Una piccola quantità di proteina ferro-idrogenasi produrrebbe idrogeno sufficiente a riempire il serbatoio di un'autovettura alimentata ad idrogeno in pochi minuti. Una sola molecola di ferro-idrogenasi, infatti, può generare fino a novemila molecole di idrogeno al secondo. Il problema sta nella riproduzione su scala industriale di questa capacità. Ora, un significativo passo avanti sulla strada della progettazione razionale di catalizzatori sintetici capaci di lavorare come quelli naturali è stato fatto dai recenti studi di tre ricercatori dell'Università di Milano-Bicocca:

Maurizio Bruschi e Claudio Greco del dipartimento di Scienze dell'Ambiente del Territorio e di Scienze della Terra e Luca De Gioia, del dipartimento di Biotecnologie e Bioscienze. In collaborazione con ricercatori di altre università europee hanno appena pubblicato tre articoli sulle riviste Nature Chemistry e Journal of the American Chemical Society che danno un contributo significativo alla comprensione del funzionamento di queste macchine molecolari: hanno contribuito a risolvere l'enigma della reazione grazie alla quale le ferro-idrogenasi si proteggono dall'ossigeno molecolare evitando così di "arrugginirsi" e smettere di funzionare. Hanno inoltre scoperto come ioni nichel, in natura così come in molecole di sintesi, possano essere utilizzate al meglio per progettare le celle a combustibile del futuro.

Cosa sono le idrogenasi

In natura le idrogenasi si trovano in moltissimi batteri e alghe che le utilizzano per trasformare e quindi rendere utilizzabile l'energia chimica contenuta nella molecola di idrogeno (la reazione che avviene è $H_2 = 2H^+ + 2e^-$). Ciò vuol dire che l'idrogeno può essere usato da questi microrganismi come alimento, e tale capacità rappresenta un esempio che l'uomo potrebbe sfruttare per lo sviluppo delle tecnologie che consentono di usare l'idrogeno come combustibile (si parla in questo caso di celle a combustibile). Ecco perché la scoperta di dettagli fondamentali del funzionamento di questi enzimi segna il passaggio verso la possibilità di progettare razionalmente celle a combustibile che funzionano nello stesso modo.

Nel dettaglio, il lavoro pubblicato su *Nature Chemistry, The oxidative inactivation of FeFe hydrogenase reveals the flexibility of the H-cluster* (https://doi:10.1038/nchem.1892) frutto della collaborazione tra il team dell'Università di Milano-Bicocca (formato da Luca De Gioia, professore associato di Chimica Generale e Inorganica nel Dipartimento di Biotecnologie e Bioscienze e da Claudio Greco e Maurizio Bruschi, ricercatori del Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra), e i colleghi del Centre national de la recherche scientifique - CNRS di Marsiglia (Vincent Fourmond, Carole Baffert, Pierre Ezanno, Christophe Léger), dell'Université de Toulouse (Isabelle Meynial-Salles e Philippe Soucaille), del dipartimento di fisica e astronomia dello University College di Londra (Po-Hung Wang, Marco Montefiori, Jochen Blumberger) e dell'Institut de biologie et de technologies de Saclay - iBiTec-S (Kateryna Sybirna, Hervé Bottin), ha permesso di identificare caratteristiche, finora sconosciute ed assolutamente peculiari, della struttura dell'enzima idrogenasi, portando alla luce aspetti essenziali alla base della sua attività catalitica. Tale studio ha infatti dimostrato che il sito attivo dell'enzima presenta caratteristiche di flessibilità inattese, alla base della sua robustezza: i componenti del sito attivo dell'enzima mostrano un grado di mobilità notevole, che consente all'enzima di interagire con l'idrogeno in maniera anche non convenzionale, evitando

così processi potenzialmente distruttivi per la proteina. Più specificamente, è stato scoperto in che modo la variante dell'enzima contente solo atomi di ferro sia in grado di evitare reazioni dannose e di preservare la propria integrità anche in condizioni di stress ossidativo.

Nello studio del *Journal of the American Chemical Society, Disclosure of Key Stereoelectronic Factors for Efficient H2 Binding and Cleavage in the Active Site of [NiFe]-Hydrogenases* (https://doi:10.1021/ja408511y), firmato da Maurizio Bruschi e Luca De Gioia, i ricercatori dell'Università di Milano-Bicocca hanno indagato la variante dell'enzima idrogenasi contenente anche un atomo di nichel, e hanno scoperto le caratteristiche strutturali alla base della funzionalità del nichel in queste proteine, che sono in grado di ossidare H2 con una grande efficienza. Lo studio potrà avere un impatto decisivo sullo sviluppo di catalizzatori sintetici più semplici rispetto alla proteina, ma in grado di ossidare H2 con la stessa efficienza. (vedi e scarica la figura con la rappresentazione schematica dell'enzima nichel-ferro idrogenasi, a sinistra, con il sito catalitico contenente un atomo di nichel e un atomo di ferro in evidenza, a destra. Questo enzima catalizza in modo molto efficiente la conversione la reazione $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ che sta alla base del funzionamento delle celle a combustibile).

Lo studio, sulla stessa rivista, *Redox non-innocence of a N-heterocyclic nitrenium cation bound to a nickel-cyclam core* (https://doi:10.1021/ja4099559), è invece frutto della collaborazione tra il team Bicocca e quello dell'Università Humboldt di Berlino, guidato da Kallol Ray: i ricercatori tedeschi hanno sintetizzato una molecola innovativa contenente un atomo di nichel, che ha la capacità di legare e trasformare l'acido formico (più facile da immagazzinare rispetto all'idrogeno e presente in grandi quantità nelle biomasse), mentre i ricercatori di Bicocca hanno usato metodi teorici per svelare la base delle peculiari proprietà di questo nuovo composto.

«Scoprire la struttura e il meccanismo di funzionamento delle idrogenasi – spiegano i ricercatori di Milano Bicocca - rappresenta una delle possibili chiavi di volta per la progettazione di celle a combustibile a basso costo, dal momento che quelle attualmente disponibili sul mercato necessitano della presenza di palladio o platino, più costosi del ferro e del nichel utilizzati negli studi. A livello di tempistiche, stiamo parlando di un possibile sviluppo nell'arco di quattro/cinque anni».