali
- Se la risposta è aperiodica (caotica), l'attrattore è detto **strano** ed è costituito dall'involuppo delle infinite traiettorie del caos deterministico che non si ripetono e non si intersecano. L'attrattore strano è un frattale.

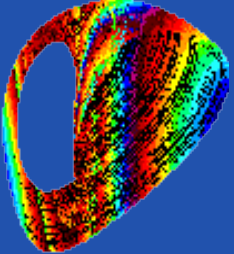




La bellezza degli attrattori strani

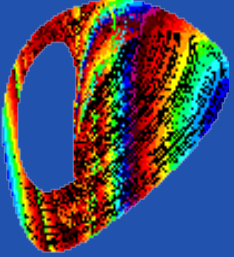
adattati da (24)



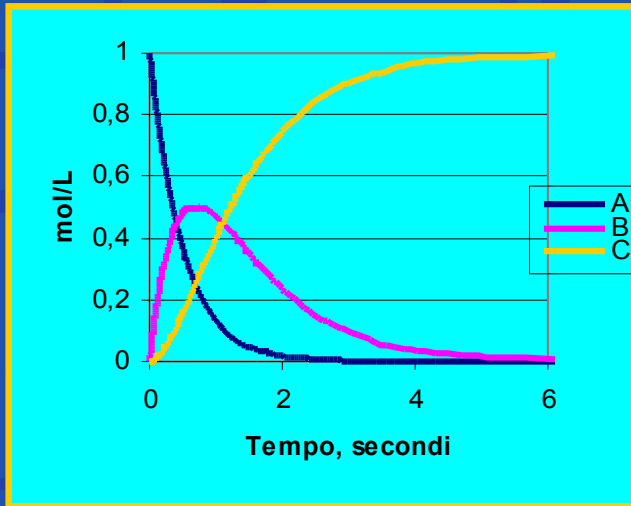


CKS – Chemical Kinetics Simulator⁽²⁶⁾

- È un software dell'IBM scaricabile gratuitamente ma che fornisce elevate prestazioni
- È in grado di simulare cinetiche anche alquanto complesse
- Risolve con un collaudato metodo stocastico i complessi sistemi di equazioni differenziali della cinetica chimica
- Fornisce in forma grafica o su file i vari parametri del sistema in funzione del tempo e della temperatura
- I dati sono facilmente esportabili e manipolabili con gli usuali applicativi (p.e.: foglio elettronico)
- L'input dei dati avviene con il formalismo delle reazioni chimiche, rendendone l'uso molto semplice, utilizzabile anche dagli allievi
- È stato utilizzato per illustrare i modelli cinetici appresso descritti

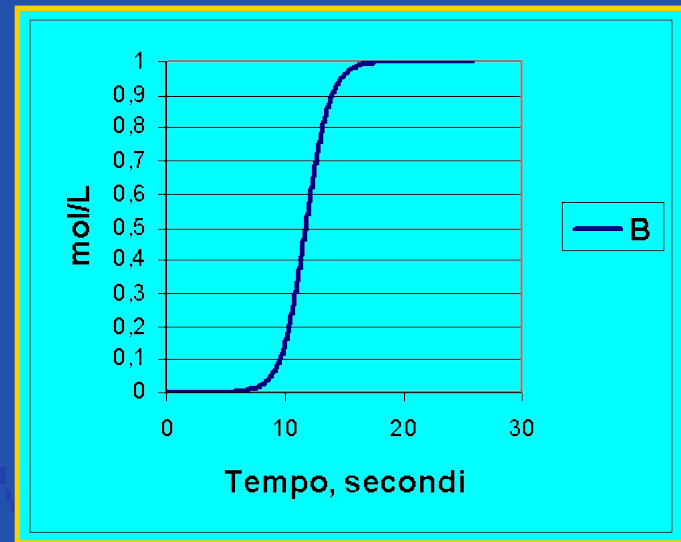


CKS – Alcuni esempi



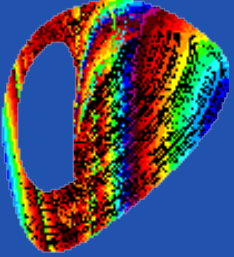
- Reazioni in serie

- $A \Rightarrow B$ $k_1 = 2$ (L/sec)
- $B \Rightarrow C$ $k_2 = 1$ (L/sec)
- $[A]_0 = 1$ (mol/L)
- $[B]_0 = [C]_0 = 0,0$ (mol/L)
- P, T costanti



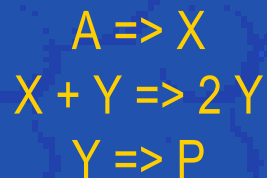
- Reazione autocatalitica 2° ordine

- $A + B \Rightarrow 2 B$; $k = 1$ (L/mol·sec)
- $[A]_0 = 1$ (mol/L)
- $[B]_0 = 0,0001$ (mol/L)
- P, T costanti

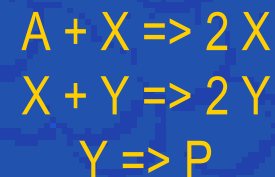


I modelli – Lotka Volterra I ^(2,27,28)

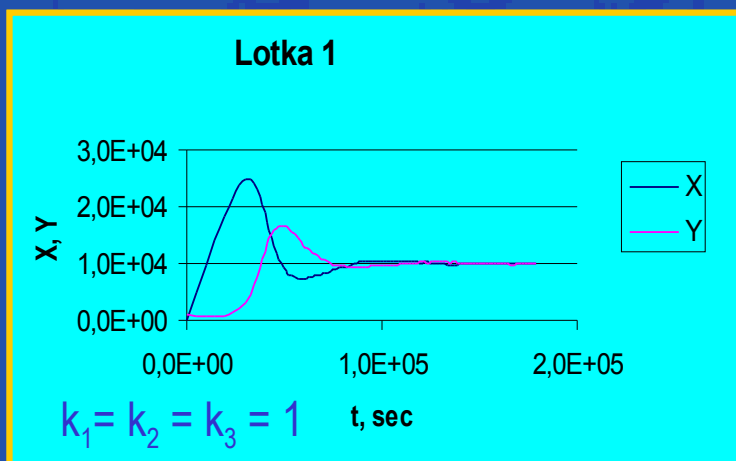
- Alfred Lotka studia la formulazione di meccanismi di reazione che diano luogo a comportamenti oscillanti
- Pubblica nel 1910 il seguente modello che produce solo oscillazioni smorzate ($[A] = \text{cost.}$)

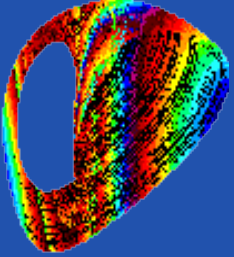


- Pubblica nel 1920 un altro modello che precisa non corrispondere a nessuna reazione conosciuta ma che dà oscillazioni permanenti ($[A] = \text{cost.}$).
- La traiettoria del sistema è costituita da cicli che si ripetono e che dipendono dai valori iniziali di X e Y



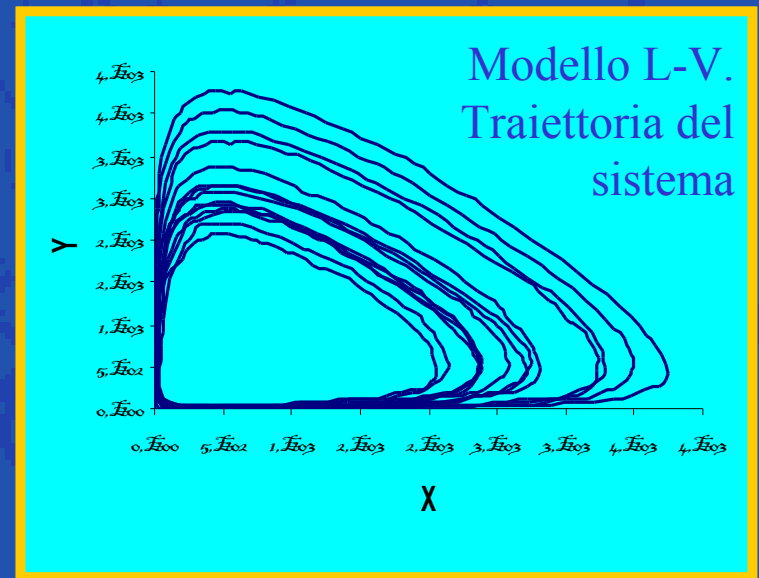
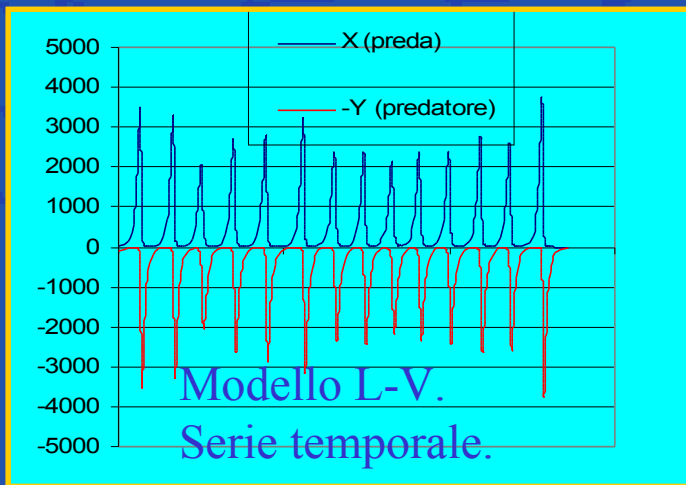
- Bray cita il meccanismo di Lotka nel suo lavoro del 1921 a sostegno dei suoi dati sperimentali



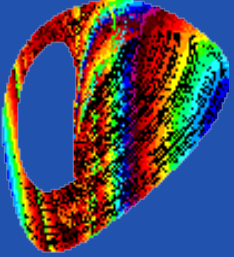


I modelli – Lotka Volterra II

- Nel 1993 Volterra riprende il meccanismo di Lotka per interpretare con il modello preda – predatore la dinamica delle popolazioni
- A = quantità di foraggio (costante), X = lepri, Y = linci, P = linci morte
- È un modello troppo semplice che non può spiegare le reazioni oscillanti, infatti si ottiene un comportamento oscillatorio per quali che siano le condizioni iniziali.

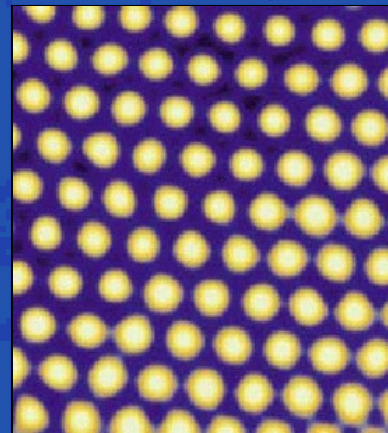


- Condizioni per la simulazione: $k_1, k^3 = 0.1$; $k_2 = 1,9794$; $[A]_0 = 1$ (mol/l); $[X]_0 = 0.001$ (mol/l); $[X]_0 = 0.01$ (mol/l); $[P]_0 = 0$



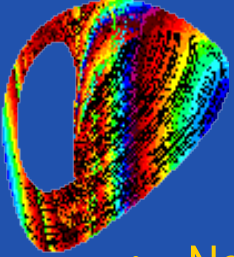
I modelli – Turing^(2,14)

- Nel 1952 Turing suggerisce che un sistema di sostanze chimiche, chiamate morfogeni, che reagiscono e diffondono in un tessuto, può descrivere il fenomeno della morfogenesi.
- Nel 1989 Vincent Castets studiando la reazione tra cloruro – ioduro alcalino – acido malonico (CIMA) osserva nel reattore a gel la formazione di zone stazionarie, ma sarà necessaria una rottura delle simmetrie per scorgere le strutture previste da Turing;_
- De Kepper infatti decide di agitare con vigore il gel e con sua grande sorpresa vede apparire per la prima volta le strutture ipotizzate da Turing, che nascono da un mezzo uniforme quando un'instabilità rompe la simmetria



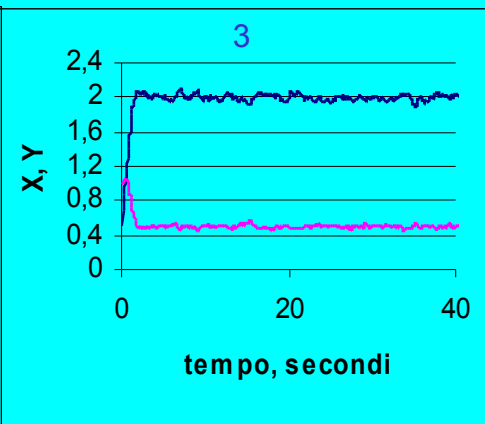
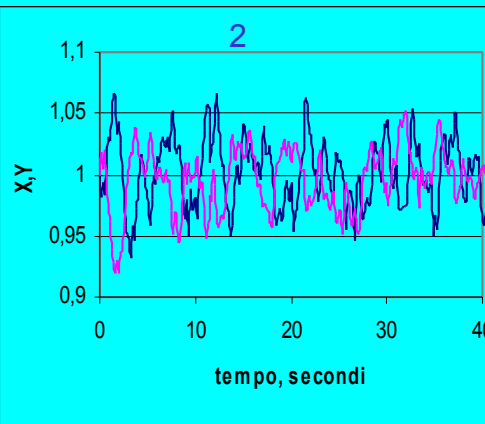
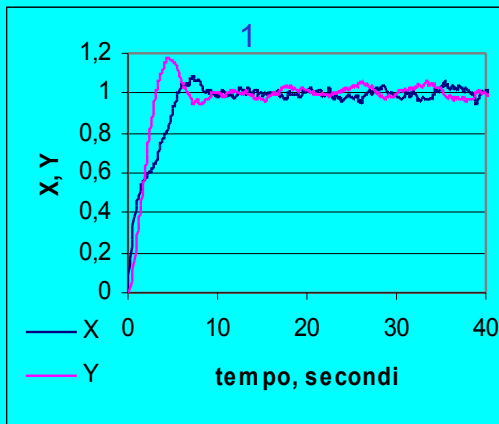
Strutture di Turing di tipo esagonale osservate da De Kepper

•Il modello di Turing risultò comunque inadeguato perché portava a concentrazioni negative

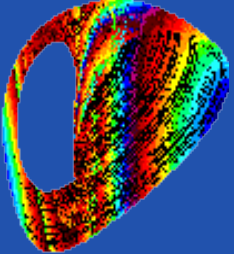


I modelli – Il brussellatore I (2,20,29,30)

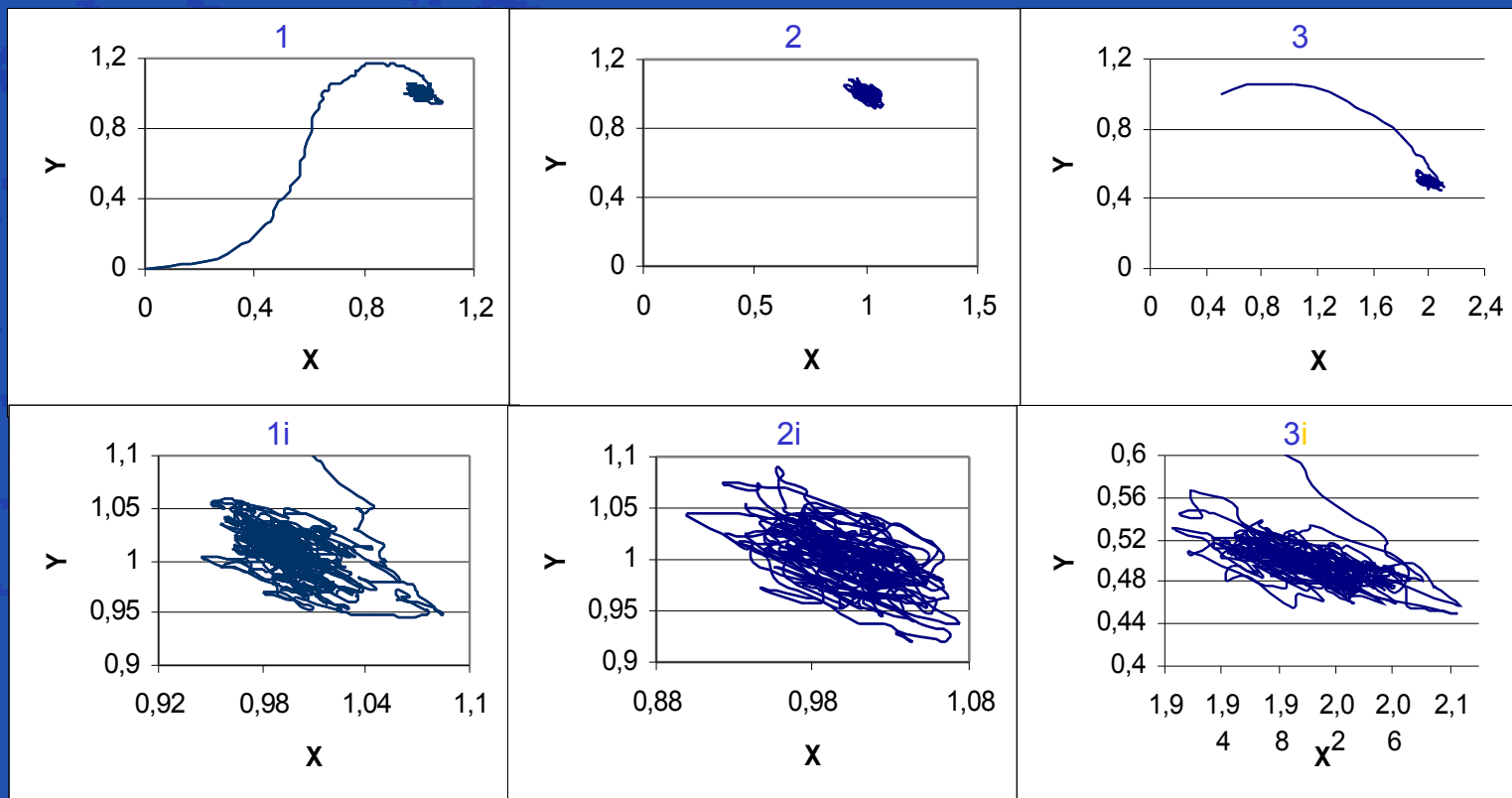
- Nel 1967, a Bruxelles, Lefever, insieme a Prigogine e Nicolis dopo aver studiato i modelli di Lotka e di Turing, di cui constatarono l'inadeguatezza, misero a punto un meccanismo più semplice che portasse a un sistema oscillante e lo chiamarono "*Bruxellateur*".
- Il modello è in 4 stadi e permette di interpretare i fenomeni chimici di autorganizzazione e la formazione di un ciclo limite per il sistema:
 $A \rightarrow X \quad (k_1)$
 $B + X \rightarrow Y + D \quad (k_2)$
 $2X + Y \rightarrow 3X \quad (k_3)$
 $X \rightarrow E \quad (k_4)$



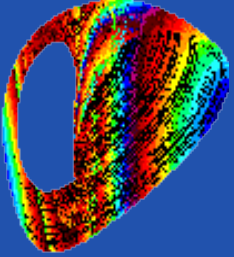
Simulazione del Brussellatore: oscillazioni X/Y nel tempo. Concentrazioni iniziali (mol/L): 1) $[A] = [B] = 1$; $[X] = [Y] = 0$; 2) $[A] = [B] = [X] = [Y] = 1$; 3) $[A] = 2$; $[B] = 1$; $[X] = 0,5$; $[Y] = 1$; $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$.



I modelli – Il brussellatore II

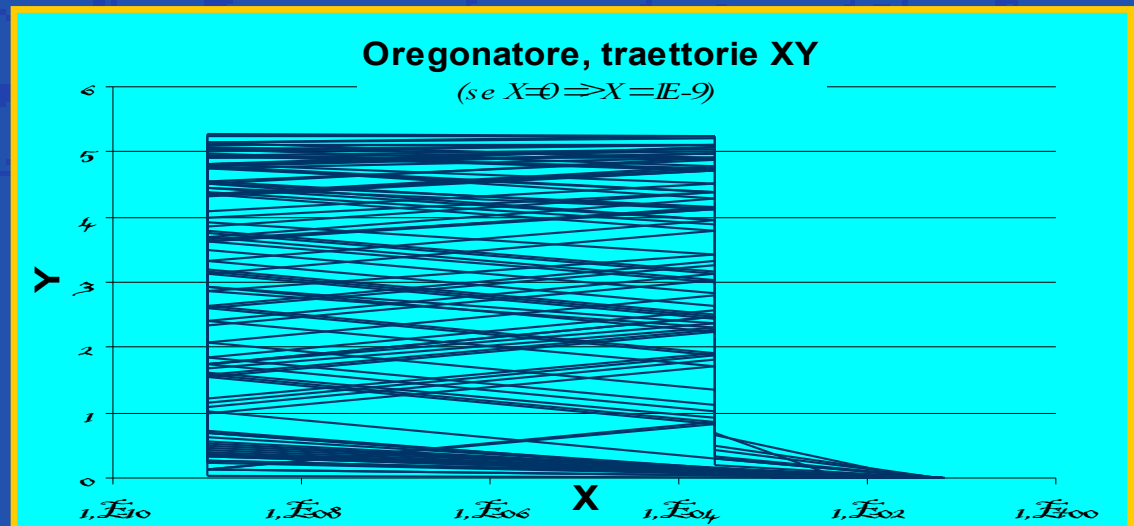


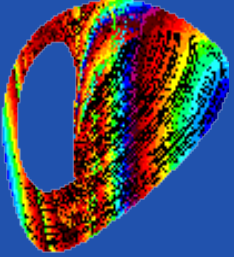
Simulazione del Brussellatore: grafici X/Y . Concentrazioni iniziali (mol/L): 1) $[A] = [B] = 1$; $[X] = [Y] = 0$; 2) $[A] = [B] = [X] = [Y] = 1$; 3) $[A] = 2$; $[B] = 1$; $[X] = 0,5$; $[Y] = 1$; $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$.
I grafici 1i, 2i e 3i rappresentano, ingrandita, la porzione caotica dell'andamento X/Y.
La traiettoria del sistema sembra essere attratta in una zona in funzione delle concentrazioni iniziali di A e B



I modelli – L'oregonatore I ^(2,18,23,27)

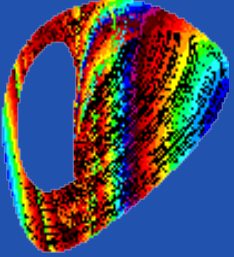
- Nel 1972 Field, Körös e Noyes⁽³¹⁾ propongono un meccanismo per la Belousov – Zhabotinsky, che è ormai accettato universalmente.
- Nel 1974 Field, e Noyes⁽³²⁾ ricavano dal meccanismo FKN un modello molto più semplice che chiamano “Oregonator”:
- Il raccordo con la BZ si ha ponendo $A=BrO_3^-$, $X=HBrO_2$, $Y=Br^-$, $P=HOBr$, $Z=2Ce^{IV}$; f è un fattore stechiometrico che tiene conto di più reazioni e può variare a seconda dei casi
- Nel software CKS c'è un esempio di simulazione dell'oregonatore



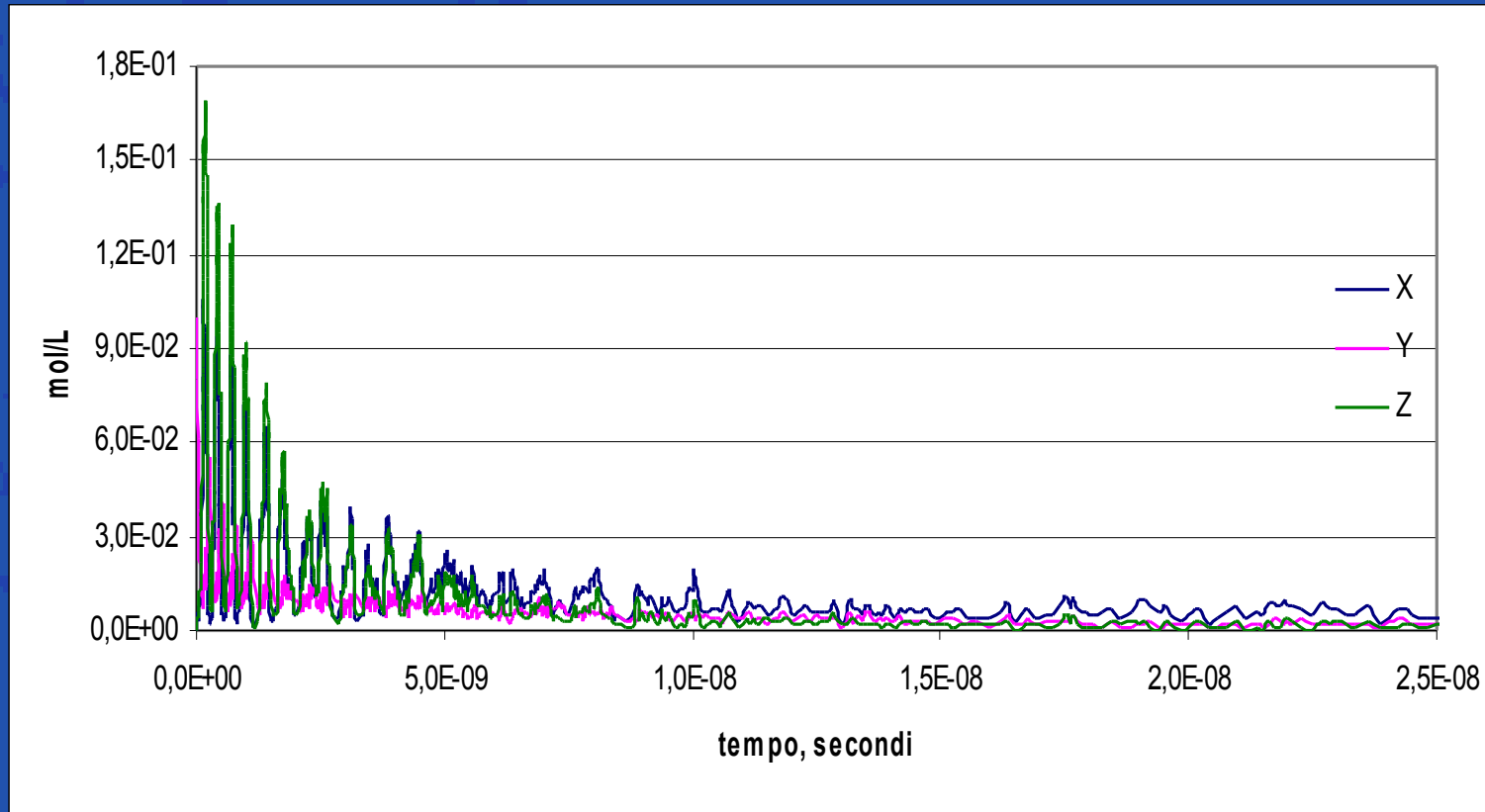


I modelli – L'oregonatore II

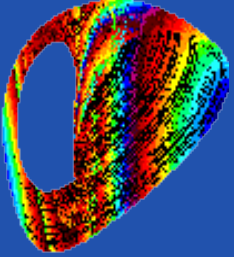
- Il modello è in grado di interpretare anche il comportamento oscillante della reazione di Briggs - Rauscher. Per la simulazione si sono utilizzate le impostazioni suggerite da Wu⁽³³⁾, per cui il modello risulta il seguente.
 - $A + Y \rightarrow X + P$ ($k_1 = 1,0 \cdot 10^9$)
 - $X + Y \rightarrow 2 P$ ($k_2 = 5,0 \cdot 10^{12}$)
 - $A + X \rightarrow 2 X + Z$ ($k_3 = 1,0 \cdot 10^{10}$)
 - $2 X \rightarrow P + A$ ($k_4 = 1,0 \cdot 10^{11}$)
 - $Z \rightarrow Y$ ($k_5 = 5,0 \cdot 10^{10}$)
 - Concentrazioni iniziali: $[A] = 10$ mol/L; $[Y] = 0.1$ mol/L.
- Il collegamento con la Briggs - Rauscher si ha ponendo $A=IO_3^-$, $Y=I^-$, $X=HIO_2$, $Z=$ radicali liberi, $P=$ acido iodomalónico (il prodotto finale).
- Il modello rappresenta un sistema chiuso, infatti A, pur rigenerato nello stadio 4, viene consumato negli stadi 1 e 3, per cui le oscillazioni si smorzano nel tempo, riproducendo, se pur in un scala temporale molto più breve, quanto osservato sperimentalmente (v. figura).




I modelli – L'oregonatore e la BR

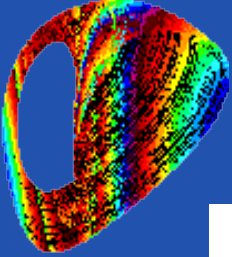


Simulazione della reazione di Briggs – Rauscher secondo le impostazioni di Wu⁽³³⁾.

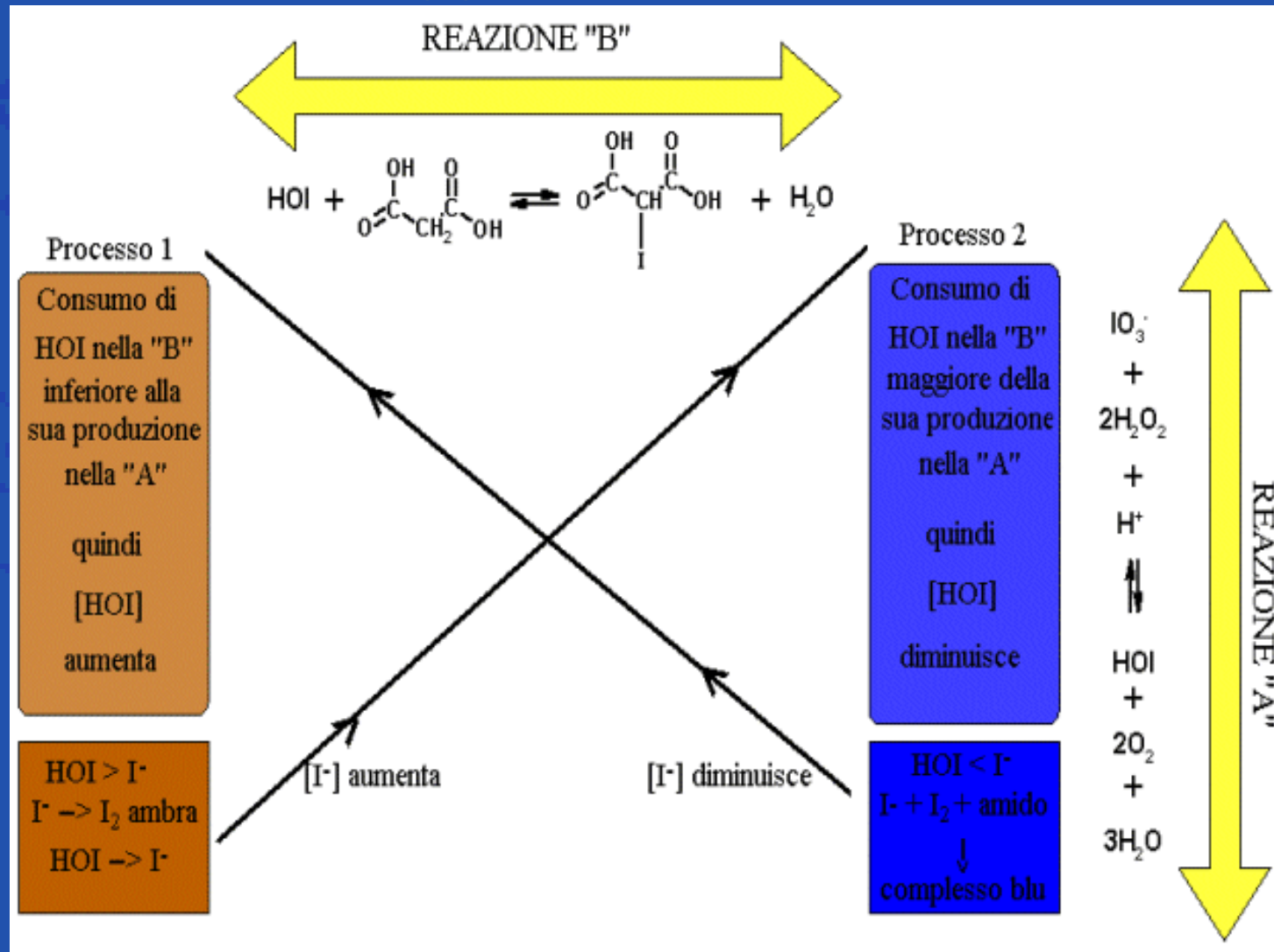


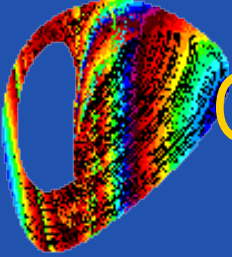
La Briggs – Rauscher I⁽³⁵⁾

- La reazione di Bray – Liebhafsky e la BZ sono le uniche due reazioni oscillanti in fase omogenea scoperte casualmente, tutte le altre sono state previste in base ai possibili meccanismi di reazione.
- Nel 1973 Briggs e Rauscher⁽³⁴⁾ della Galileo High School di San Francisco combinarono le due reazioni utilizzando la coppia iodato/H₂O₂ della BL ed un catalizzatore metallico più un substrato alogenabile (l'acido malonico) come nella BZ. Aggiunsero anche la salda d'amido per evidenziare la formazione di I₃⁻
- La reazione oscilla in modo spettacolare passando dal giallo ambra, al bianco, al blu scuro.

- Il meccanismo è stato studiato da diversi autori, quali Cooke⁽⁴²⁾, Furrow e Noyes^(41,44), De Kepper ed Epstein⁽⁴²⁾, Cervellati⁽³⁷⁾. Ma non è ancora del tutto chiarito
- Si basa su due possibili percorsi, uno ionico e uno radicalico, che prevalgono a secondo della concentrazione di I⁻, che oscilla.
- Gli antiossidanti catturando i radicali inibiscono le oscillazioni^(38,39,40)



La Briggs – Rauscher III, da ⁽²⁾





Oscillazioni in Biologia

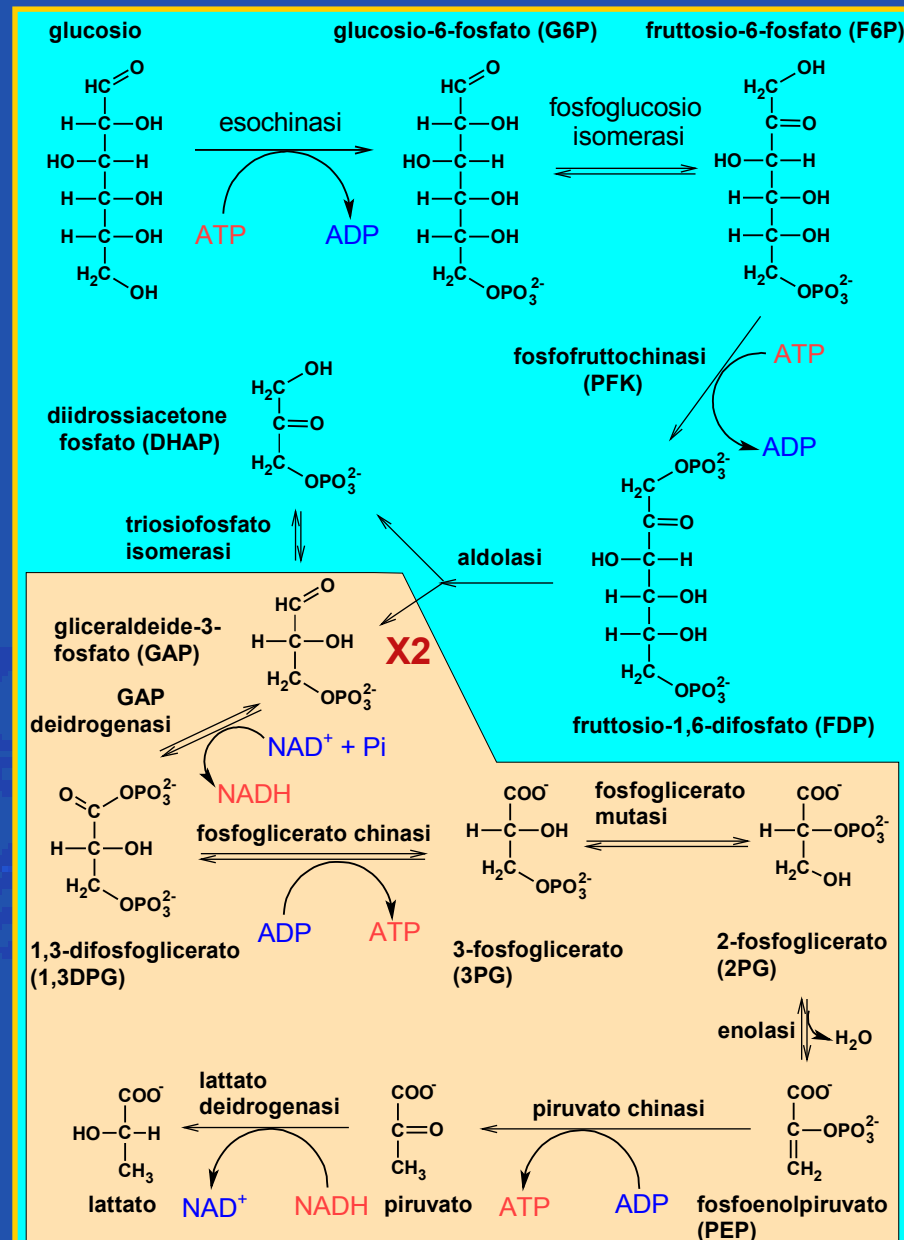
La glicolisi: cos'è (21)

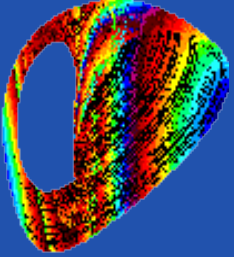
- È la via centrale del catabolismo del glucosio e punto di partenza per la produzione d'energia per la cellula
- È costituita da nove stadi in cui il glucosio è trasformato in piruvato
 - In condizioni anaerobiche il piruvato è ridotto a lattato o ad etanolo (fermentazione alcolica)
 - In condizioni aerobiche è completamente ossidato a CO₂ nel ciclo di Krebs
- Il bilancio complessivo è:

$$\text{Glucosio} + 2\text{ADP} + 2\text{Pi} + 2\text{NAD} \Rightarrow 2\text{piruvato} + 2\text{ATP} + 2\text{NADH}$$
- Se si comprende la riduzione a lattato:

$$2\text{piruvato} + 2\text{NADH} \Rightarrow 2\text{lattato} + 2\text{NAD}$$

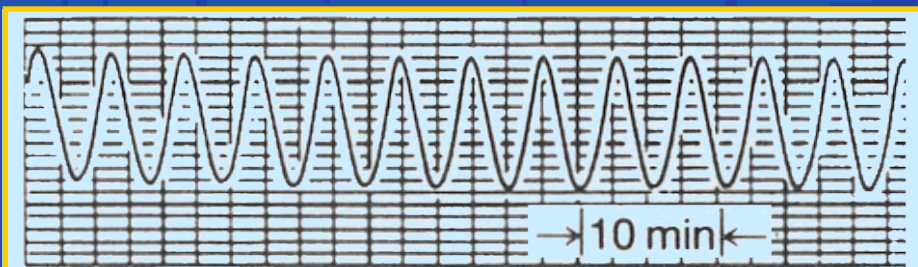
$$\text{Glucosio} + 2\text{ADP} + 2\text{Pi} \Rightarrow 2\text{lattato} + 2\text{ATP}$$





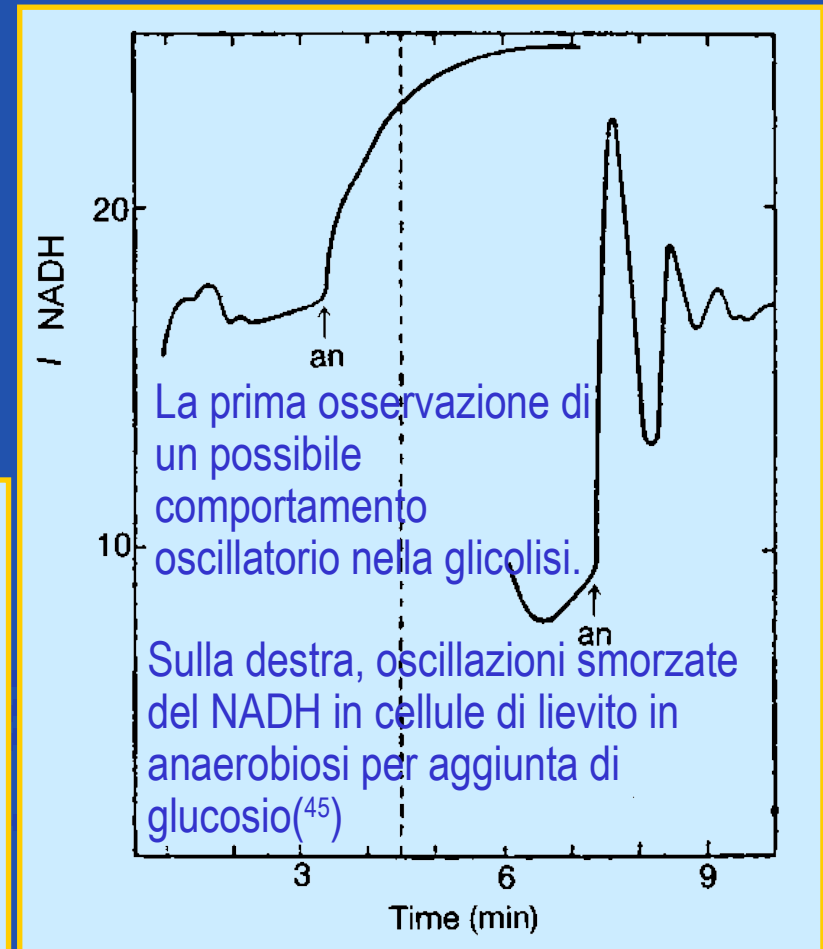
Oscillazioni nella glicolisi ⁽²¹⁾

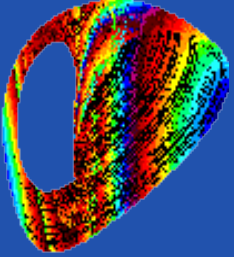
- La glicolisi è uno degli oscillatori biologici più noti
- Sperimentalmente le oscillazioni si possono osservare in vari tipi di cellule e di organismi. Molto utilizzato il lievito sia come coltura cellulare sia come estratto.



↑ NADH

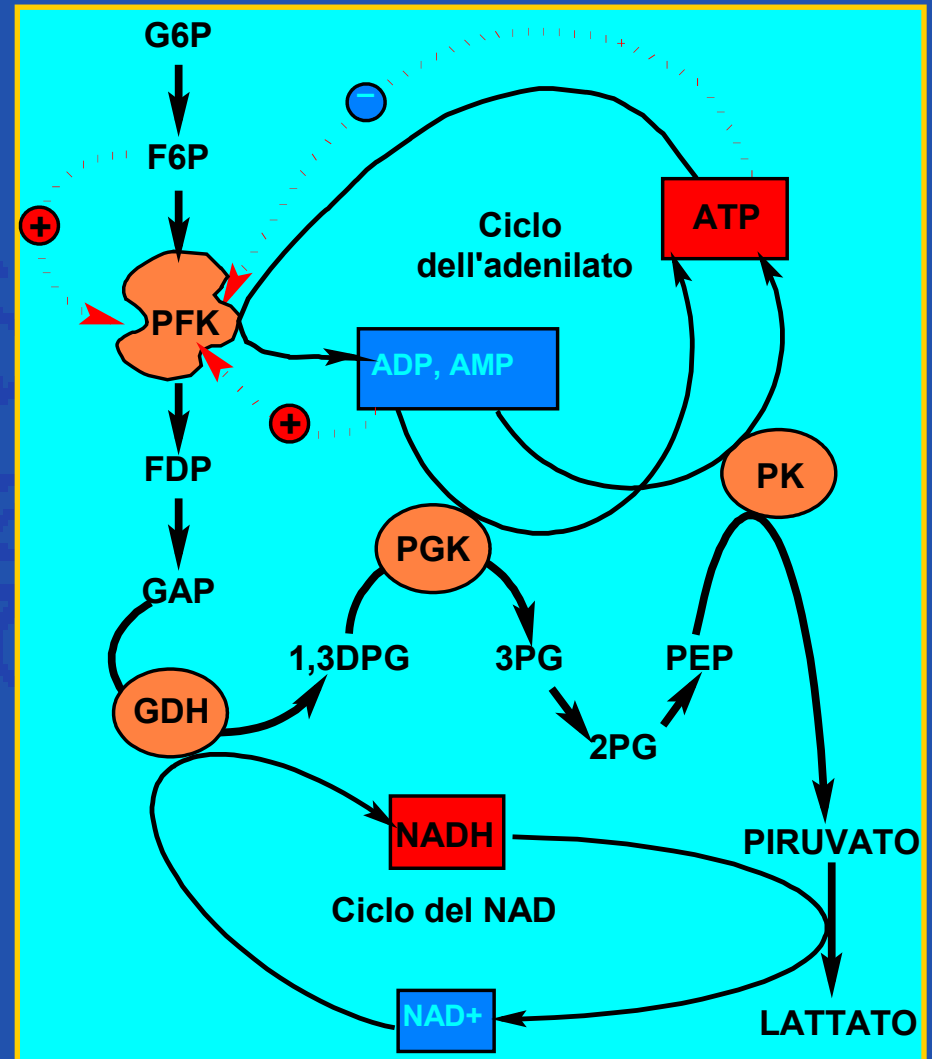
Oscillazioni permanenti del NADH in estratti di lievito con trealosio (α -D-glucopyranosyl- α -D-glucopyranoside), un substrato che è degradato lentamente⁽⁴⁵⁾

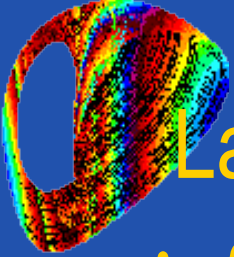




PFK: un enzima chiave della glicolisi (21)

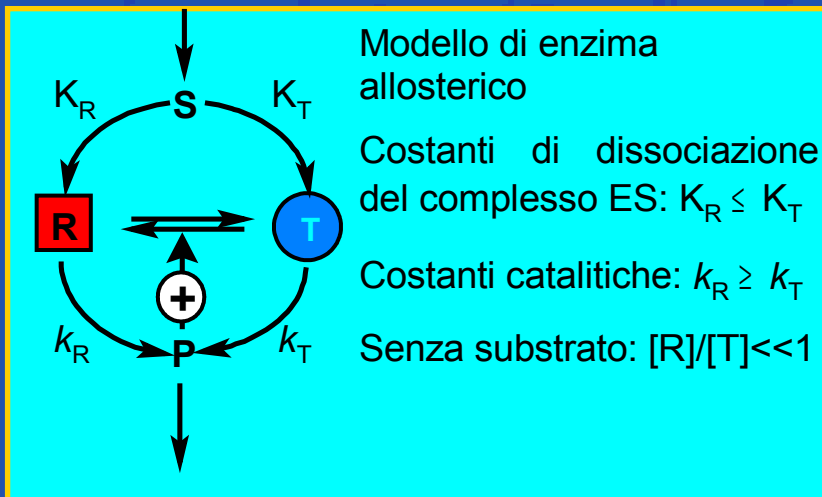
- La reazione irreversibile catalizzata dalla fosfofructochinasi (PFK) è la tappa che controllo l'ingresso del glucosio nella glicolisi
- La PFK è un enzima allosterico controllato da diverse sostanze presenti nella glicolisi
- È attivato sia dal substrato, F6P, sia dai prodotti, AMP e ADP
- È inibito dal prodotto finale, l'ATP
- La variazione dell'attività della PFK influisce sulle oscillazioni
 - Inducendo cambiamenti di fase;
 - Modulando periodo e ampiezza;
 - Sopprimendo le oscillazioni
- La PFK non è il solo enzima che controlla la glicolisi, ma è sicuramente quello chiave



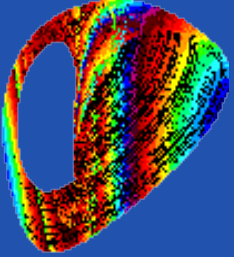


La glicolisi: il meccanismo delle oscillazioni (21)

- Gli enzimi allosterici sono costituiti da più subunità che possono esistere in due conformazioni: **R**, attiva e **T**, inattiva.
- Il prodotto formato, inizialmente legato all'enzima, lo trasforma nella forma **R**, attiva, in modo cooperativo per tutte le subunità (autocatalisi).
- La curva della velocità è a sigmoide.



- Partendo da basse concentrazioni del prodotto, si ha una velocità bassa poiché la maggior parte dell'enzima è nella forma **T**.
- La velocità di formazione del prodotto aumenta man mano che il substrato si accumula.
- L'aumentata concentrazione del prodotto stabilizza l'enzima nella forma **R**, attiva.
- Di conseguenza, aumenta la velocità di reazione e diminuisce la concentrazione del substrato.
- Diminuisce anche la concentrazione del prodotto, consumato negli stadi successivi.
- L'enzima ritorna nella forma **T**, inattiva e il ciclo si ripete.
- Le oscillazioni della glicolisi si possono considerare determinate dall'alternanza della PFK tra le due conformazioni **R** e **T**.

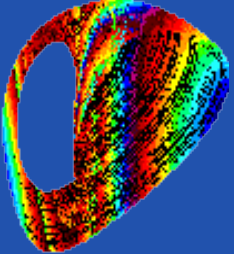


Oscillazioni al Molinari I

- La reazione BR è stata il tema di un progetto di formazione aggiuntiva dell'Istituto
- Sono stati seguiti nel lavoro sperimentale e nella stesura del progetto, oltre che dal sottoscritto, anche dalla prof. Sonia Calmotti, a cui sono debitore per parte del materiale sviluppato



oscilla



Oscillazioni al Molinari II

- Il progetto è stato presentato al Concorso FAST 2003, risultando selezionato per la finale nazionale
- Vi hanno partecipato 4 studenti della V classe presentando il progetto “Le reazioni oscillanti: simulazioni ed applicazioni” e sono tutt’ora entusiasti dell’esperienza (grazie).

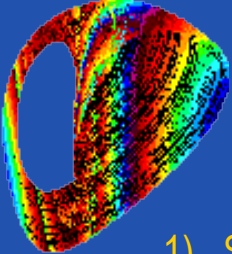


La Fast, Federazione delle associazioni scientifiche e tecniche, in collaborazione con l'Unione europea, Direzione generale Ricerca bandisce il concorso

COMMISSIONE EUROPEA
DIREZIONE GENERALE RICERCA

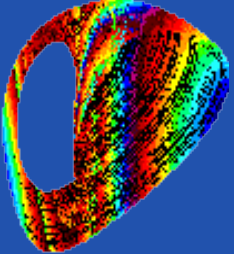
**I GIOVANI
E LE SCIENZE
2003**

SEZIONE ITALIANA
15°
PREMIO EUROPEO
PER GIOVANI SCIENZIATI



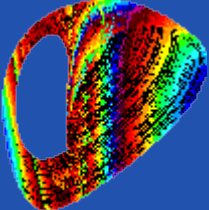
Bibliografia I

- 1) Soltzberg, L. J.: *J. Chem. Educ.*, **66**, 187 (1989)
- 2) Lakmini, H.; Meriguet, G.:
<http://www.di.ens.fr/~granboul/enseignement/>
- 3) Cervellati, R.: *La Chimica nella Scuola*, **XXI**, marzo-aprile, 40 (1999)
- 4) Bray, W. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1262 (1921)
- 5) Prigogine, I.; Nicoli, G.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3542 (1967)
- 6) Sharma, K. R.; Noyes, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4345 (1976)
- 7) Winfree, A. T.: *J. Chem. Educ.*, **61**, 661 (1984)
- 8) Boris Pavlovich Belousov:
<http://www.ux.his.no/~ruoff/Belousov.html>
- 9) Field, R. J.; Burger, M. (eds.): *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (Wiley, 1985)
- 10) Anatol M. Zhabotinsky: <http://hopf.chem.brandeis.edu/anatol.htm>
- 11) Zhabotinsky, A. M.: *Biofizika*, **9**, 306 (1964)
- 12) Scott, S., K.: *Chemical Kinetics of Complex Systems*
http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks_research/lecture_notes/chemical_kinetics_of_complex_systems.htm
- 13) Berti, L.; Calatozzolo, M.; di Bartolo, R.: *Aspetti teorici e pratici dei processi chimici* (D'Anna, 1982)
- 14) De Kepper, P.: <http://www.crupp-bordeaux.cnrs.fr/~dekepper/>
- 15) Wright, S. W.: *J. Chem. Educ.*, **79**, 41 (2002)
- 16) Bamfortha, J. R.; Kalliadasis, S.; Merkin, J. H.; Scott, S. K.:
http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks_research/



Bibliografia II

- 17) Univ. Leeds Nonlinear Kinetics Group:
http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks_research/waves_bz.html
- 18) Field, R. J.; Schneider, F. W.: *J. Chem. Educ.*, **66**, 195 (1989)
- 19) Field, R. J.: *J. Chem. Educ.*, **66**, 188 (1989)
- 20) Atkins, P. W.: *Chimica Fisica*, III ed. (Zanichelli, 1997)
- 21) Bronnikova, T. V.; Schafferhttp, W. M.: <http://bill.snr.arizona.edu/classes/496yglycol.htm>
- 22) Bronnikova, T. V.; Schafferhttp, W. M.: <http://bill.snr.arizona.edu/classes/195b/195b.chaos.htm>
- 23) Borsini, I.: *La Chimica nella Scuola*, **XVI**, maggio-giugno, 80 (1994)
- 24) Bronnikova, T. V.; Schafferhttp, W. M.: <http://bill.snr.arizona.edu/cool/newswkpx.htm>
- 25) Fogler, H. S.: Oscillating Reactions Web Module http://www.engin.umich.edu/~cre/web_mod/oscil/module.htm
- 26) IBM Almaden Research Center: http://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/?cks-overview
- 27) Noyes, R. M.: *J. Chem. Educ.*, **66**, 190 (1989)
- 28) Cervellati, R.: *La Chimica nella Scuola*, **XVI**, maggio-giugno, 72 (1994)
- 29) Prigogine, I.; Lefever, R. "Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems". II, *J. Chem. Phys.* **48**, 1695-1700 (1968)
- 30) Yang, L.: <http://hopf.chem.brandeis.edu/yanglingfa/patt>



Bibliografia III

- 31) Field, R. J.; Körös, E.; Noyes, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 8649 (1972)
- 32) Field, R. J.; Noyes, R. M.: *J. Chem. Phys.*, **60** 1877 (1974)
- 33) Wu, D. T.: <http://chemeng.mines.edu/faculty/dwu/>
- 34) Briggs, T. S.; Rauscher, W. C.: *J. Chem. Educ.*, **50** 496 (1973)
- 35) Wu, D. T.: <http://chemeng.mines.edu/faculty/dwu/>
- 36) A.A. V.V.:
http://eeb8.biosci.arizona.edu/art/2000_lectur
- 37) Bronnikova, T. V.; Schafferhttp, W. M.:
<http://bill.snr.arizona.edu/bfso/bfso.htm>
- 38) Cervellati, R.; Crespi-Perellino, N.; Furrow, S. D.; Minghetti, A: *Hel. Chim. Acta*, **83** 3179 (2000)
- 39) Cervellati, R.; Honer, K.: *La Chimica nella Scuola*, **XXIV**, gennaio-febbraio, 31 (2002)
- 40) Cervellati, R.; Fetto, P.: *La Chimica nella Scuola*, **XXII**, gennaio-febbraio, 22 (2000)
- 41) Noyes, R. M.; Furrow, S. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 45 (1982)
- 42) De Kepper, P.; Epstein, I. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 49 (1982)
- 43) Cooke, D. O.: *Inorg. Chim. Acta*, **37**, 259 (1979)
- 44) Noyes, R. M.; Furrow, S. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 38 (1982)
- 45) Duysens, L.N.M.; J. Amesz: *Biochim. Biophys. Acta*, **24**, 19 (1957)