

Ipotesi chimica sull'origine della vita:

dal Big Bang alla comparsa dei primi organismi viventi

Piero Ugliengo

Università di Torino Dip. Chimica IFM



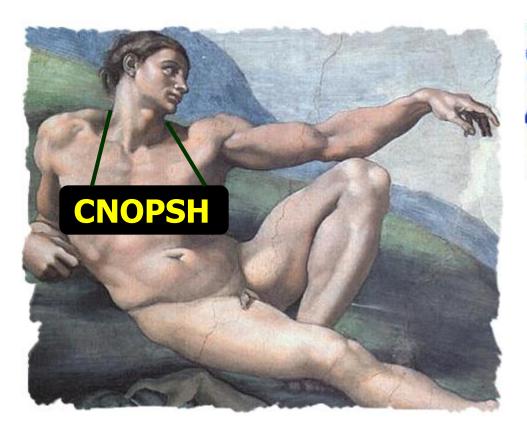


Alcune domande fondamentali

- Da dove abbiamo avuto origine?
- Come è sorta la vita?
- Quanto è antica la vita?
- Si può sintetizzare una cellula?

Sono domande troppo grandi per la scienza?

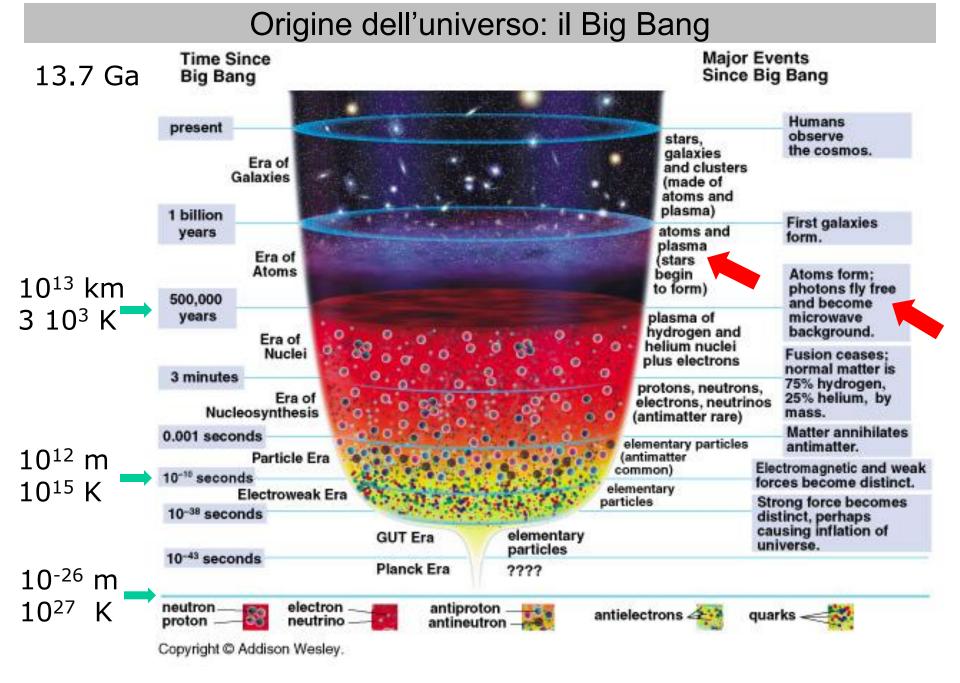
Caratteri comuni agli organismi







Il **98%** della massa di un organismo è costituita da **C**, **N**, **O**, **P**, **S** e **H**. Una spolverata di K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Si e Cl è però necessaria perché tutto funzioni



La tabella periodica degli elementi

hydrogen 1 H 1.0079		All'inizio solo H									helium 2 He 4,0026							
3	beryllium 4									-1359	N		boron 5	carbon 6	nitrogen 7	oxygen 8	fluorine 9	neon 10
lii	Be									A.			B	ů	Ń	Ô	F	Ne
6.941	9.0122					7	\ :		11.	1 .	1 - : -		10.811	12.011	14,007	15,999	18,998	20,180
sodium	magnesium 12					L	ımı	rij	<i>IVI e</i>	nae	leje	\mathcal{V}	aluminium 13	silicon 14	phosphorus 15	sulfur 16	chlorine 17	argon 18
Na	15076							v			U			Si	P	S	CI	_
22.990	Mg												AI 26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	Ar 39.948
potassium	calcium		scandium	titanium	vanadium	chromium	manganese	iron 26	cobalt	nickel	copper	zinc	gallium	germanium	arsenic	selenium	bromine	krypton
19	20		21	22	23	24	25		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.098 rubidium	40.078 strontium		44.956 yttrium	47.867 zirconium	50.942 niobium	51.996 molybdenum	54.938 technetium	55.845 ruthenium	58,933 rhodium	58.693 palladium	63.546 silver	65,39 cadmium	69.723 indium	72.61 tin	74.922 antimony	78.96 tellurium	79.904 iodine	83.80 xenon
37	38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr		Υ	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		Xe
85.468 caesium	87.62 barium		88.906 lutetium	91.224 hafnium	92,906 tantalum	95.94 tungsten	[98] rhenium	101.07 osmium	102.91 iridium	106.42 platinum	107.87 gold	112.41 mercury	114.82 thallium	118.71 lead	121.76 bismuth	127.60 polonium	126.90 astatine	131.29 radon
55	56	57-70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.91	137.33		174.97	178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	[209]	[210]	[222]
francium 87	radium 88	89-102	lawrencium 103	rutherfordium 104	dubnium 105	seaborgium 106	bohrium 107	hassium 108	meitnerium 109	ununnilium 110	unununium 111	ununbium 112		ununquadium 114				
Fr	Ra	* *	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq				
[223]	[226]		[262]	[261]	[262]	[266]	[264]	[269]	[268]	[271]	[272]	[277]		[289]				

*Lanthanide series

* * Actinide series

3	lanthanum 57	cerium 58	praseodymium 59	neodymium 60	promethium 61	samarium 62	europium 63	gadolinium 64	terbium 65	dysprosium 66	holmium 67	erbium 68	thulium 69	ytterbium 70
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb
L	138.91	140.12	140.91	144.24	[145]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04
Г	actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	americium	curium	berkelium	californium	einsteinium	fermium	mendelevium	nobelium
ı	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
ı	[227]	232.04	231.04	238.03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]

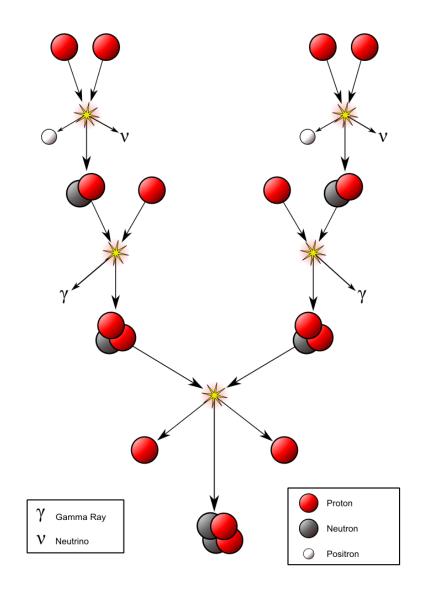
Le stelle: fucine di elementi chimici

A causa della attrazione gravitazione la nebula fatta da H si contrae e si riscalda. La temperatura sale a 20 MK

Reazione pp

$$^{1}H + ^{1}H \rightarrow ^{2}H + e^{+} + v_{e}$$
 $^{2}H + ^{1}H \rightarrow ^{3}He + \gamma + 5.49 \text{ MeV}$
 $^{3}He + ^{3}He \rightarrow ^{4}He + ^{1}H + ^{1}H + 12.86 \text{ MeV}$

1 *p* si converte in 10¹⁰ anni. La temperatura è 10-14 MK. Difetto di massa



Le stelle: fucine di elementi chimici

Reazione pp 15 MK

$${}^{1}H + {}^{1}H \rightarrow {}^{2}H + e^{+} + v_{e}$$
 ${}^{2}H + {}^{1}H \rightarrow {}^{3}He + \gamma + 5.49 \text{ MeV}$
 ${}^{3}He + {}^{3}He \rightarrow {}^{4}He + {}^{1}H + {}^{1}H + 12.86 \text{ MeV}$

Reazione triplo- α 20 MK

4
He + 4 He ↔ 8 Be
 8 Be + 4 He ↔ 12 C + γ + 7.367 MeV
 12 C + 4 He → 16 O + γ

Fusione C 600 MK

$$^{12}\text{C} + ^{12}\text{C} \rightarrow ^{24}\text{Mg} + \gamma$$
 $\rightarrow ^{23}\text{Mg} + n$
 $\rightarrow ^{23}\text{Na} + ^{1}\text{H}$
 $\rightarrow ^{20}\text{Ne} + ^{4}\text{He}$
 $\rightarrow ^{16}\text{O} + 2^{4}\text{He}$

Fusione Ne

20
Ne + $\gamma \rightarrow ^{16}$ O + 4 He
 20 Ne + 4 He $\rightarrow ^{24}$ Mg + γ

Fusione O 1500 MK

$$^{16}O + ^{16}O \rightarrow ^{32}S + \gamma$$

$$\rightarrow ^{31}S + n$$

$$\rightarrow ^{31}P + ^{1}H$$

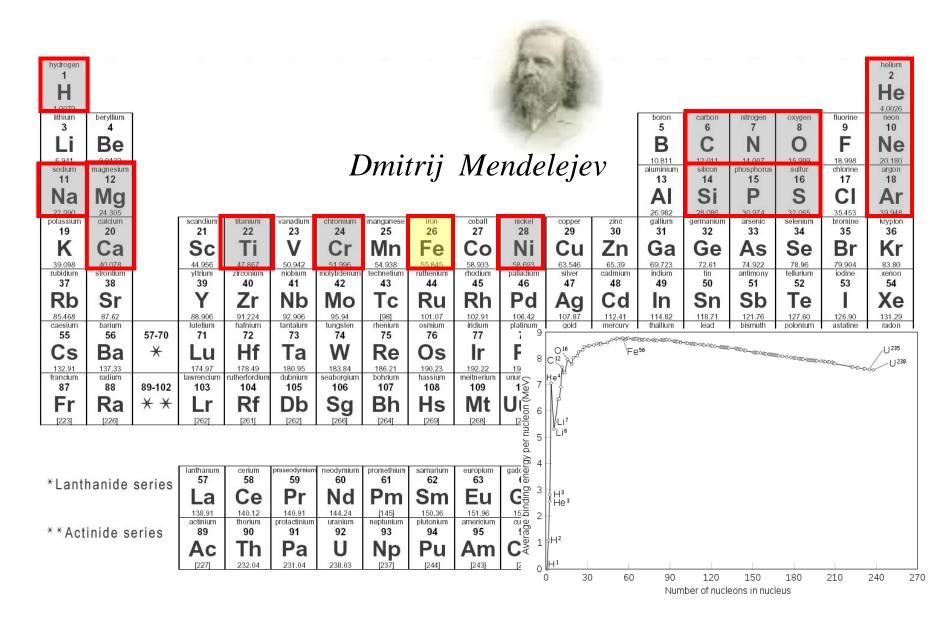
$$\rightarrow ^{28}Si + ^{4}He$$

$$\rightarrow ^{24}Mg + 2^{4}He$$

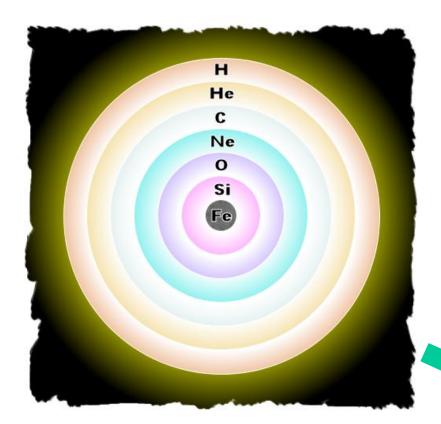
Fusione di Si 3000 MK

$$^{28}\text{Si} \rightarrow ^{32}\text{S} \rightarrow ^{36}\text{Ar} \rightarrow ^{40}\text{Ca} \rightarrow ^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{48}\text{Cr} \rightarrow ^{52}\text{Fe} \rightarrow ^{56}\text{Ni} \longrightarrow ^{56}\text{Fe}$$

Elementi chimici formatisi nelle giganti rosse

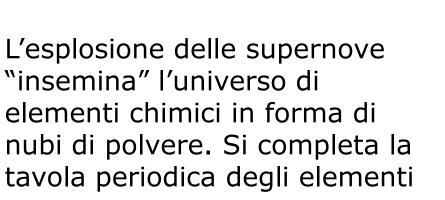


La struttura a cipolla delle giganti rosse (15 Ms)



Reazione	Tempo
Idrogeno (H)	10 Ma
Elio (He)	1 Ma
Carbonio (C)	300 anni
Ossigeno (O)	200 giorni
Silicio (Si)	2 giorni

Supernova 1987A



Dalla polvere stellare al sistema solare

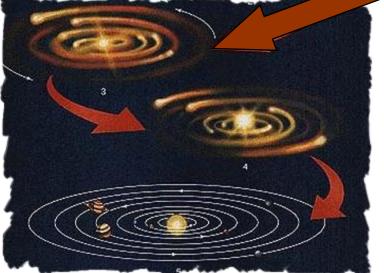


tempo

Gas rarefatto

Proto-sole

Disco rotante



Dalla polvere stellare + H & He per attrazione gravitazionale e formazione di planetesimi si arriva al Sole e i suoi pianeti

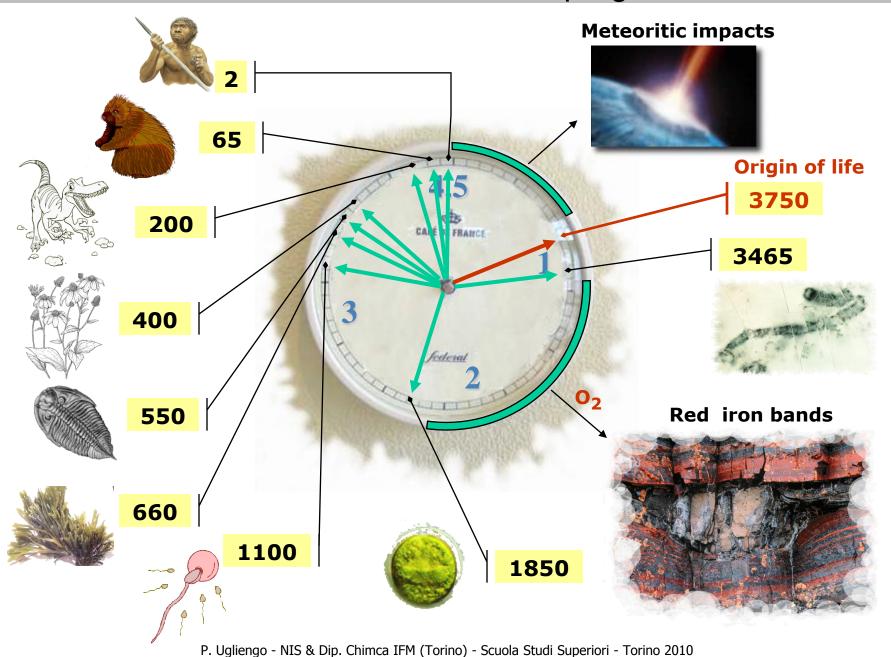
Rotation axis

Rotation axis

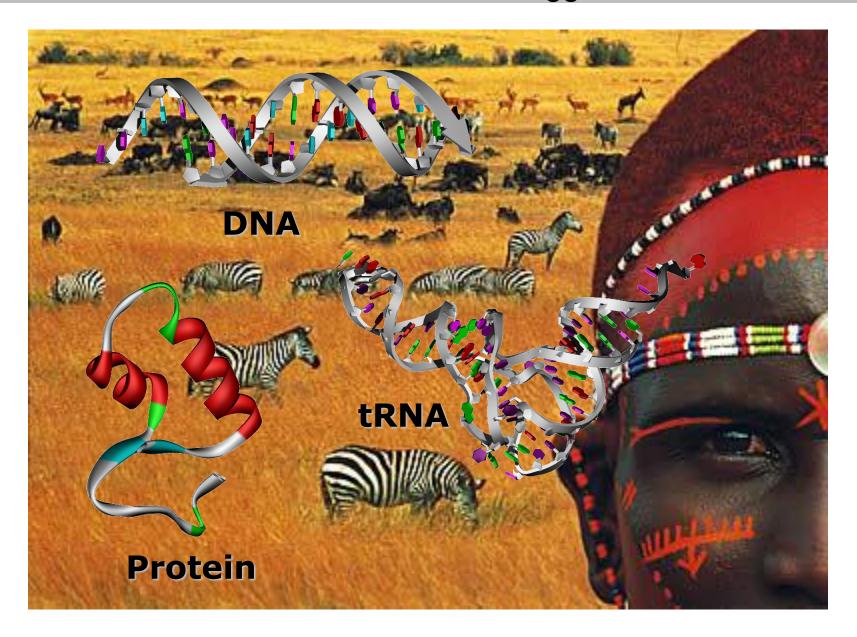
La Terra è vecchia di ≈ **4.5 Ga**

E la vita quanto è vecchia?

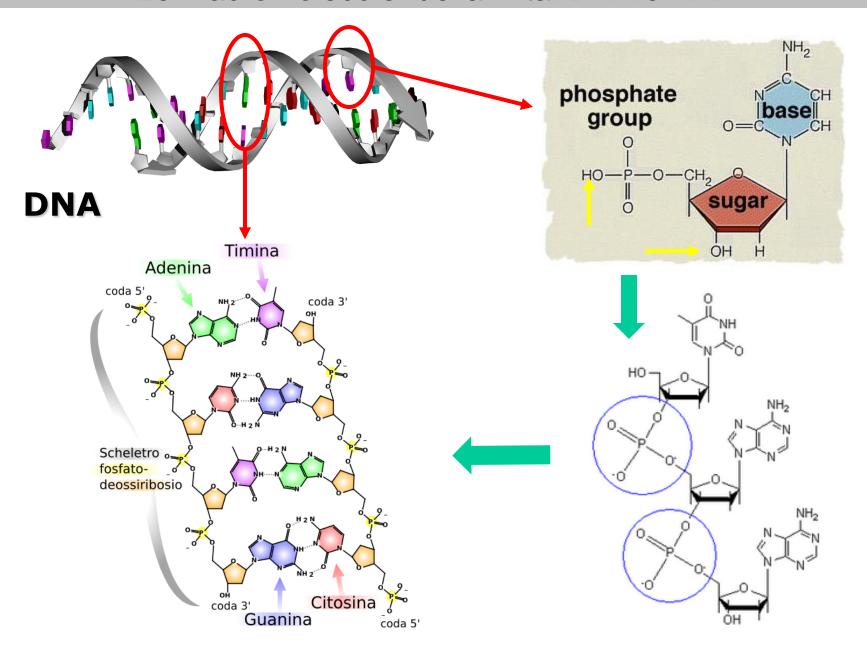
La vita sulla Terra: il crono-programma



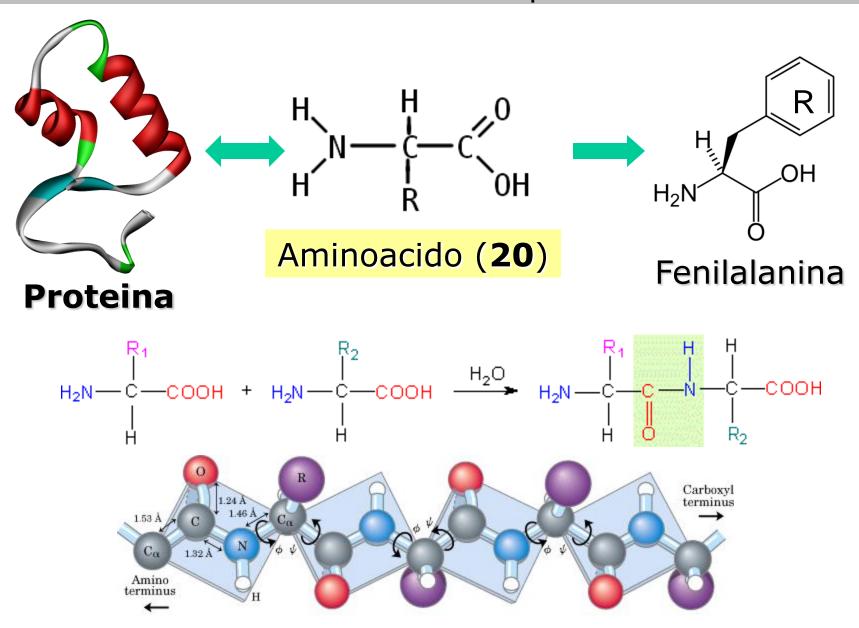
Il mondo vivente oggi



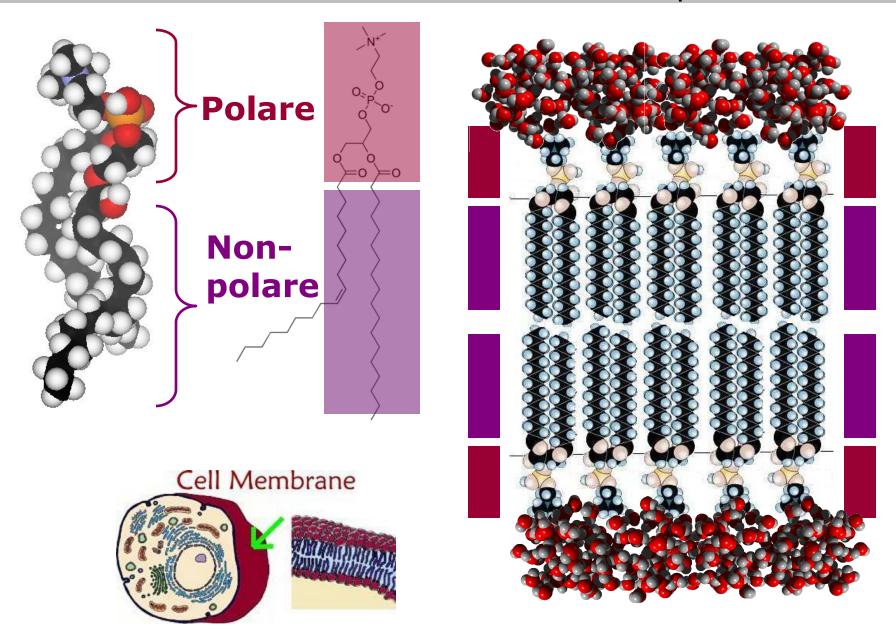
Le macromolecole della vita: DNA e RNA



Le macromolecole della vita: proteine & enzimi



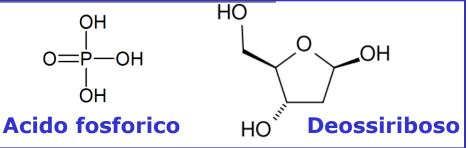
Le macromolecole della vita: fosfolipidi



I mattoni molecolari della vita

Nucleobasi

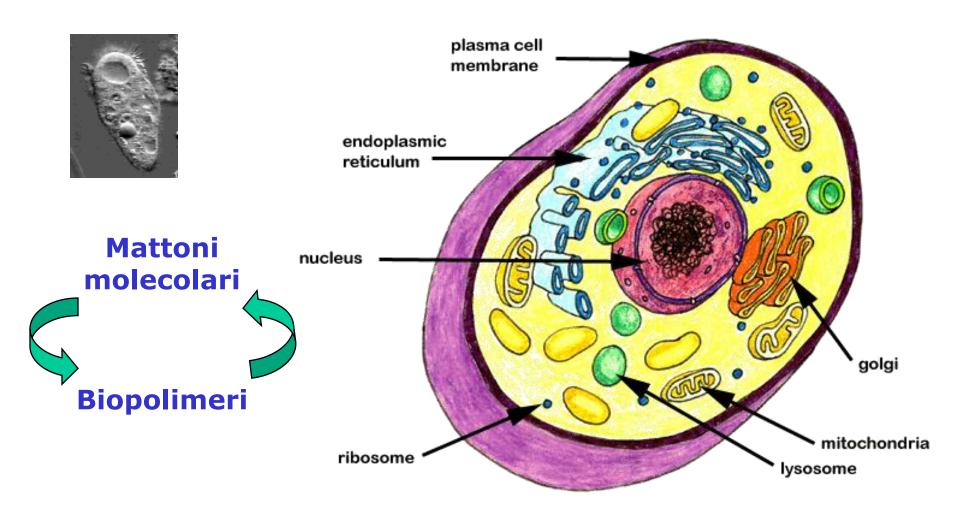
Zuccheri & Fosfati



Lipidi & P-lipidi

Aminoacidi

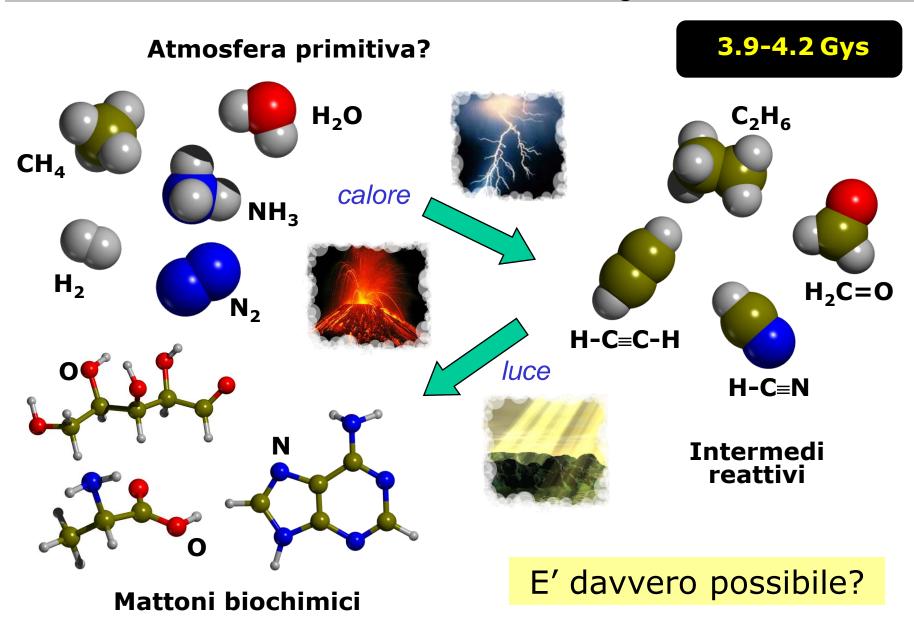
La fabbrica della vita sono le cellule



Come sintetizzare i mattoni molecolari senza le cellula?

Quanto è vecchio il metabolismo?

Sintesi abiotica di molecole organiche

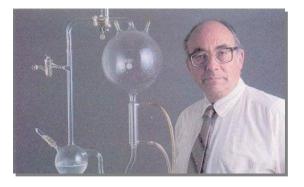


Eyjafjallajökull volcano Iceland 2010



L'esperimento di Stanley Miller del 1953

EXPERIMENT Question: Can organic compounds be generated under conditions similar to those that existed on primeval Earth? METHOD H₂O NH_3 Ha "Atmospheric" Cold compartment water "Oceanic" compartment Condensation -Heat RESULTS Conclusion: The organic building blocks of life are generated in the probable atmosphere of early Earth.



Miller S.L.

Production of amino acids under possible primitive Earth conditions

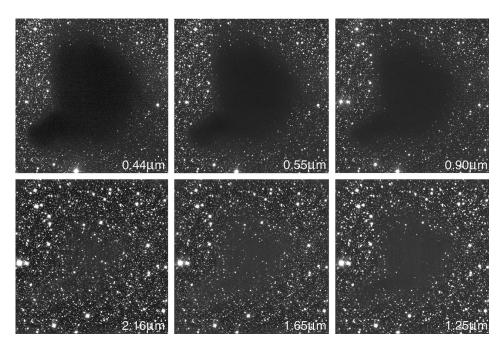
Science 117:528, **1953**

Atmosfera meno riducente

CH₄ CO CO₂ H₂O N₂ H₂S

- 17 dei 20 amino acidi
- tutte le purine e pirimidine
- riboso molto difficile
- nucleosidi molto difficili
- sintesi di Strecker

Sintesi negli spazi profondi: le polveri interstellari



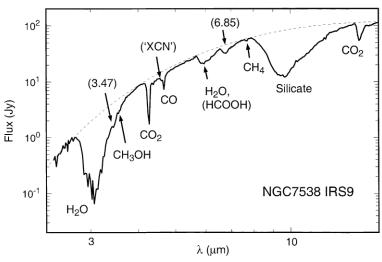
La "Nube nera" *B68*. Le particelle di polvere diffondono la luce visibile delle stelle remote. Lunghezze d'onda più lunghe penetrano la nube

Copyright by ESO. http://antwrp.gsfc.nasa.gov/apod/ap990511.html

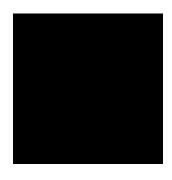
Lo spettro infrarosso dello osservatorio spaziale dell'oggetto stellare NGC7538 IRS9. Copyright ASPCS, 122, San Francisco CA



Polvere cosmica della *Nebula Testa* di cavallo (Hubble Space Telescope). Courtesy by NASA and ESA.



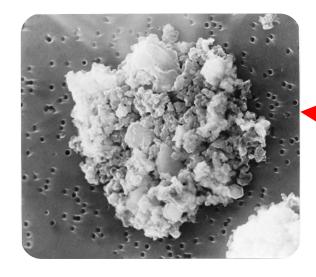
La missione NASA Stardust sulla cometa 81P/Wild 2



Il 2 Gennaio 2004, la sonda spaziale Stardust della NASA vola attraverso la coda (polvere e gas) della cometa 81P/Wild 2, e cattura migliaia di particelle cometarie.



Supporto di Aerogel montato su Stardust per catturare le particelle di polvere



Scienziati della NASA trovano la Glicina nei granuli

Stardust ha ritornato la capsula di aerogel sulla Terra



Particelle di polvere cometaria intrappolate nell'aerogel

J. E. Elsila et al Meteoritics & Planetary Science 44, Nr 9, 1323–1330 (2009)

Courtesy by JPL NASA

Struttura delle Interstellar dust particle (IDP)

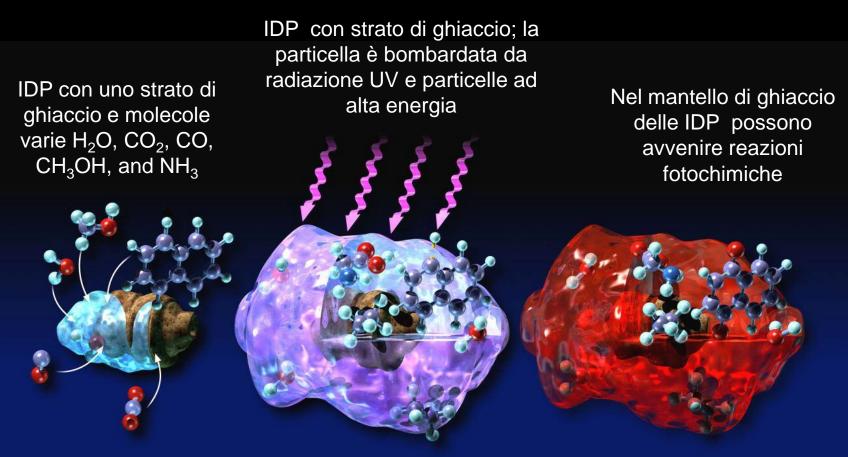


Image courtesy of Andy Christie, Slimfilms.com, Scientific American.

Sintesi molecolare nelle nubi interstellari

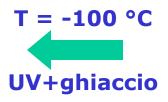
-				n	umber of at	oms		
	2	3	4	5	6	7	8	9
	H_2	H ₂ O	NH ₃	SiH ₄	CH₃OH	CH₃CHO	HCOOCH₃	CH ₃ CH ₂ OH
	ΟĤ	H ₂ S	H ₃ O+	CH₄	NH ₂ CHO	CH_3NH_2	CH ₂ OHCHO	$(CH_3)_2O$
	SO	$S\tilde{O}_2$	H ₂ CO	CHOŎH	CH₃CN	CH ₃ CCH	CĤ₃C₂CN	CH₃CH₂CN
	SO ⁺	HN_2^{-+}	H ₂ CS	$HC \equiv CCN$	CH ₃ NC	CH ₂ CHCN	C ₇ H	$H=(C\equiv C)_3CN$
	SiO	HNO	HÑCO	CH ₂ NH	CH₃SH	HC_4CN	H_2C_6	$CH_3(C\equiv C)_2H$
	SiS	SiH ₂	HNCS	NH_2CN	C ₅ H	C ₆ H	HC ₆ H	C ₈ H
	NO	NH_2	CCCN	H ₂ CCO	HC₂ČHO	c-CH ₂ OCH ₂	CH ₃ CO ₂ H	10
	NS	H ₃ +	HCO ₂ +	CH ₂	CH ₂ =CH ₂	CH ₂ CHOH ₂	H ₂ Č ₃ HČN	10 CH GOCH
	HCI	NNO	CCCH	$c-C_3\tilde{H}_2$	H ₂ CCCC		CH₂CHCOH	CH₃COCH₃
	NaCl	HCO	e-CCCH	CH ₂ CN	HC ₃ NH•			CH ₃ (C≡C) ₂ CN
	AICI	OCS	CCCS	SiC ₄	HC_4H			HOCH ₂ CH ₂ OH
	AlF	CCH	HCCH	H ₂ CČC	C ₅ S			CH_2CH_2CHO
	PN	HCS+	HCNH+	HČCNC	C_4H_2		b i	
	SiN	c-SiCC CCO	HCCN H₂CN	HNCCC	HC ₄ N		1 120	11
	NH	CCS		H ₃ CO•	c-H ₂ C ₃ O		7	
	SH HF	C ₃	c-SiC ₃ CH ₃				- 100	H(C≡C) ₄ CN
	CN	MgNC	CH ₂ D+		cum	ulative 🖊	ŀ	CH₃C ₆ H
	CO	NaCN	AINC			otal	- 80	12
	CS	CH ₂	AINC			/	ŀ	c-C ₆ H ₆
	Č.	MgCN					- 60	6116
	CS C ₂ SiC	HÖC+				1	-	<u>13</u>
	CP	HCN			H ₂ O	1/	- 40	H(C≡C) ₅ CN
	CO+	HNC		CH	NH ₃	9		11(0=0)5011
	CH+	CO_2		CH+	OH,		- 20	
	CH	SiCÑ		CN			-	toto: 135
	N_2	AICN						
	-	SiNC		1940 50	60 70	80 90	2000	
		KCN			year			





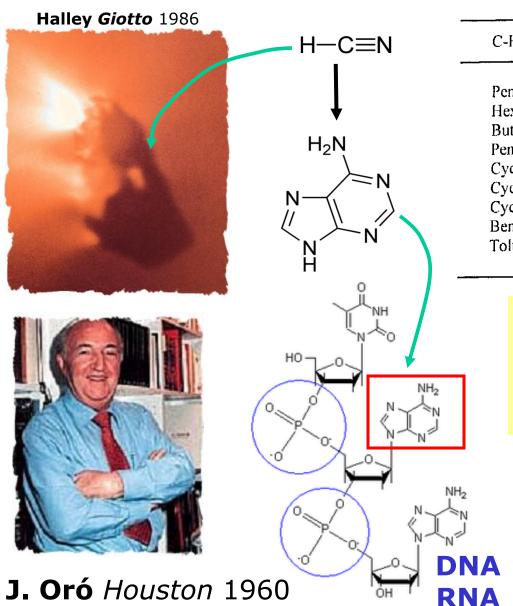
L.J. Allamandola et, 2003

Nitrili, eteri, alcoli, idrocarburi ciclici, aminoacidi



CO HC₃N NH₃ HCHO H₂O HCN

Le comete: riserve di acqua e molecole organiche



drocyanic acid etonitrile panenitrille nomehane noethane nopropene dazole idine, Pyrimidine ine, Adenine	Formaldehyde Acetaldehyde Formic acid Acetic Acid Isocyanic acid Methanol imine Oximidazole Oxypyrimidine Xanthine
	panenitrille nomehane noethane nopropene dazole idine, Pyrimidine

Comete: palle di neve sporche di molecole organiche + silicati (IDP)

Le comete potrebbero aver apportato circa 10²⁰ Kg di materia (tutta H₂O della Terra)

Le meteoriti carbonacee condritiche



Arizona crater



S. Pizzarello, *Arizona*

Murchison 1969



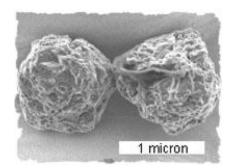


Table 1. Soluble Organic Compounds Murchison Meteorite⁹

Class of Compounds	ppm
aliphatic hydrocarbons	> 35
aromatic hydrocarbons	15 - 28
polar hydrocarbons	< 120
carboxylic acids	>300
amino acids	60
imino acids ⁴⁷	nd^b
hydroxy acids	15
dicarboxylic acids	>30
dicarboximides	>50
pyridine carboxylic acids	>7
sulfonic acids	67
phosphonic acids	2
N-heterocycles	7
amines	13
amides	nd^b
polyols	30

Più di 70 aminoacidi individuati. Si presentano tutti come racemi a parte 4 in cui si è osservata una preferenza L

Il batiscafo Alvin e i fondali oceanici



ALVIN

Woods Hole Oceanographic Institution
J. Corliss

Oregon State University
1977



La spedizione del 1977 ha cambiato radicalmente le idee sulla origine della vita in superficie. Infatti a –2800 m non c'è luce, quindi la fotosintesi non è possibile, però...

Ecologia ai "camini neri" sul fondale oceanico





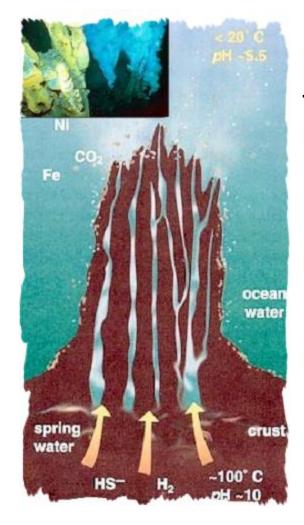


Camini neri: esce H_2O a 350 °C, ricca di solfuri metallici, $CaSO_4$, SiO_2 , H_2S e CO_2 con pH < 3

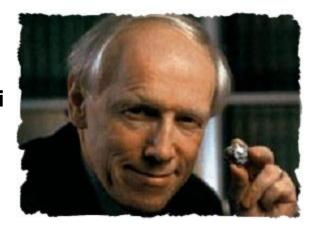
I vermi tubolari sono pieni di batteri e il colore rosso delle piume indica una quantita di sangue (30% in peso) ricca di emoglobina che cattura H_2S e O_2 consentendo ai batteri che vivono all'interno dei vermi di trasformarli in nutrienti per l'organismo del verme (simbiosi)

28

Le bocche oceaniche idrotermali: un mondo a FeS?



I fumatori neri contribuirono a formare i primi mattoni bio-molecolari nella Terra primitiva



G. Wächtershäuser *Micr. Review* 52:452, **1988**

Vita era autotrofica ("auto-alimentante") Vita si basava sull'energia dei minerali

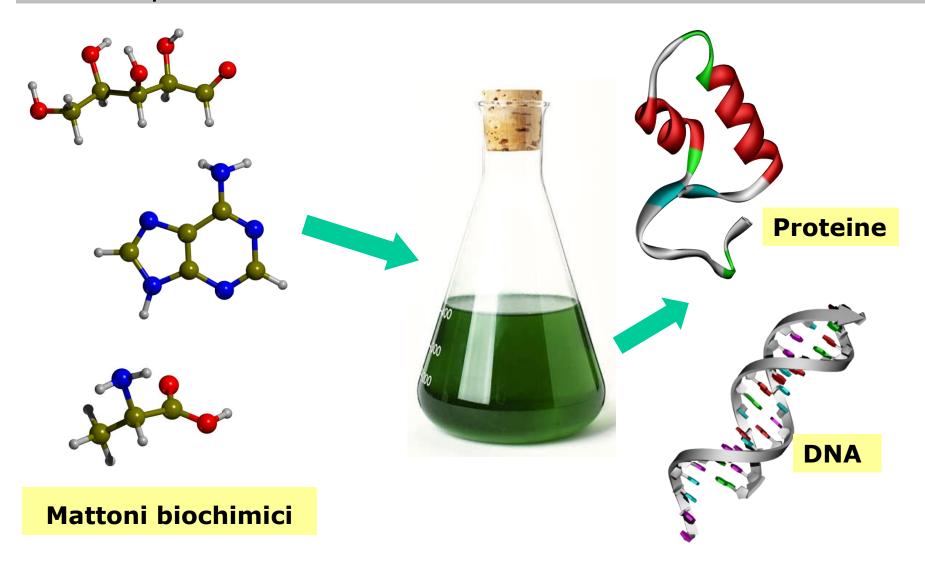
$$Fe^{(II)}S^{(-2)} + H_2^{(+1)}S^{(-2)} \rightarrow Fe^{(II)}S_2^{(-1)} + H_2^{(0)} + energy$$

 $energy + H_2 + CO_2 \rightarrow HCOOH$

 $20~\mu m$

M. Russell e **A. Hall** si basano sui solfuri $(Fe,Ni)_{1+x}S$ come membrane e su Fe_3S_4 e $FeNi_2S_4$ come catalizzatori (Fe-Ni-S si trova nella ferrodossina e nella CO deidrogenasi)

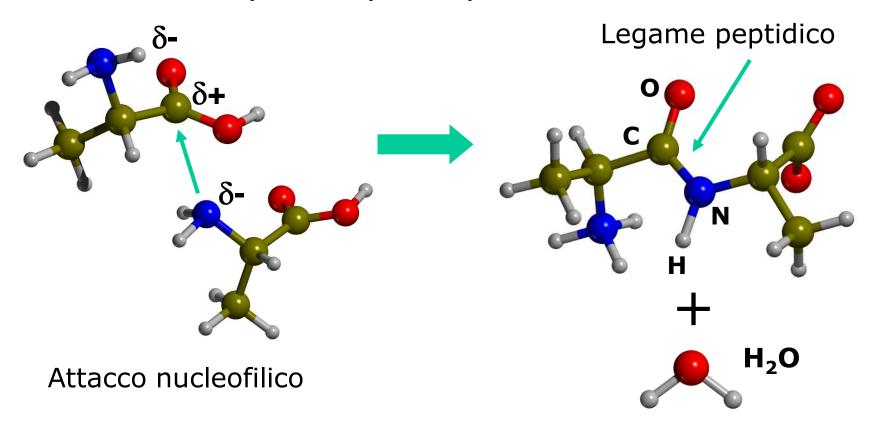
E' possibile creare le macromolecole vitali in vitro?



Fino ad ora nessuno è riuscito a farlo in modo efficiente

Dai mattoni monomerici → biopolimeri

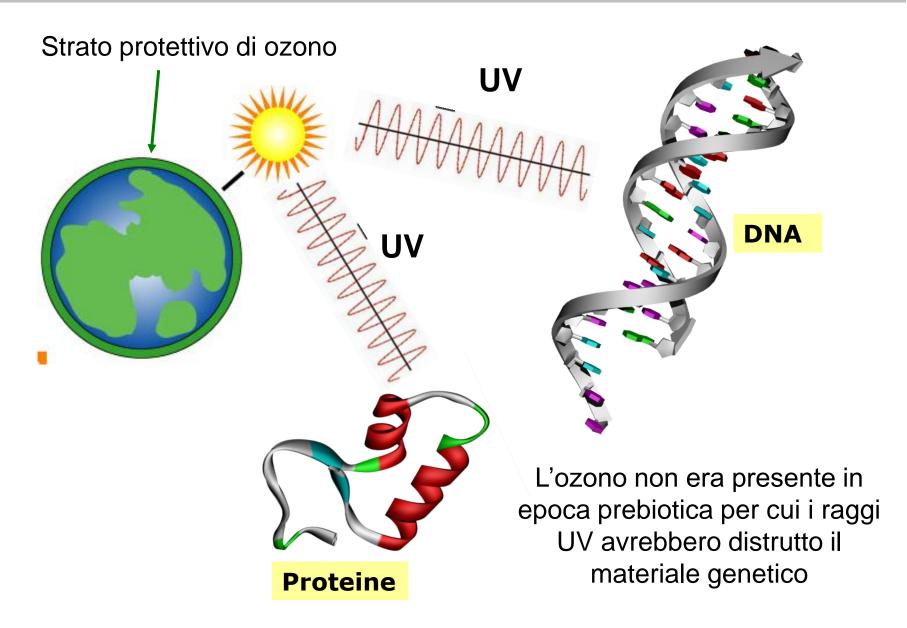
La formazione dei biopolimeri implica sempre una reazione di condensazione:



La reazione è quasi isoergonica in fase gas ed è sfavorita in acqua. La stessa cosa capita per gli altri biopolimeri

I passi chiave sono ancora da chiarire

Le macromolecole vitali sono delicate

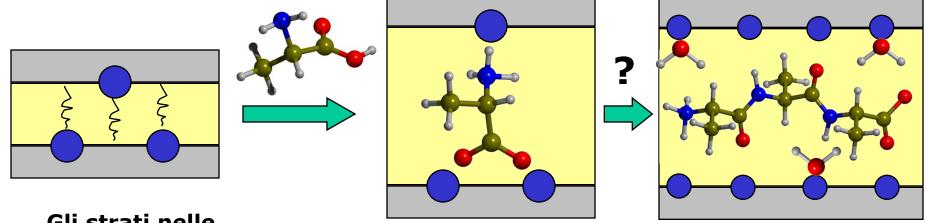


Il ruolo protettore/catalitico delle superfici dei minerali



Bernal, J. D. 1949. *The Physical Basis of Life*. Proc. Royal Soc. 62A: 537

Suggerì un possibile ruolo delle superfci interne delle argille come luogo in cui potesse avvenire la cattura, attivazione e condensazione dei biopolimeri



Gli strati nelle argille interagiscono debolmente

Una argilla può adsorbire i monomeri e concentrarli. Può anche attivare l'attacco nucleofilico tra i monomeri?

Minerali più rilevanti della crosta terrestre



Talco (SiO₂, Mg, OH)



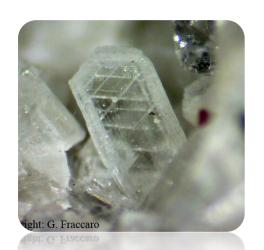
Ornoblenda (SiO₂, Na, Ca, Fe)



Muscovite (SiO₂, AI, K)



Olivina (SiO₂, Ca)



Sanidino (SiO₂, Al, K)

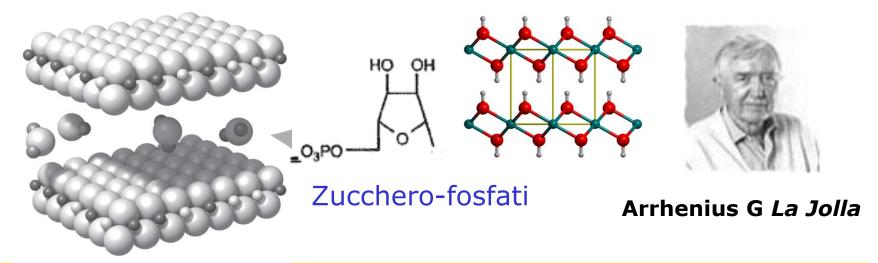


Anortite (SiO₂, Al, Ca)

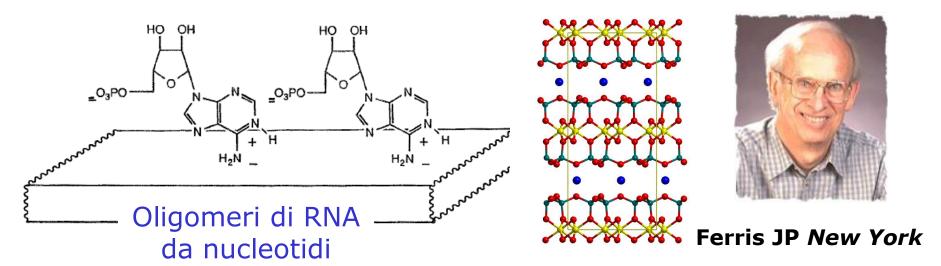
36

I minerali a strati

Idrotalcite Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O

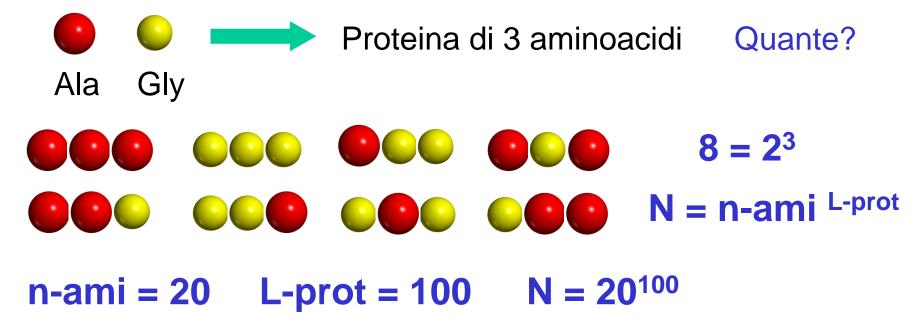


Montmorillonite $(Na,Ca)_0$, $3(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\cdot n(H_2O)$



Riusciamo a fare i biopolimeri della vita?

Solo un **piccolissimo** insieme di potenziali proteine è usato da una cellula per codificare le funzioni vitali



In un organismo vengono codificate circa **10**⁵ proteine e il numero di tutte le proteine esistenti è **10**¹³

A livello pre-biotico la selezione è stata immensa

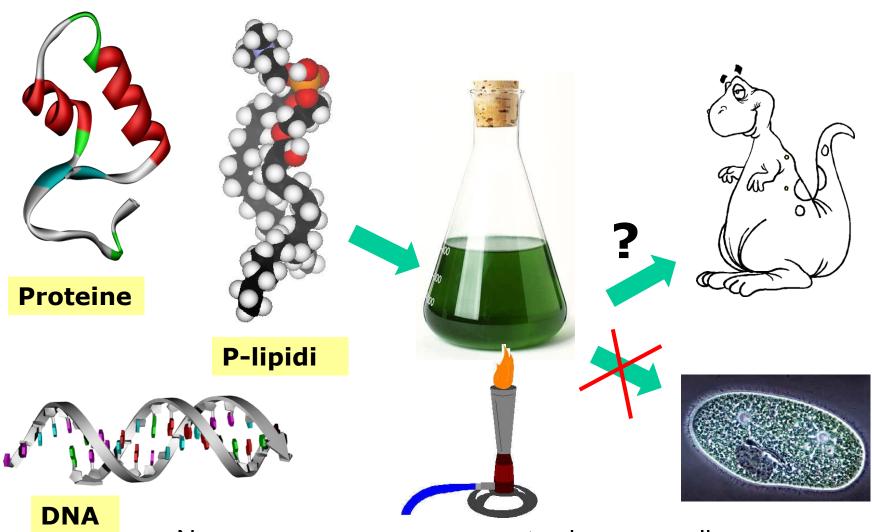
Quanto è grande 20100?



20¹⁰⁰/10¹³ corrisponde alla rapporto tra il numero di tutti i granelli di sabbia del Sahara e un singolo granello!

Per riprodurre le attuali proteine dobbiamo trovare un sistema che sia capace di selezionare chimicamente un singolo granello nell'intero deserto!

Possiamo creare la vita partendo dalle macromolecole?



Nessuno conosce come questo si possa realizzare Nemmeno per una singola cellula

Il gioco della vita

Vivente	Non vivente
Mosca	Radio
Albero	Auto
Mulo	Robot
Bambino	Cristallo
Fungo	Luna
Amoeba	Computer
Corallo	Carta

Domanda: Cosa discrimina il vivente dal non-vivente?

Quali sono le qualità presenti in tutti gli organismi viventi (colonna a sinistra) ma non nei non-viventi?

Un sistema è vivo se è capace di servirsi del flusso esterno di materia/energia per i suoi processi interni di auto-mantenimento e produzione dei suoi propri componenti

Sommario e prospettive

Il fatto di essere "polvere di stelle" ci farà apprezzare ancora di più le notti stellate





I cosmologi e i fisici teorici si sono spinti fino a 10⁻⁴³ s dal Big Bang per comprendere il cosmo

Riusciranno i chimici a spingersi (più modestamente) fino a 500 Ma dalla nascita della Terra per comprendere l'evoluzione chimica prebiotica?





Quanto dovremo aspettare per sintetizzare una cellula basata su un genoma minimale?

Esperimenti veri e "finti"

Esperimenti "reali"



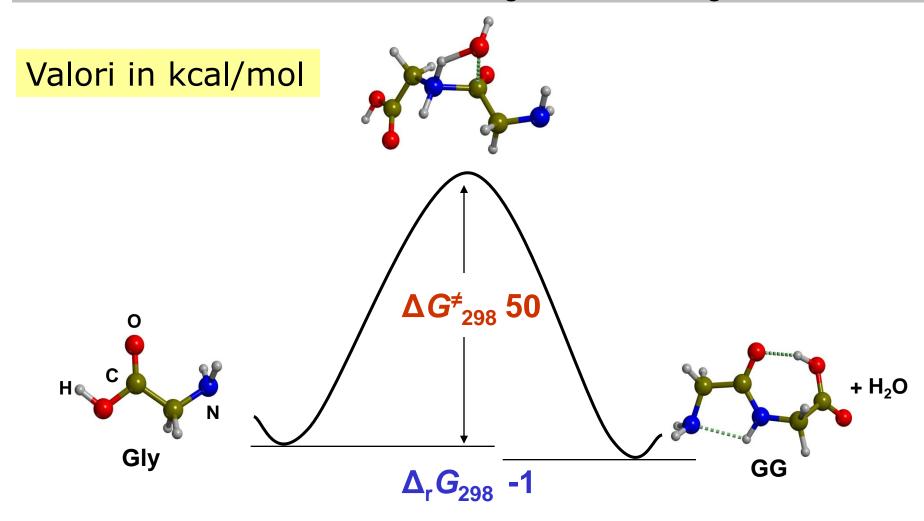
Esperimenti "virtuali"



 $H\Psi = E\Psi$

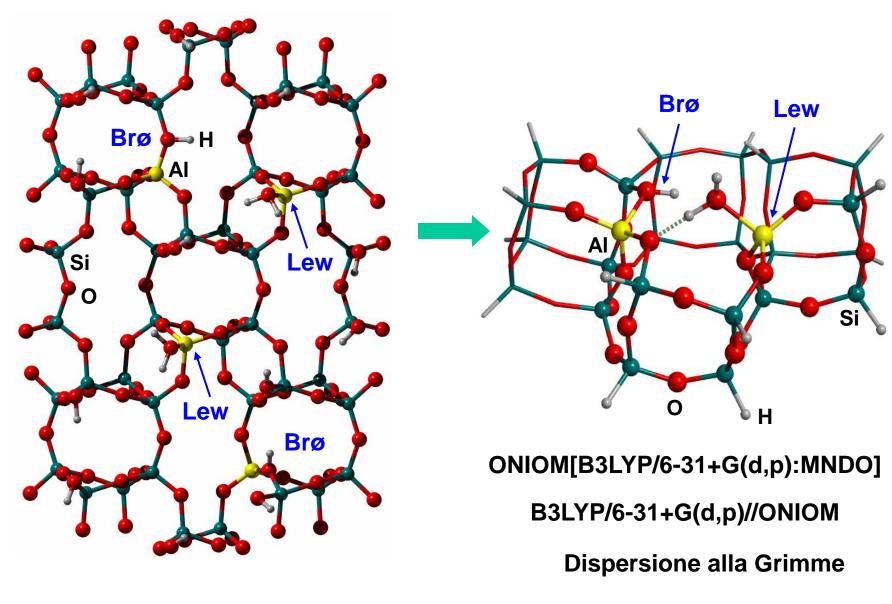
Il mondo molecolare viene simulato nel computer secondo le leggi della meccanica quantistica

La formazione della di-glicina in fase gas



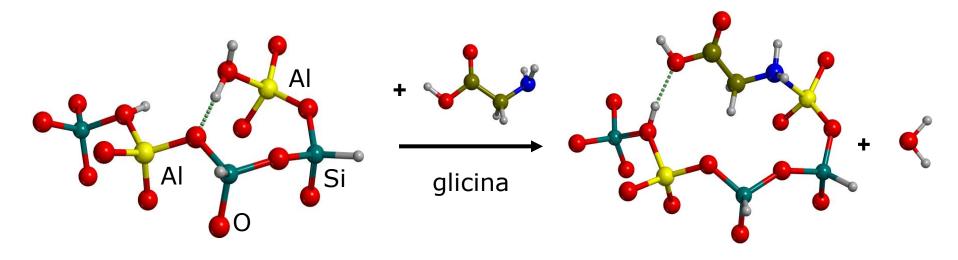
Può una superficie minerale accelerare la reazione e stabilizzare il prodotto?

Feldspati: la superficie della sanidina (K→H)



Spostamento dell'acqua coordinata

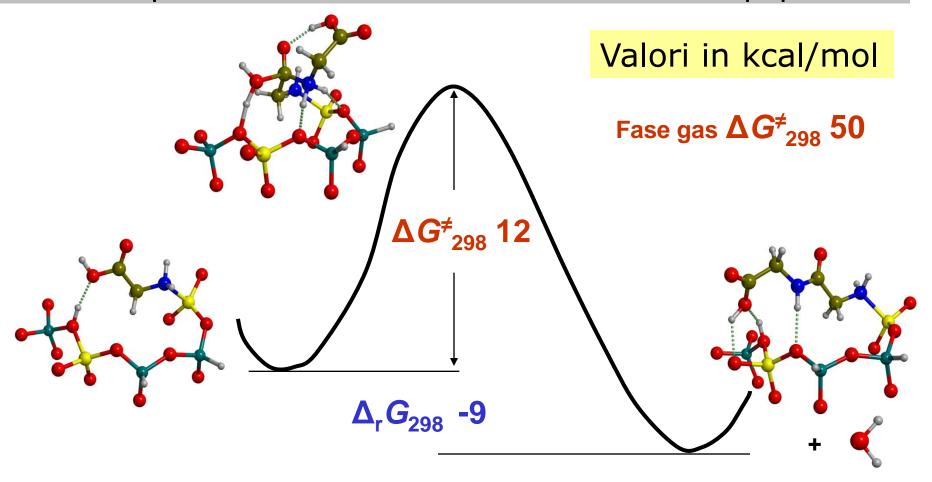
Valori in kcal/mol



La reazione di spostamento dell'acqua è molto favorita: $\Delta_r G_{298} = -9$. Questo assicura che la superficie di feldspato catturi e concentri la glicina del "brodo primordiale" molto diluito.

La glicina così agganciata alla superficie sarà anche attivata rispetto alla formazione del legame peptidico con un'altra molecola di glicina?

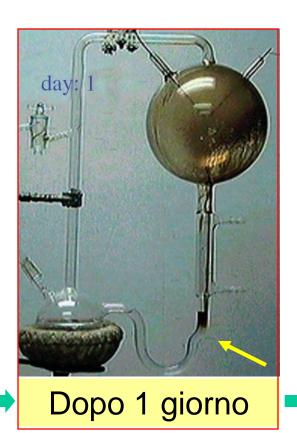
Il feldspato accelera la reazione e stabilizza il di-peptide



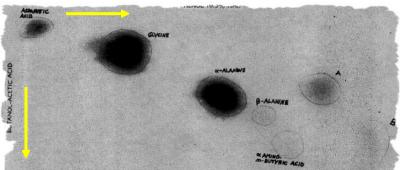
Il feldspato velocizza la reazione di 27 ordini di grandezza! La superficie stabilizza la diglicina e inibisce la reazione di idrolisi che ha una barriera cinetica di 21 kcal/mol.

Risultati dell'esperimento di Miller









Glicina, α -alanina, β -alanina, acido aspartico e acido α -amino-n-butirrico

