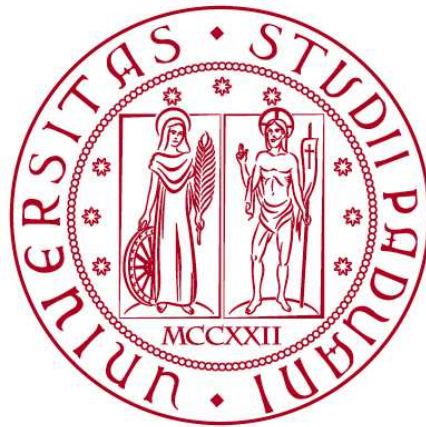


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI BIOLOGIA

Corso di Laurea in Scienze Naturali



ELABORATO DI LAUREA

**COMETE: ORIGINI DEL CN E
IMPLICAZIONI NELLA FORMAZIONE
DI MOLECOLE PREBIOTICHE**

Tutor: Prof.ssa Fiorangela La Forgia
Dipartimento di Fisica e Astronomia

Co-tutor: Dott.ssa Alessandra Mura
Dipartimento di Fisica e Astronomia

Laureando: Raoul Fratini

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

INDICE	PAGINA
CAPITOLO 1. Introduzione	3
1.1. Le comete e il mezzo interstellare	3
1.2. L'origine della vita	8
1.3. Struttura della tesi	10
CAPITOLO 2. Metodi di studio	13
CAPITOLO 3. Origini del CN nelle comete e nubi interstellari	15
CAPITOLO 4. Individuazione delle molecole prebiotiche	19
4.1. Ribosio	19
4.2. Adenina	20
4.3. Guanina	21
4.4. Citosina	23
4.5. Uracile	25
CAPITOLO 5. Contributo esterno nelle catene di reazione	29
5.1. Citosina	29
5.2. Uracile	31
CAPITOLO 6: Commenti e prospettive future	33
CONCLUSIONI	
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	35

Capitolo 1

Introduzione

Da secoli lo studio dell'astronomia ha interessato l'umanità per i più svariati fini, dallo studio del tempo e della posizione geografica all'origine degli astri e dell'universo stesso. Una delle domande che più ha attirato l'interesse della comunità scientifica contemporanea e che l'ha spinta a sollevare lo sguardo verso l'alto è: dove ha avuto origine la vita?

Migliaia di esperimenti sono stati svolti per cercare di svelare i misteri dietro i primi organismi viventi, alla ricerca di quali potessero essere le condizioni che hanno portato alla nascita del primo abitante della Terra. Ad oggi la comunità scientifica ritiene che alcuni composti fondamentali per lo sviluppo della vita sul nostro pianeta possano essere arrivati proprio dallo spazio, trasportati da corpi primordiali: le comete (Oró et al., 1995)¹.

Paragrafo 1.1: Le comete e il mezzo interstellare

Le comete sono piccoli corpi celesti composti prevalentemente da ghiacci, rocce e polveri. Sono dotate di quattro regioni fondamentali mostrate in Figura 1: il corpo centrale, chiamato nucleo; i gas che sfuggono ai ghiacci tramite sublimazione appena la cometa si avvicina al Sole: la chioma (o coma); una coda di polveri formata di piccole particelle e una coda di plasma formata dal gas ionizzato (Festou et al., 2004)². Per studiare la composizione chimica di una cometa si analizza tramite tecniche di spettroscopia la chioma della cometa stessa: il nucleo infatti è normalmente troppo piccolo per essere risolto dai telescopi terrestri, avendo mediamente un diametro compreso tra 1 e 50 km. Le molecole in esso contenute, dette molecole genitrici, sono quelle che sublimando all'interno del nucleo e poi sottoposte a reazioni di fotodissociazione vanno ad originare i numerosi composti (molecole figlie) presenti nella chioma, che invece può arrivare ad estendersi anche per 10000-100000 km, rendendola il bersaglio perfetto per i nostri telescopi dal momento in cui, entrando all'interno della Frost Line a circa 2,7 unità astronomiche (UA), la sublimazione dei ghiacci diventa dominante (Crifo et al., 1999)³.

La chioma a sua volta può essere suddivisa in tre regioni distinte: la chioma interna, la regione di produzione delle molecole figlie; la chioma visibile, la regione di espansione delle molecole prodotte; la chioma atomica, la regione di distruzione dovuta all'interazione col vento solare e alla ionizzazione. I processi chimici principali che interessano la chioma sono la fotolisi nella regione di chioma visibile e la fotoionizzazione nella regione di chioma atomica (Crifo et al., 1999)³.

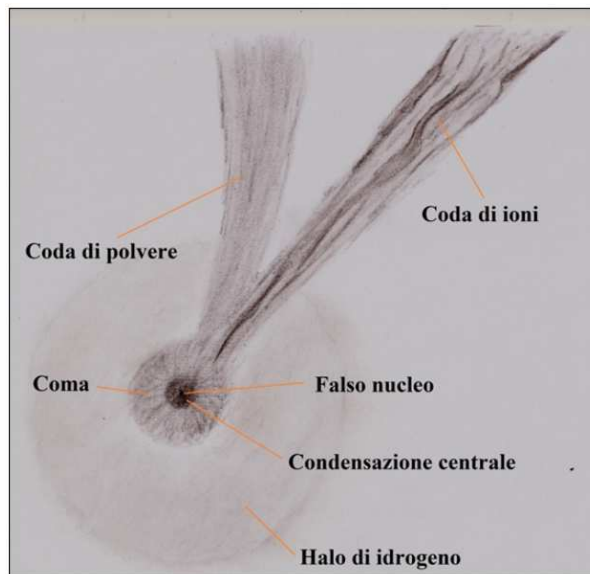


Figura 1: schema strutturale di una cometa (Disegno di A. Carbognani)⁴.

Le comete per la maggior parte del loro ciclo vitale sono oggetti inattivi: possono provenire perlopiù dalla Fascia di Kuiper e dalla Nube di Oort, regioni esterne del Sistema Solare poste tra 30 e 50 UA (Unità Astronomiche) ed oltre le 20000 UA rispettivamente, poste ben aldilà delle orbite dei pianeti e lontane dalla nostra stella. Hanno periodi di rivoluzione molto variabili che spaziano tra i 5-6 anni a decine di migliaia di anni e orbite ellittiche anche di spiccata eccentricità. Esistono anche casi di comete non appartenenti al Sistema Solare, che lo attraversano con orbite paraboliche o iperboliche per poi riprendere il loro viaggio silente nel mezzo interstellare (Oort e Whipple, 2013)⁵. Tipicamente le comete provenienti dalla Fascia di Kuiper hanno periodi brevi e inclinazioni basse rispetto al piano equatoriale solare, mentre quelle provenienti dalla Nube di Oort hanno periodi più lunghi e inclinazioni casuali, spesso molto alte. È solo quando una cometa si avvicina sufficientemente al Sole che la fotolisi e la fotoionizzazione, generate dall'energia contenuta nella

radiazione solare, possono apportare il loro contributo alla generazione della chioma e al rilascio dei volatili che possono essere rilevati con le strumentazioni.

Queste molecole figlie sono studiate da decenni mediante tecniche spettroscopiche: ogni atomo o molecola infatti, in base alle sue caratteristiche peculiari, interagisce con la luce in modo diverso presentando dei picchi di emissione a determinate lunghezze d'onda, unici e distinguibili da qualsiasi altra specie chimica. Grazie alla spettroscopia è stato dunque possibile analizzare le molecole che compongono la chioma delle comete, creando dei veri e propri cataloghi: C_2 , NH_2 , C_3 , CH , CN , Na , OH (Cambianica et al. 2021; Cremonese et al., 2007)^{6,7} e molte altre molecole sono ormai ampiamente osservate nelle comete di passaggio sulla quale i nostri telescopi hanno indirizzato le proprie lenti, ottenendo degli spettri come in Figura 2. Tra queste, le più rilevanti sono sicuramente CN , NH_2 , C_2 e C_3 i cui picchi di emissione sono così prominenti nella regione visibile dello spettro elettromagnetico da indicare un'elevata abbondanza di questi composti nella chioma (Cremonese et al., 2007)⁷.

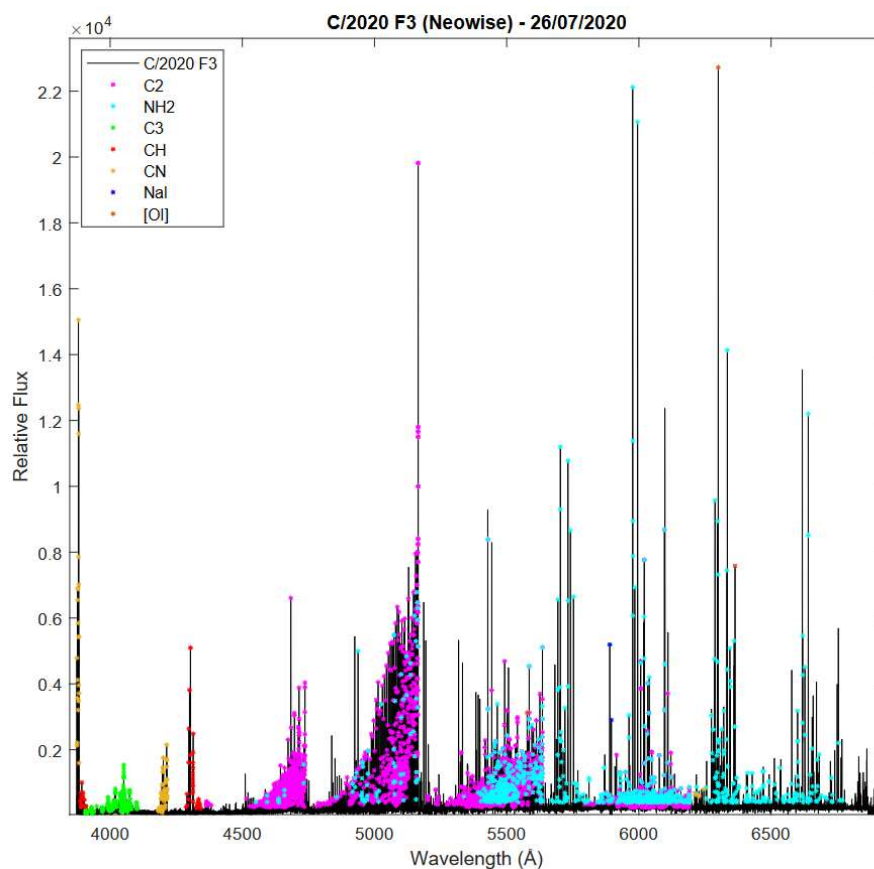


Figura 2: Spettro della cometa C/2020 F3, 26/07/2020. (Cambianica et al. 2021)⁶

Con la spettroscopia dunque ci è possibile catalogare e quantificare le molecole della chioma, ma risulta difficoltoso ottenere dati e analisi accurate del nucleo della cometa, avvolto dai gas e sostanze volatili. Ciò che possiamo fare è invece creare dei modelli basandoci proprio sulle molecole figlie che rileviamo, formulando delle ipotesi sulla natura delle molecole genitrici del nucleo. Tuttavia, ci sono ancora numerosi dubbi e margini di incertezza che possono essere sviscerati attraverso la ricerca.

La molecola di CN, chiamata comunemente in chimica “gruppo ciano”, è una delle emissioni più intense rilevate negli spettri ottici delle comete, rendendola per questo motivo una delle emissioni più studiate. Classicamente in letteratura è stata interpretata come molecola figlia dell’acido cianidrico (HCN) (Rodgers et al., 1998)⁸, tuttavia, alcuni studi già da tempo hanno individuato delle criticità in questa interpretazione, andando a proporre molecole genitrici alternative (Bockelee et al., 1985)⁹.

Inoltre, col passare degli anni la nostra comprensione del cosmo è migliorata e siamo riusciti a osservare sempre con maggior attenzione il mezzo interstellare. Il mezzo interstellare, la possibile fonte dei composti presenti nelle comete, è al giorno d’oggi sempre più monitorato e la sua composizione meglio conosciuta. In particolare, si riscontra la presenza in svariate nubi di una moltitudine di composti contenenti il gruppo ciano, tutti possibili progenitori della molecola CN. Vale dunque la pena indagare maggiormente su questa molecola, la cui origine è ancora avvolta da numerosi dubbi.

Si ritiene che le comete siano residui della nube da cui si originò il Sole e i planetesimi (corpi primitivi di massa sufficientemente grande da attirare altra massa per gravità), e sarebbero dunque in esse contenute ancora le specie chimiche presenti agli albori del Sistema Solare poiché rimaste praticamente inalterate dalla loro formazione (Oort e Whipple, 2013)⁵. Quindi, si potrebbe pensare che le molecole presenti nelle comete possano essere riconducibili alle stesse che vengono osservate oggi nelle nubi interstellari. È possibile che le comete possano aver influenzato la chimica della Terra primordiale? Per capirlo dobbiamo pensare all’evoluzione di una cometa nel tempo.

Una cometa normalmente trascorre la maggior parte del suo periodo orbitale lontano dal Sole, avvicinandosi ad esso per breve tempo e diventando per noi facilmente osservabile quando la sua orbita raggiunge la zona dei pianeti interni. Durante uno dei suoi passaggi la traiettoria può

essere deviata dall'effetto del campo gravitazionale di un pianeta, tipicamente Giove, e restare intrappolata nel sistema planetario. Quando avviene ciò, nel giro di poche migliaia di anni la cometa andrà incontro alla sua estinzione seguendo tre percorsi possibili: esaurimento dei volatili e inattivazione del nucleo, diventando simile ad un asteroide; continuo decadimento dell'orbita risultante in un impatto finale sul Sole; impatto diretto su un pianeta (Nesvorny et al., 2017)¹¹.

È dunque possibile che i composti chimici presenti in una cometa vadano a contaminare un pianeta sia tramite l'impatto della cometa stessa sulla superficie planetaria, sia per la cattura delle polveri e gas rilasciati dalla chioma lungo la sua scia in seguito al passaggio del pianeta grazie al suo campo gravitazionale. Si ritiene infatti che circa 3,8 miliardi di anni fa, a causa delle migrazioni di Giove e Saturno descritte dal Modello di Nizza (Morbidelli e Raymond, 2023)¹², un elevato numero di piccoli oggetti presenti nel Sistema Solare esterno vennero deviati e lanciati nelle regioni più interne, andando a creare un vero e proprio bombardamento sui pianeti interni in quello che viene definito "Late Heavy Bombardment" (LHB) (Bottke e Norman, 2017)¹³. A causa di questo evento tantissime comete e meteoriti hanno impattato su tutti i pianeti rocciosi, andando così a somministrare una gran quantità di materiale formato da svariati composti chimici di nature diverse e arricchendo i giovani pianeti e planetoidi in formazione. Si pensa per esempio che la grande quantità di acqua presente oggi sul nostro pianeta derivi almeno in parte proprio dagli impatti delle meteoriti, le quali presentano un rapporto isotopico D/H quasi identico a quello delle acque terrestri, indicando così una possibile correlazione (Canup e Richter, 2000)¹⁴.

È dunque ragionevole pensare che i composti chimici presenti nelle comete abbiano potuto giocare un ruolo fondamentale nello sviluppo dell'ambiente in cui si è originata la vita, rendendole così di grande interesse dal punto di vista astrobiologico. Tuttavia, allo scopo di identificare un reale collegamento, occorre anche verificare se queste specie chimiche giochino o meno un ruolo fondamentale nella formazione delle molecole che caratterizzano la vita sul nostro pianeta.

Paragrafo 1.2: L'origine della vita

Sono molte le specie chimiche che svolgono un ruolo primario e si potrebbe dire universale nella vita: acidi nucleici, proteine, lipidi e

carboidrati, così come tante altre classi di molecole, giocano ruoli essenziali e comuni per la riproduzione, lo sviluppo e il metabolismo di praticamente tutti gli organismi che ci è possibile osservare oggi. Occorre dunque stabilire quali composti potessero essere alla base dell'evoluzione, per esempio andando a verificare quali processi biochimici oggi siano comuni e condivisi da tutti gli organismi viventi sul nostro pianeta. Altro spunto approfondito in questo elaborato è l'indagine della molecola originaria che ha preceduto l'acido desossiribonucleico (DNA) come molecola trascrittrice dell'informazione genetica prima che questo venisse selezionato dall'evoluzione. È infatti inverosimile che il DNA stesso fosse alla base dei primi organismi, sia in quanto mai rilevato come prodotto di reazioni spontanee abiotiche, sia per la specificità e complessità degli enzimi richiesti per la sua trascrizione nelle cellule moderne (Forterre, 1995)¹⁵. Altre molecole universalmente condivise dagli organismi terrestri e di dubbia origine sono l'adenosina trifosfato (ATP) (Leweroff, 2021)¹⁶ universalmente utilizzata come fonte di energia e il coenzima A (CoA) (Martin, 2020)¹⁷, molecola fondamentale per la produzione di energia nel metabolismo cellulare.

Esistono varie teorie su quali possano essere state le prime molecole in grado di formare un sistema autoreplicante abbastanza complesso da essere definito "vita", ed oggi quella maggiormente condivisa dalla comunità scientifica ruota attorno alla molecola di Acido Ribonucleico (RNA) in quello che viene chiamato "RNA World" (Higgs e Lehman, 2015)¹⁸. La molecola di RNA infatti è stato dimostrato che possa venir prodotta anche in condizioni analoghe alle prime fasi di sviluppo della Terra, a patto di avere le componenti necessarie alla sua formazione (Rimmer et al., 2018)¹⁹. A rendere l'RNA un ottimo candidato come prima molecola ad essere coinvolta nella trasmissione di informazioni, oltre alla sua comprovata possibilità di formarsi anche senza un intervento biologico, è la sua capacità di fungere anche come enzima in particolari conformazioni (in questi casi assume il nome di ribozima, enzima a RNA o RNA catalitico), andando così a fornire un'ampia variabilità a livello di reazioni chimiche in cui può essere coinvolto (Cech, 1986)²⁰. Inoltre, è stato anche dimostrato che i ribozimi hanno la capacità di autoreplicarsi ciclicamente, caratteristica chiave per sostenere un possibile organismo primordiale (Lincoln, 2009)²¹.

Volendo considerare l'RNA come un interessante candidato, bisogna valutare le componenti di cui è composto, la loro eventuale disponibilità e le condizioni necessarie a garantire le reazioni che portano alla loro produzione.

L'RNA è un acido nucleico organizzato in una catena di variabile lunghezza, la quale grazie alla presenza del gruppo idrossile (OH) in posizione regolari tende naturalmente ad assumere una conformazione detta ad alfa elica. La struttura portante della catena è composta da molecole di ribosio, un monosaccaride pentoso di cui gli organismi viventi sfruttano solo l'enantiomero D. Ad ogni unità di ribosio si lega una base azotata, scelta casualmente tra una purina (adenina o guanina) o una pirimidina (citosina o uracile) (Conn e Draper, 1998)²², e un gruppo fosfato (PO_4^{3-}). I singoli dimeri, chiamati nucleotidi, formati da ribosio fosfato e base azotata vanno poi a legarsi per formare catene di svariate lunghezze in base alla funzione che l'RNA deve ricoprire: da alcune decine di nucleotidi nei casi di catene corte fino a diverse migliaia per le più lunghe e complesse (Hyeon et al., 2006)²³. In figura 3 è riportato uno schema strutturale delle principali componenti sia di RNA che DNA.

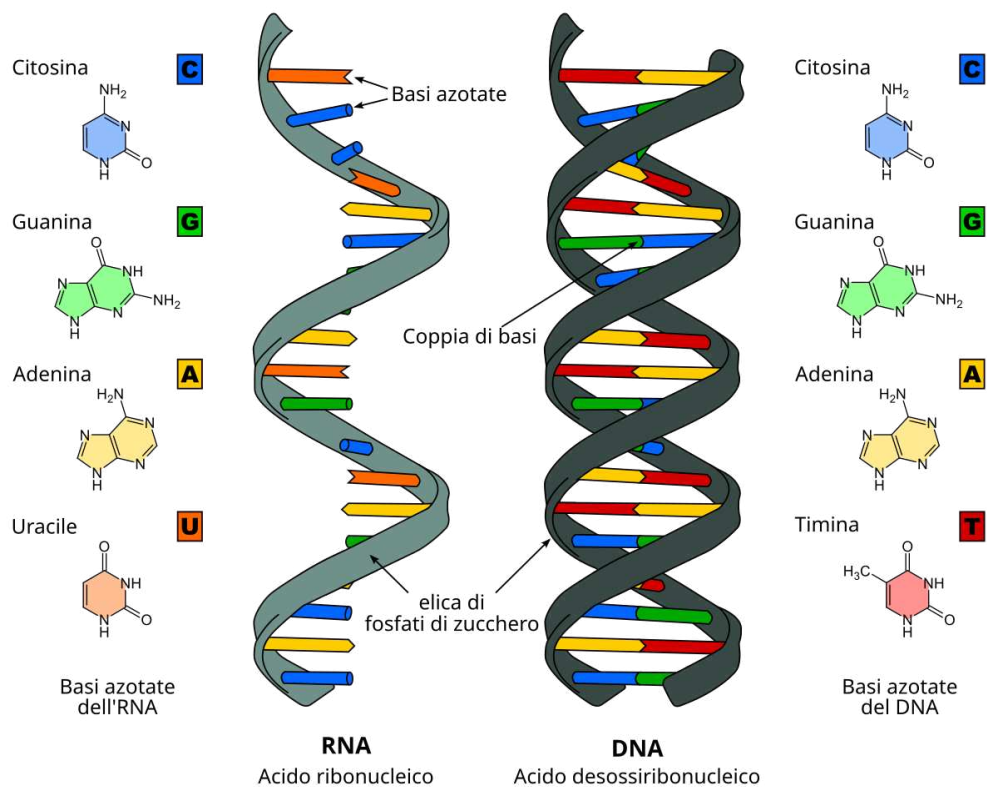


Figura 3: schema strutturale di RNA, DNA e basi azotate²⁴

Volendo studiare un possibile collegamento tra comete e vita terrestre nei termini della sua molecola di base l'RNA, è necessario inoltre delineare le condizioni ambientali della Terra primordiale, andandole a paragonare a quelle riscontrate sulle comete, e determinare se i composti presenti nelle comete possano aver influito nelle reazioni chimiche necessarie alla formazione di questa molecola fondamentale per la vita.

Attualmente le evidenze fossili più antiche a cui è possibile ricollegare l'antenato di tutti gli attuali organismi viventi (detto "Last Universal Common Ancestor", LUCA) risalgono con certezza almeno a 3,8 miliardi di anni fa circa (Betts et al., 2018)²⁵ nell'era geologica denominata Eoarcheano (da 4 a 3,6 miliardi di anni fa), periodo che coinciderebbe anche con la fine del Late Heavy Bombardment. In queste fasi primitive della terra, il Sole aveva una luminosità molto inferiore a quella attuale, di circa il 25/30% (Güdel, 2007)²⁶, irradiando dunque meno luce (e conseguentemente meno energia) sui pianeti ancora in formazione (o appena nati). Nonostante la ridotta luminosità del Sole, la superficie terrestre era battuta da radiazioni UV a causa dell'assenza di ossigeno nell'atmosfera, che dunque era sprovvista dello strato di ozono necessario a schermare la radiazione di corta lunghezza d'onda ($\lambda < 200$ nm) (Trainer, 2013)²⁷. Le temperature erano più alte, mediamente circa 70°C, a causa della maggiore concentrazione di CO₂ e il conseguente maggiore effetto serra, e i fluidi erano ricchi di ioni metallici (principalmente ferro) in quanto doveva ancora venire prodotto l'ossigeno necessario a ossidare completamente la superficie (Sleep, 2010)²⁸. Il vulcanismo era particolarmente intenso, contribuendo dunque al riciclo dei gas atmosferici, dei minerali affioranti in superficie e al rimescolamento di composti e molecole (Miyazaki e Korenaga, 2022)²⁹. In questo ambiente così eterogeneo ed energetico, abbiamo la certezza che la vita sia affiorata sul nostro pianeta.

Paragrafo 1.3: Struttura della tesi

Il presente studio si pone come obiettivo quello di analizzare i composti chimici che sono stati rilevati e misurati all'interno della chioma delle comete, in particolare il radicale CN, e indagare la sua possibile origine ricercando nella chimica del cosmo quali composti possano essere coinvolti nella sua produzione per fotolisi. Successivamente ci si chiede se i composti così individuati possano aver giocato un ruolo nello sviluppo della vita primigenia sul pianeta Terra, andando a considerare le

componenti alla base di molecole comuni a tutti gli organismi viventi attuali e le catene di reazione che potrebbero portare alla loro formazione in un ambiente prebiotico. Per fare ciò la presente tesi è strutturata come segue: nel secondo capitolo si è andati ad illustrare il lavoro svolto fase per fase; nel terzo capitolo vengono presentate le molecole individuate nelle nubi interstellari che potrebbero dare un contributo all'origine del CN sulle comete; nel quarto capitolo si è indagata la possibilità che i gruppi chimici costituenti l'RNA potessero formarsi spontaneamente o meno sul pianeta Terra nell'era dell'Eoarcheano; nel quinto capitolo si è andati a valutare se i composti la cui origine non fosse spontanea individuati nel capitolo precedente possano derivare da catene di reazione in cui i composti chimici presenti nelle comete giocano un ruolo centrale; nel sesto capitolo vengono prospettati degli sviluppi futuri e nelle conclusioni si sono riassunti i principali punti di interesse emersi dallo studio.

Capitolo 2

Metodi di studio

La presente tesi si è basata sulla ricerca incrociata da più fonti presenti all'interno della letteratura degli ultimi decenni di informazioni legate alla chimica del cosmo e della terra primordiale e all'origine dell'RNA come molecola di trasmissione per l'informazione genetica.

Per prima cosa nel Capitolo 3 si è investigata l'origine del CN rilevato negli spettri di emissione delle comete: il CN infatti è una delle principali molecole individuate nelle chiome in questi oggetti, e la sua origine incerta può essere legata a una moltitudine di composti. Per selezionare dei possibili candidati come molecole genitrici del CN si è andati a consultare cataloghi relativi a nebulose planetarie e nubi interstellari in quanto materiale da cui in ultima analisi si è formata la nube protosolare, e quindi le comete in essa contenute, che non sono state da allora chimicamente alterate. Le molecole contenenti il gruppo ciano così individuate sono state tenute poi in considerazione nel Capitolo 5 del presente studio per andare a valutare il loro possibile contributo alle catene di reazione prese in esame successivamente.

Dopo aver discusso le possibili origini del CN nelle comete ci si è concentrati nel Capitolo 4 sulla ricerca di molecole comuni a tutti gli organismi che potessero dunque rappresentare un retaggio risalente all'antenato comune di tutti gli attuali viventi e possibilmente anche ai primi organismi apparsi. Le molecole individuate sono state molteplici, e per questioni legate ai tempi investiti in questa ricerca si è selezionato soltanto l'RNA con le sue componenti fondamentali affidandosi alle teorie dell'"RNA World" ormai ampiamente condivise dalla comunità scientifica^{18,30-34} esposte nel Capitolo 1, concentrandosi dunque su cinque composti chimici principali (ribosio, adenina, guanina, citosina e uracile). Di questi poi si è studiato qualora fosse possibile o meno la loro origine spontanea nelle condizioni ambientali in cui la Terra si trovava nell'Eoarcheano, e concentrandosi su quelli le cui catene di reazione presentavano punti critici, tali da renderne la produzione inverosimile senza contributi

esterni, riassumendo nel Capitolo 4 le considerazioni molecola per molecola.

Individuati i composti che presentano maggiore criticità si è proceduto nel Capitolo 5 a studiare in dettaglio possibili catene di reazione confrontando le molecole necessarie alla produzione e conservazione dei composti stessi con i cataloghi di specie chimiche rilevate nel mezzo interstellare presentati nel Capitolo 3, ricercando eventuali corrispondenze a dimostrazione del contributo delle comete come vettori dei reagenti necessari e somministratori di energia.

Concludendo, si è cercato di immaginare una condizione logicamente plausibile che permettesse alle molecole candidate di formarsi sulla superficie terrestre e conservarsi abbastanza a lungo da poter essere poi impiegate nella formazione di RNA nei primi organismi viventi, ipotizzando un nuovo modello di origine della vita.

Capitolo 3

Origine del CN nelle comete e nubi interstellari

Al fine di ipotizzare le molecole che potrebbero essere all'origine delle emissioni di CN rilevate nella chioma delle comete, si è andati a ricercare un catalogo dei composti contenenti il gruppo ciano (CN) rilevati all'interno di nubi interstellari. Questo perché, come già accennato nel Paragrafo 1.1, le comete sono residui di materiale risalente alla formazione di un sistema planetario partendo dal collasso di una nebulosa planetaria (Oort e Whipple, 2013)⁵

In particolare si è fatto riferimento al catalogo stilato da Ian W. M. Smith (2006)¹⁰ di cui si riportano di seguito i composti cianati individuati, riportati tramite nomenclatura comune e/o formula molecolare:

- acido cianidrico (HCN)
- cianato (OCN)
- metalli cianati: (met-CN)
 - cianuro di magnesio (MgCN)
 - cianuro di sodio (NaCN)
 - cianuro di silicio (SiCN)
 - cianuro di alluminio (AlCN)
- cianometilene (HCCN)
- cianometile (H₂CCN)
- cianopoliini: (HC_{2n}CN)
 - cianoacetilene (HC₂CN)
 - cianobutadiene (HC₄CN)
 - HC₆CN
 - HC₈CN
 - HC₁₀CN
- acetonitrile (CH₃CN)
- acrilonitrile (CH₂CHCN)
- cianuro di etile (C₂H₅CN)

Si sono ritenuti di particolare rilevanza i cianopoliini, i quali oltre alle emissioni di CN potrebbero essere legati alle emissioni di C₂ anch'esse di particolare prominenza nelle chiome cometarie.

Il primo cianopoliino in particolare, il cianoacetilene, è stato individuato come possibile molecola genitrice del CN al posto dell'acido cianidrico da Bockelèe-Morvan e Crovisier (1985)⁹. Per determinare quali molecole possano generare le emissioni di CN nella chioma cometaria, gli autori sono andati a studiare le velocità di eiezione per fotodissociazione di CN da parte di alcuni composti, tra cui acido cianidrico e cianoacetilene, e successivamente a confrontare la distribuzione che le molecole di CN avevano assunto intorno al composto con la distribuzione osservata nella chioma intorno al nucleo. Gli autori osservano subito delle incongruenze tra la distribuzione derivata dall'HCN e quella osservata nelle chiome delle comete prese a campione, opinione che viene rafforzata dal fallimento di rilevare HCN nella cometa 1983VII in un altro studio effettuato sempre da Bockelèe-Morvan e colleghi (1984)³⁵. Delle molecole che studiano l'unica a presentare una distribuzione incoraggiante del CN è proprio il cianoacetilene, per quanto quello da solo non basti a spiegare con esattezza la distribuzione reale osservata nelle comete.

Oltre a richiedere ulteriori studi e indagini, bisogna anche tenere in considerazione la ben più probabile possibilità che non sia un singolo composto a generare CN nella chioma delle comete. La distribuzione che osserviamo è il risultato di tutti i contributi dei singoli composti che possono essere contenuti nel nucleo, e se osserviamo il catalogo sopra riportato le possibilità sono molteplici.

Alcuni di questi composti inoltre sono già stati rilevati sia in comete che in ghiacci presenti in nubi o intorno a pianeti gassosi, come nell'atmosfera di Titano (Hudson & Moore, 2004)³⁶ riportati in Tabella 1. Nel loro articolo Hudson e Moore rilevano in particolare la presenza di acetonitrile in questi corpi e ne discutono la chimica, mostrando come in ambiente acquoso questo composto tenda a scomporsi in altre molecole e ioni quali cianato, isonitrile e chetenimine. Considerando che l'acqua è comunque il principale componente dei ghiacci cometari, la possibile eterogeneità chimica dei nuclei non fa che aumentare i possibili candidati come molecole genitrici del CN.

In un altro studio Hänni e colleghi (2020)³⁷ analizzano i dati raccolti nella missione Rosetta condotta dall'ESA sulla cometa 67P, notando nuovamente delle incongruità con la distribuzione del CN ipotizzando l'acido cianidrico come unica molecola genitrice: rilevano tracce di altri composti quali cianogeno (C_2N_2), cianoacetilene e acetonitrile. Nonostante

tutti i contributi considerati, la quantità di CN rilevata supera comunque qualsiasi stima elaborata precedentemente dagli autori.

Nonostante gli studi sull'argomento non siano conclusi e ci sia ancora notevole margine di indagine, molecole quali acido cianidrico, cianoacetilene, cianato e acetonitrile essendo già state rilevate all'interno di chiome cometarie possono certamente essere prese in considerazione come molecole genitrici del CN. Dati gli studi di Hänni e colleghi è anche ragionevole pensare che altre molecole ancora da rilevare possano essere presenti in piccole quantità in questi corpi, e per questo motivo anche altri composti cianati individuati in nubi o altre regioni potrebbero svolgere un certo contributo.

Table 1. Nitrile molecules investigated

Molecule	Structure	Observed on Titan?	Seen in cometary comae?	Known interstellar molecule?
CH ₃ CN acetonitrile (methyl cyanide)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Yes	Yes	Yes
(CH ₃) ₂ CH ₂ CN propionitrile (ethyl cyanide)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	No	No	Yes
(CH ₃) ₂ CHCN isobutyronitrile (isopropyl cyanide)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	No	No	No
(CH ₃) ₃ CCN trimethylacetoneitrile (<i>tert</i> -butyl cyanide)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	No	No	No
CH ₂ CHCN acrylonitrile (vinyl cyanide)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CN} \end{array}$	No	No	Yes
HCCCN cyanoacetylene	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$	Yes	Yes	Yes
C ₂ N ₂ cyanogen	NC—CN	Yes	No	No

Tabella 1: composti rilevati da Hudson e Moore (2004)³⁶ in varie regioni

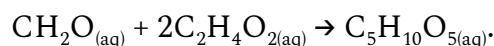
Capitolo 4

Individuazione delle molecole prebiotiche

Come accennato nei Capitoli 1 e 2, oggi giorno la comunità scientifica è sempre più concorde nel considerare l'RNA la prima molecola selezionata per la trasmissione dell'informazione genetica. Per questo motivo, si è andati ad analizzare la possibile reperibilità delle sue varie componenti sulla superficie terrestre.

Paragrafo 4.1: Ribosio

Il Ribosio ($C_5H_{10}O_5$) è la colonna portante dell'RNA, componendo lo scheletro carbonioso a cui le basi azotate e i gruppi OH si legano per formare l'alpha elica. È un monosaccaride pentoso, la cui formazione è comunemente legata alla reazione tra formaldeide (CH_2O) e glicolaldeide ($C_2H_4O_2$) in presenza di un catalizzatore come mostrato da Paschek e colleghi (2022)³⁸ nella reazione:



In ambiente acquoso, questa reazione può essere mediata da svariati catalizzatori quali $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, KOH e K_2CO_3 , che vanno ad influenzare molto la velocità di reazione e la quantità di prodotti. In particolare, gli autori riportano che il carbonato di calcio ($CaCO_3$) mostra una produzione di ribosio piuttosto bassa (4.5×10^{-2} mol/L), ma allo stesso tempo evidenzia una migliore stabilizzazione del prodotto finale³⁸. È stato inoltre evidenziato da Ricardo e colleghi (2004)³⁹ come svariati minerali borati possano stabilizzare e fissare il ribosio in una forma duratura nel tempo, lasciandolo dunque a disposizione per lunghi periodi. Sulla Terra e potenzialmente su altri planetesimi, Furukawa e colleghi (2019)⁴⁰ riportano che le condriti carbonacee (tra le più antiche meteoriti rocciose caratterizzate dalla presenza di materiale carbonaceo con piccole condrule al loro interno) potrebbero aver giocato un ruolo fondamentale nella sintesi e conservazione del ribosio, dato il numero presumibilmente alto di impatti di queste meteoriti avvenuti nel LHB di cui al Capitolo 1. Come

mostrato nell'articolo di Paschek e colleghi (2022)³⁸ le stime sulla possibile abbondanza di ribosio sul nostro pianeta prodotto in situ sono promettenti, mentre Furukawa e colleghi (2019)⁴⁰ evidenziano anche che nella meteorite di Murchison ed altre sono state rinvenuti in tracce ribosio (nell'ordine delle 4,5 ppm) e altri zuccheri il cui rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ (rapporto tra isotopi di carbonio 13 e carbonio 14 presenti nei composti, utilizzato comunemente nelle datazioni a causa dell'emivita molto stabile del carbonio 14 pari a 8267 anni) era ben distinto da quello degli stessi zuccheri rinvenuti nel suolo circostante (+38‰ per il meteorite contro -46‰ per il suolo), evidenziando così anche la possibilità che questo zucchero possa prima originarsi altrove nello spazio con successivo arrivo sul pianeta attraverso gli impatti delle meteoriti.

In base agli studi riportati si è ritenuto che la sua presenza sulla superficie terrestre fosse verosimile anche senza l'intervento di impatti cometari.

Paragrafo 4.2: Adenina

L'adenina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$) è una delle quattro basi azotate che concorrono nella struttura dell'RNA, così come del DNA. Appartiene alla classe delle purine, ed oltre a svolgere il suo ruolo negli acidi nucleici è anche il principale vettore energetico degli attuali organismi viventi nella sua forma fosforilata (ATP e precursori).

La sua formazione consiste in una catena di reazione con molti intermedi basata sulla polimerizzazione reiterata di HCN o HNC e mostrata in figura 4, studiata da Roy e colleghi (2007)⁴¹. Per quanto in una soluzione molto concentrata di HCN l'energia di attivazione complessiva richiesta per raggiungere la formazione di adenina sia elevata (circa 93,8 kcal/mol, con un ΔG_b di 53,7 kcal/mol), gli autori riportano che la presenza di acqua nella soluzione presenta due effetti favorevoli di notevole importanza: abbassamento dell'energia di attivazione e stabilizzazione tanto dei reagenti quanto dei prodotti. La configurazione individuata da Roy e colleghi (2007)⁴¹ come maggiormente favorevole prevede un rapporto di $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}$ di 2:1, ottenendo circa 37,6 kcal/mol di energia richiesta e stabilizzando duraturamente i prodotti. Inoltre, maggiore concentrazione di acqua permette la formazione di un guscio di solvatazione con effetti positivi sul trasferimento di energia richiesta sotto forma di calore o scariche elettriche. Anche la presenza di NH_3 è stata osservata come

positiva per stabilizzare i parametri di pH e mantenere costante la velocità di reazione.

Quindi, risulta verosimile che in condizioni terrestri primitive l'adenina potesse formarsi per tempi scala sufficientemente lunghi e venir stabilizzata per restare disponibile. Per quanto riguarda la possibilità di contaminazione esterna, Jung e colleghi (2013)⁴² sostengono che le condizioni richieste per la polimerizzazione dell'HCN sembrano rendere inverosimile che l'adenina possa formarsi nel mezzo interstellare e venir poi catturata da pianeti e planetesimi. Tuttavia una possibilità attualmente ancora scarsamente indagata è che l'adenina possa essere comparsa prima in forma modificata presentando svariati gruppi funzionali diversi per poi venir selezionata nella sua forma pura successivamente (Levy e Miller, 1999)³⁰, teoria sostenuta dalla diffusa presenza di adenine modificate in svariati processi cellulari.

In ogni caso, la polimerizzazione di HCN in condizioni verosimili alla superficie terrestre primitiva mostra risultati incoraggianti a sostegno della produzione di adenina in situ, perciò è altrettanto verosimile che le comete possano non aver giocato un ruolo determinante. Si fa presente che il possibile sito di impatto di una cometa presenterebbe in ogni caso tutti i composti necessari a sostenere la produzione di adenina.

Paragrafo 4.3: Guanina

La guanina ($C_5H_5N_5O$) è una delle quattro basi azotate che concorrono nella struttura dell'RNA, così come del DNA. Appartiene alla classe delle purine, ed oltre a svolgere il suo ruolo negli acidi nucleici è anche alla base di un vettore energetico alternativo all'ATP (GTP, guanosintrifosfato).

Similmente all'adenina, la sua formazione consiste in una polimerizzazione dell'acido cianidrico seguendo la medesima catena di reazione (vedi Figura 4) fino alla formazione di diammino malonitrile (DAMN) per poi differenziarsi negli ultimi step di reazione a causa dell'effetto dei raggi UV come riportato da Orlando e colleghi (2010)⁴³, rendendo verosimile la produzione di entrambe le purine nel medesimo ambiente.

Un altro possibile percorso che porta in ogni caso alla formazione di guanina, adenina e diammino purina evidenziato da Levy e Miller è rappresentato dalla polimerizzazione di cianuro di ammonio (NH_4CN), il quale richiede basse temperature e presenza di luce (Levy et al., 1999)⁴⁴.

Come mostrato da Levy e colleghi (1999)⁴⁴, una soluzione congelata di NH_4CN esposta a radiazione UV presenta un'efficiente produzione sia di adenina che di guanina in tempi scala relativamente lunghi: un campione lasciato a temperatura di -30°C per 2 mesi presentava una concentrazione di $5.0 \times 10^{-4}\%$ e $1.4 \times 10^{-5}\%$ sul volume delle due purine rispettivamente, circa 150 volte inferiore rispetto al campione lasciato a temperatura per 25 anni, mostrando così che la reazione è continuativa nel tempo in modo costante. Secondo gli autori il cianuro di ammonio è un composto che si può formare facilmente dalla presenza in soluzione di cianuro di sodio (NaCN) e cloruro d'ammonio (NH_4Cl): mentre NaCN è stato rilevato nel mezzo interstellare (come visto nel Capitolo 3), facendo presupporre una sua origine primordiale, Clementi e Gayles (1967)⁴⁵ evidenziano che il cloruro d'ammonio si forma facilmente in depositi salini.

Un'altra possibile fonte di guanina è rappresentata dalle meteoriti: a gennaio 2024 nel meteorite di Murchison infatti sono state rinvenute una moltitudine di purine dal team di Koga e colleghi⁴⁶, sia basi canoniche che non, in diverse quantità. Tra queste, la guanina aveva l'abbondanza maggiore raggiungendo i 649 ± 103 ng/g, mentre adenina, xantina e ipoxantina erano comunque presenti sebbene in minor quantità.

In ogni caso, la polimerizzazione di HCN o NH_4CN in condizioni verosimili alla superficie terrestre primitiva mostra risultati incoraggianti a sostegno della produzione di guanina in situ, perciò è altrettanto verosimile che le comete possano non aver giocato un ruolo determinante. Si fa presente che il possibile sito di impatto di una cometa su un deposito salino presenterebbe in ogni caso tutti i composti necessari a sostenere la produzione di guanina, e che le purine in generale potrebbero essere giunte sul nostro pianeta anche attraverso meteoriti o impatti di altri corpi esterni.

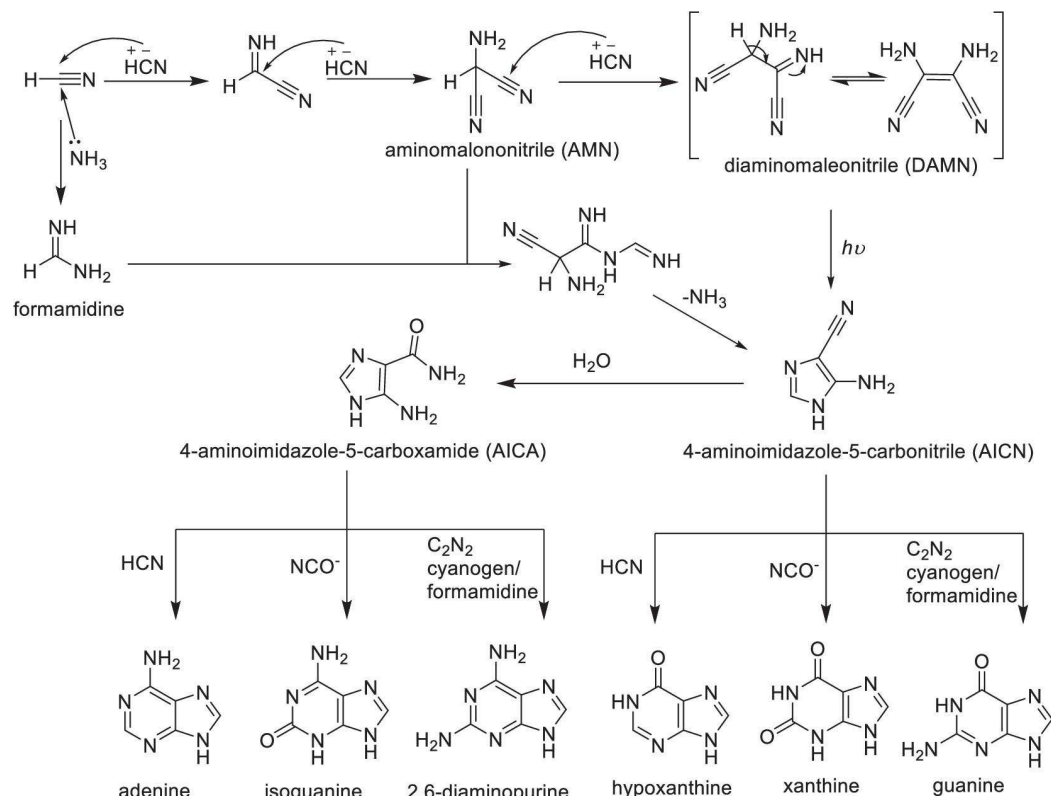


Figura 4: schema riassuntivo della sintesi di purine (Yadav et al., 2020)⁴⁷

Paragrafo 4.4: Citosina

La citosina (C₄H₅N₃O) è una delle quattro basi azotate che concorrono nella struttura dell'RNA, così come del DNA, appartenente alla classe delle pirimidine.

La prima cosa da sottolineare, come citato da Shapiro⁴⁸ già nel 1999, è la totale assenza di citosina rilevata all'interno di meteoriti così come i continui fallimenti dei tentativi di produrla attraverso esperimenti coinvolgenti scariche elettriche in vari substrati ipotizzabili della Terra primitiva. L'autore dunque va ad indagare la sintesi di citosina sfruttando l'idrolisi di composti azotati a corte catene di carbonio, individuando due possibili reazioni che nelle giuste circostanze possono portare alla formazione di citosina: la prima prevede la reazione (riportata in Figura 5) tra cianoacetilene (HC₃N) e cianato (OCN⁻) in diverse condizioni di pH maggiori o uguali a 11 e temperatura di circa 25°C. In una reazione tipica tra una soluzione contenente cianoacetilene 0,025 M e cianato 0,05 M la resa complessiva di citosina una volta raggiunto l'equilibrio era circa il 6%. La seconda reazione (riportata in figura 6) invece prevede la molecola di cianoacetaldeide (CHOCH₂CN) in basse concentrazioni (0,001 M) immersa in una soluzione di urea ad alta concentrazione e alta temperatura (100°C),

raggiungendo un picco massimo di 53% di resa in citosina in una soluzione sovrasatura di urea.

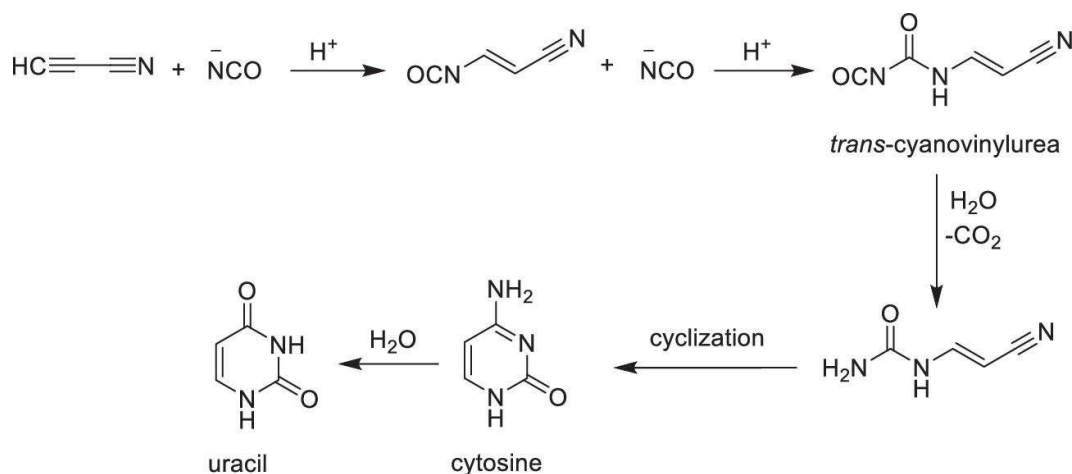


Figura 5: Produzione di citosina utilizzando cianoacetilene come reagente di partenza (Yadav et al., 2020)⁴⁷.

Per quanto promettenti a prima vista, Shapiro evidenzia immediatamente svariate criticità: per la seconda reazione l'unico ambiente che avrebbe potuto offrire una concentrazione tale di urea (almeno 5 M) da garantire un'efficiente produzione di citosina sarebbero stati dei depositi evaporitici di laghi superficiali contenenti significative quantità di composti azotati, ambienti dunque di difficile formazione. Inoltre, altre due criticità considerevoli sono la reattività dell'urea, la quale viene facilmente coinvolta in reazione con altri composti, e l'emivita di appena 120 ore della citosina prodotta se mantenuta nelle condizioni sopracitate. Per creare le condizioni favorevoli alla reazione avrebbe dovuto esistere un lago con una bassa concentrazione di sali, una discreta quantità di cianato disponibile e un'alta concentrazione di urea che sarebbe dovuto andare incontro a una rapida evaporazione (pochi anni) a temperature inferiori a 60°C per evitare la deaminazione dell'urea stessa, rendendolo uno scenario davvero poco plausibile.

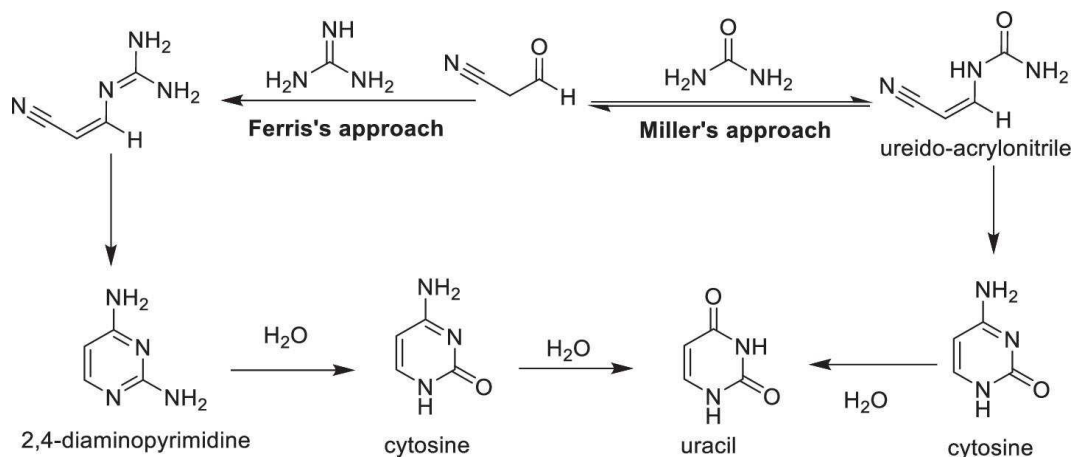


Figura 6: Produzione di citosina utilizzando cianoacetaldeide come reagente di partenza (Yadav et al., 2020)⁴⁷.

Shapiro reputa per questo più verosimile la reazione tra cianoacetilene e cianato (Figura 5), nonostante anche per questa sollevi dei punti critici di notevole rilevanza: oltre non essere in grado di determinare la disponibilità di cianato in condizioni prebiotiche, il cianoacetilene tende a reagire con molti altri composti cianati più rapidamente di quanto non faccia col cianato, sebbene non siano stati trovati esperimenti che mettano a confronto diretto le varie reazioni. L'autore conclude dunque che la formazione di citosina in un ambiente terrestre prebiotico sia altamente inverosimile.

Più recentemente Chul Choe (2020)⁴⁹ ha indagato la possibilità che la citosina possa formarsi nel mezzo interstellare mediante la reazione tra cianoacetaldeide e urea, ma anche in questo caso senza giungere a una conclusione certa: nonostante in laboratorio sia riuscito a produrre citosina protonata riproducendo le condizioni del mezzo interstellare, solo alcuni precursori sono stati effettivamente rilevati in zone calde quali protostelle massicce e nubi senza mai mostrare evidenze della presenza di citosina, suggerendo dunque che la sua disponibilità anche in questo tipo di ambienti sia limitata.

Risulta quindi evidente che l'origine della citosina sia incerta, per questo motivo nel presente studio è stato considerato il potenziale intervento delle comete nella sua formazione.

Paragrafo 4.5: Uracile

L'uracile ($C_4H_4N_2O_2$) è l'ultima delle quattro basi azotate che concorrono nella struttura dell'RNA appartenente alla classe delle pirimidine.

A differenza della citosina, l'uracile è stato recentemente rilevato all'interno di meteoriti carbonacee e nei campioni dell'asteroide Ryugu prelevati dalla missione Hayabusa2 (Oba et al., 2023)⁵⁰, tuttavia il rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ differisce di circa +113 tra le rilevazioni effettuate sulle meteoriti in esame e il corrispondente terrestre. Questo ci indica che sebbene esista nel mezzo interstellare un sistema di sintesi dell'uracile e questo possa arrivare sulla superficie terrestre tramite impatti usando le meteoriti come vettori, è improbabile che l'uracile utilizzato dai primi organismi terrestri avesse questa origine.

Le vie di sintesi di uracile che sono state testate con esiti positivi sono molteplici, ma tutte presentano delle criticità: per il presente studio sono state prese in considerazione le tre vie di sintesi che coinvolgono l'acido cianico (HOCN) o il corrispondente anione cianato (OCN⁻) già citato (Ter-Ovanessian et al., 2022; Yadav et al., 2020)^{47,51}, in quanto le altre indagate in letteratura si concentrano sullo studio dell'ambiente interstellare.

Il primo metodo (metodo Miller) prevede la reazione del cianato con urea altamente concentrata (Yadav et al., 2020)⁴⁷ in un processo del tutto analogo a quanto citato nel Paragrafo 4.4, richiedendo quindi un ambiente molto particolare e di difficile occorrenza.

Il secondo metodo (metodo Ferris) prevede la reazione del cianato con triazano (N_3H_5), un composto derivato dell'ammoniaca (Yadav et al., 2020)⁴⁷. L'autore tuttavia evidenzia che questo composto è altamente instabile, presentando un'emivita di pochi secondi a contatto con l'atmosfera a meno che non venga immediatamente coinvolto nella reazione. Inoltre, la sua sintesi prevede una soluzione di ammoniaca a contatto con zeoliti (rocce appartenenti agli alluminosilicati caratterizzate dalla presenza di ampie cavità a dimensioni molecolari) sfruttando ioni d'argento come catalizzatori, rendendo anche questo ambiente improbabile in condizioni terrestri primitive.

Il terzo metodo prende spunto dalla sintesi biologica dell'uracile la quale sfrutta molecole derivate dell'aspartato ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$), un amminoacido comune a tutti gli organismi viventi (Ter-Ovanessian et al., 2022)⁵¹. Nel loro articolo Ter-Ovanessian e colleghi dimostrano la possibilità di sintetizzare Acido N-carbamoil-aspartico (NCA), il precursore diretto la cui ciclizzazione spontanea porta alla formazione dell'uracile, facendo reagire il cianato direttamente con aspartato in soluzione acquosa basica o con un

derivato dell'aspartato, il magnesio diaspartato, in ambienti geologicamente attivi e con alta energia (come sorgenti termali) in presenza di magnesite (MgCO_3), un minerale reperibile in superficie. Entrambi i sistemi sono riportati in Figura 7.

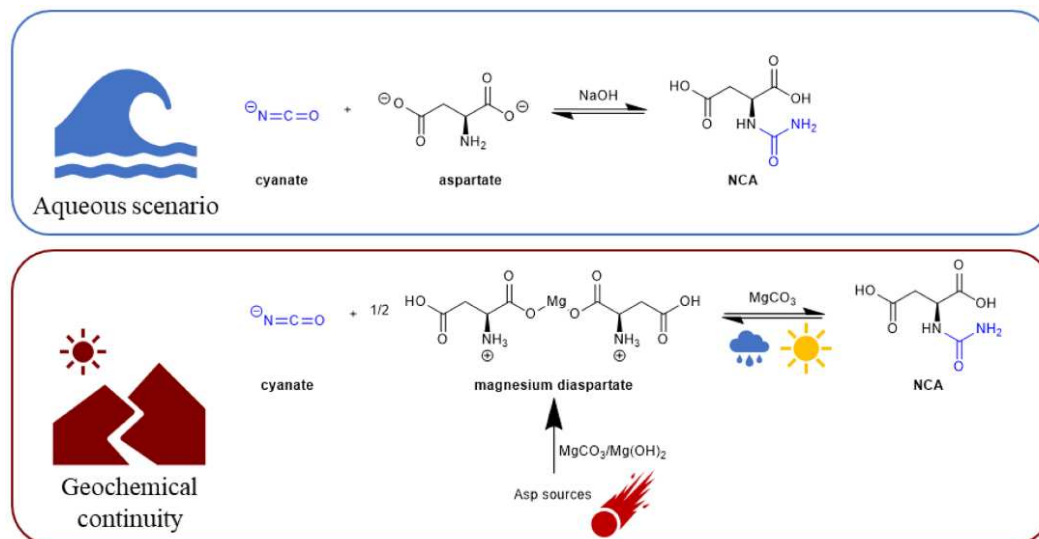


Figura 7: Possibili ambienti di sintesi di uracile, (Ter-Ovanessian et al., 2022)⁵¹

La reazione tra cianato e aspartato in ambiente acquoso è la più promettente: lasciando la soluzione reagire alla temperatura di 25°C , la resa in NCA era sempre positiva raggiungendo picchi del 92% che si sono mantenuti stabili per oltre un anno. La resa dipende prevalentemente da pH e concentrazione iniziale dei due reagenti, come mostrato in figura 8. I grandi vantaggi di questa reazione sono l'assenza di catalizzatori, l'ampio range di pH e la ΔG_b negativa, rendendola un potenziale sistema efficiente per la produzione di una forma duratura di uracile. L'unico punto critico di elevata rilevanza risiede nella disponibilità dei reagenti stessi: la possibilità che il cianato fosse un composto sufficiente diffuso nell'Eoarcheano è dubbia, mentre per l'aspartato alcuni recenti esperimenti hanno evidenziato alcune vie di sintesi abiotiche a bassa resa (Harrison et al., 2023)⁵² che avrebbero potuto renderlo disponibile.

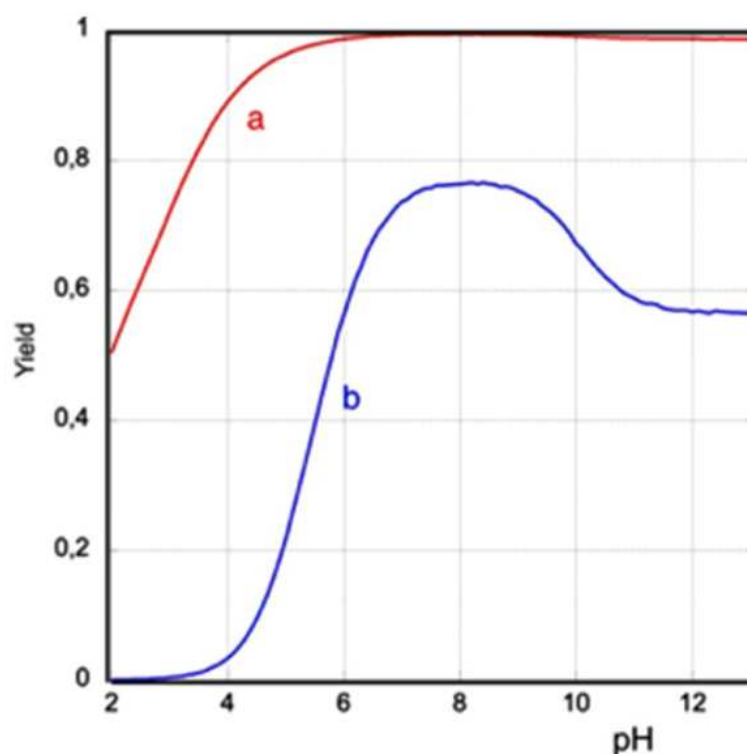


Figura 8: Rese teoriche a differenti concentrazioni in funzione del pH per (a) $C^{\circ} Asp = C^{\circ} cyanate = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$, (b) $C^{\circ} Asp = C^{\circ} cyanate = 25 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$ (Ter-Ovanessian et al., 2022)⁵¹

Una via di sintesi alternativa descritta già nel 1926 da Davidson e Baudisch⁵³ prevede la reazione tra urea e acido malico utilizzando acido solforico come solvente, tutti composti di facile sintesi (Rice et al., 2016)⁵⁴ anche in condizioni terrestri prebiotiche. Si è tuttavia ritenuto poco probabile che queste tre sostanze potessero trovarsi in un sistema isolato con scarsa presenza di acqua.

Per questi motivi, nonostante la scoperta recente di una via di sintesi nel presente studio si è considerato il potenziale contributo delle comete come fonti di reagenti per le reazioni.

Capitolo 5

Contributo esterno nelle catene di reazione

A causa delle considerazioni riportate nel Capitolo 4, tra i vari composti dell'RNA si è andati a considerare solo le catene di reazione delle due pirimidine citosina e uracile.

Paragrafo 5.1: Citosina

Analizzando le due catene di reazione studiate da Shapiro (1999)⁴⁸, i cui passaggi sono riportati in Figura 9, si è notato che esiste un punto di incontro tra i due processi che porta allo stesso intermedio di reazione, la cianovinilurea (precursore della citosina, vedi Figura 9). Come si evince dalla catena di reazione, l'acqua gioca un ruolo delicato: la reazione infatti necessita dell'acqua come solvente e la produzione finale di citosina avviene mediante idrolisi della cianovinilurea, ma al tempo stesso gli intermedi di reazione stessi sono sottoposti a idrolisi: il cianoacetilene viene dapprima idrolizzato in cianoacetaldeide, poi questa in acetonitrile (CH_3CN) e ione bicarbonato (HCO_2^-); il cianato forma carbonato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) con un'emivita di circa 100 anni.

Tuttavia, la cianoacetaldeide prodotta per idrolisi dal cianoacetilene può reagire con l'urea nelle condizioni di cui al paragrafo 4.4, andando nuovamente a formare cianovinilurea (passaggi IV e V della Figura 9).

Quindi, la cianovinilurea può essere prodotta seguendo due percorsi diversi partendo dal cianoacetilene: attraverso la reazione con cianato, formando dapprima trans-cianovinilurea (passaggio III della Figura 9), oppure attraverso l'idrolisi in cianoacetaldeide e la successiva reazione con urea.

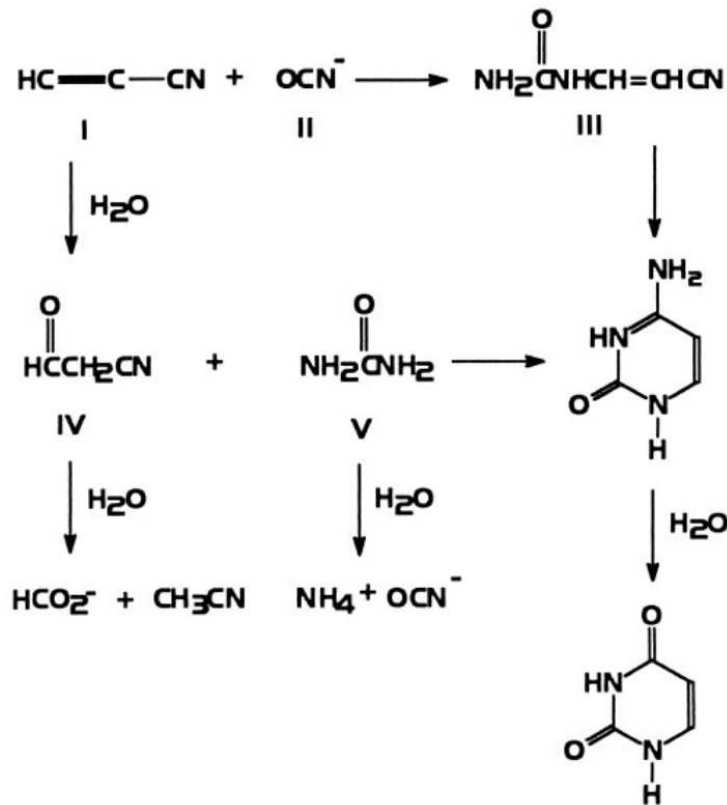


Figura 9: catena di reazione della citosina studiata da Shapiro (1999)⁴⁸. In basso a destra la citosina, prodotto finale, ottenuta come idrolizzazione della cianovinilurea.

Essendo sia il cianoacetilene che il cianato possibili candidati come molecole genitrici del CN nelle comete (vedi Capitolo 3), si ritiene che il primo percorso di reazione è plausibile in tempi scala geologicamente brevi (a causa della scarsa emivita del cianato) in possibili laghi superficiali originati dal materiale fuso delle comete dopo aver impattato sulla superficie terrestre. Il secondo percorso sarebbe egualmente possibile prendendo in considerazione la presenza di urea sulla superficie di impatto: l'urea è da tempo ipotizzata che potesse essere abbondante sulla superficie terrestre a causa della sua semplice formazione nell'atmosfera attraverso scariche elettriche (Meessen, 1998)⁵⁵. Si ritiene che l'impatto della cometa potrebbe aver fornito l'energia necessaria a far avvenire rapidamente le reazioni, lasciando come unico punto critico la scarsa emivita della citosina prodotta. Secondo uno studio condotto da Levy e Miller (1998)⁵⁶ le condizioni ideali per massimizzare il tempo di stabilità della citosina si raggiungono con valori di pH alcalino (idealmente $\text{pH} \geq 8$) e di basse temperature: nel loro studio a 25°C la citosina ha presentato un'emivita di circa 370 anni, incrementando a circa 17000 anni a temperatura di 0°C .

Prendendo in considerazione i dati riportati in precedenza nel presente paragrafo e nel Paragrafo 4.4, si ritiene possibile uno scenario in cui una cometa, impattando in regioni ad elevata latitudine la cui temperatura fosse prossima o leggermente inferiore a 0°C, abbia fornito i componenti e l'energia iniziale necessaria per produrre discrete quantità di citosina in breve tempo (giorni o settimane), poi in seguito al raffreddamento dell'ambiente la citosina così prodotta potrebbe essersi mantenuta per tempi discreti, seppur geologicamente brevi.

Si segnala inoltre che un recente studio di Bhaat e colleghi (2022)⁵⁷ ha evidenziato la capacità di adsorbimento della citosina da parte di argille silicee e ioni metallici, presumibilmente presenti già nell'Eoarcheano, cosa che ne aumenterebbe la stabilità a lungo termine. Per quanto questi esperimenti siano stati condotti a temperature maggiori (circa 30°C) e quindi non presentino risultati compatibili con l'ipotesi qui effettuata, è interessante notare che argille simili potrebbero svolgere lo stesso ruolo anche a temperature diverse, con efficienza presumibilmente diversa da quanto ottenuto da Bhaat e colleghi. Ulteriori studi sono necessari per verificare la temperatura minima necessaria affinché l'adsorbimento possa giocare un ruolo considerevole.

Paragrafo 5.2: Uracile

Come discusso nel paragrafo 4.5, una possibile via di sintesi dell'uracile passa attraverso il precursore NCA prodotto tramite la reazione dello ione cianato con l'amminoacido aspartato.

Nonostante nel loro studio Ter-Ovanessian e colleghi (2022)⁵¹ sottolineino più volte le elevate rese di questa reazione (fino al 92% a temperature di 90°C e pH alcalini), nel paragrafo 5.1 è stata già discussa la criticità legata alla breve emivita dello ione cianato, e di come questo debba essere impiegato rapidamente nelle reazioni. Tuttavia, nel presente studio si è investigato se l'aspartato possa o meno venir coinvolto in reazioni con i composti citati nel Paragrafo 5.1, senza rinvenire in letteratura reazioni chimiche di rilevante importanza. Ipotizzando dunque che la presenza di aspartato in una soluzione simile a quella descritta nel paragrafo precedente non comprometta la produzione di citosina, si potrebbe ipotizzare che nella stessa soluzione contenente cianato, parte di questo possa reagire con l'aspartato per andare a produrre NCA, dato che le

condizioni di pH e temperatura ipotizzate precedentemente sono analoghe.

Si fa notare anche che una possibile via di sintesi dell'uracile è tramite idrolisi della citosina stessa, come segnalato anche da Shapiro (1999)⁴⁸ e visibile nelle catene di reazione riportate nelle Figure 5 e 6 al Paragrafo 4.3, possibilità in letteratura sempre scartata a causa delle difficoltà legate alla formalizzazione di un ambiente che sostenesse la produzione di una quantità considerevole di citosina stessa. Se l'ipotesi formulata nel Paragrafo 5.1 si rivelasse corretta e la citosina si fosse potuta generare contingentemente in un'epoca di numerosi impatti di comete sul pianeta, anche l'uracile avrebbe avuto una via di sintesi efficace direttamente sulla superficie terrestre.

Per quanto riguarda la disponibilità dell'uracile prodotto a lungo termine non si è trovata in letteratura una stima precisa dell'emivita di tale molecola nelle condizioni proposte, tuttavia nel loro studio Ter-Ovanessian e colleghi (2022)⁵¹ riportano che la quantità si è mantenuta perfettamente stabile anche dopo più di un anno a temperature di 25-30°C, lasciando dunque presumere una discreta stabilità dei prodotti a maggior ragione se a temperature minori.

Capitolo 6

Commenti e prospettive future

La difficoltà maggiore nella realizzazione del presente studio è stata riuscire a reperire informazioni legate ad ambiti di ricerca diversi (astronomia, biologia, chimica e geologia) e riuscire a organizzarle ed omogeneizzarle per produrre collegamenti verosimili.

Tralasciando i riferimenti diretti a studi effettuati reperiti in letteratura, tutte le ipotesi formulate nei capitoli precedenti sono esclusivamente frutto di lavoro intellettuale ed empirico, peccando quindi di un supporto sperimentale che possa convalidare o meno le supposizioni fatte. Uno spunto per il futuro è certamente di imbastire una serie di esperimenti che possano andare a valutare l'effettiva verosimilità delle ipotesi. In particolare, i punti critici da approfondire tramite sperimentazione diretta sono:

- stimare la velocità di eiezione delle molecole candidate come genitrici del CN (cianoacetilene, cianato e acido cianico principalmente) per fotodissociazione e verificare l'eventuale compatibilità con la distribuzione di CN osservata nelle chiome cometarie;
- stimare la reattività di una soluzione di cianoacetilene e cianato in presenza di altre specie chimiche, in particolare aspartato e altri composti azotati, in condizioni variabili di pH e temperatura per andare successivamente a stimare la possibile resa di citosina nelle condizioni ipotizzate nel Paragrafo 5.1;
- definire in termini cinetici e termodinamici l'energia prodotta da impatti di comete in diverse condizioni per andare a verificare la compatibilità delle condizioni proposte in cui le reazioni proposte possano avvenire in modo contingente in diversi siti d'impatto;
- analizzare la possibile disponibilità in ambienti di basse temperature ed elevati pH di altre molecole prebiotiche necessarie ad un'origine "fredda" della vita;
- stimare la capacità di svariati minerali, in particolare argille silicee, di fissare la citosina in una forma duratura nel tempo per

incrementarne l'emivita anche in condizioni di basse temperature e pH alcalini;

- stimare l'emivita dell'uracile in condizioni di bassa temperatura e pH alcalino per valutarne la disponibilità a lungo termine;
- valutare se l'ambiente ipotizzato nel paragrafo 5.1 possa presentare oltre alle pirimidine le altre componenti necessarie alla sintesi di RNA, così come la possibilità che le pirimidine prodotte in questi ambienti possano poi venir mobilitate altrove tramite processi geofisici;
- stimare la resa di RNA facendo reagire le sue cinque componenti fondamentali ricreando le condizioni ipotizzate nel Paragrafo 5.1 e stimarne l'emivita.

Conclusioni

Nel presente studio si è andati a ipotizzare empiricamente un ambiente in grado di sostenere la produzione di pirimidine in condizioni riconducibili alla superficie terrestre di 3,8 miliardi di anni fa.

Questo ambiente vede il contributo diretto delle comete come vettori di reagenti chimici ed energia. Per arrivare a questa conclusione si sono ricercate nella chimica del cosmo molecole che potessero essere all'origine delle elevate emissioni di CN registrate nelle chiome cometarie, e che al tempo stesso fossero alla base delle catene di reazione che generano le componenti fondamentali dell'RNA, considerato come molecola primigenia a svolgere il ruolo di trasmissione dell'informazione genetica nei primi organismi viventi.

In particolare, l'ambiente proposto presenterebbe per la prima volta in letteratura le caratteristiche necessarie sia alla produzione che alla conservazione di citosina, fino ad oggi mai riscontrata nel mezzo interstellare e la cui possibile produzione sulla Terra ha sempre lasciato dubbi e perplessità nella comunità scientifica.

Questo ambiente prevede l'impatto di un elevato numero di comete nell'era dell'Eoarcheano, compatibilmente con il periodo del Late Heavy Bombardment su regioni ad elevate latitudini. Le comete avrebbero trasportato i reagenti necessari alla produzione di pirimidine, in particolare cianoacetilene e cianato, possibili molecole genitrici delle prominenti emissioni di CN osservate in quasi tutte le comete. L'impatto genererebbe l'energia necessaria a mantenere temperature elevate per breve periodo così da supportare le reazioni chimiche, per poi raffreddarsi intorno a 0°C e garantire la conservazione di citosina per almeno 17000 anni.

Si sono proposti anche una serie di studi ed esperimenti che possano andare a verificare le ipotesi poste, che nel caso venissero confermate potrebbero rappresentare un efficace sistema di origine delle pirimidine.

Questo studio ha lo scopo di gettare le basi per un possibile modello di origine della vita sulla Terra che vede il contributo fondamentale tanto di molecole generate agli albori del Sistema Solare e preservate nelle comete quanto molecole prodotte in loco sulla superficie del pianeta tramite processi geochimici comuni.

Questa ipotesi prevede una “origine fredda” della vita, in cui l’energia viene fornita al sistema da una cometa che, come un martello si abbatte sull’incudine, impatta sulla superficie planetaria. Per questa analogia, l’autore nomina questa nuova ipotesi “Modello Hammerhead”.

Bibliografia e Sitografia

1. Oró, J., Mills, T. & Lazcano, A. Comets and life in the universe. *Adv. Space Res.* **15**, 81–90 (1995).
2. Festou, M., Keller, H. U. & Weaver, H. A. *Comets II*. (University of Arizona Press, 2004).
3. Crifo, J. F., Rodionov, A. V. & Bockelée-Morvan, D. The Dependence of the Circumnuclear Coma Structure on the Properties of the Nucleus: III. First Modeling of a CO-Dominated Coma, with Application to Comets 46 P/Wirtanen and 29 P/Schwassmann–Wachmann I. *Icarus* **138**, 85–106 (1999).
4. Wirtanen, la cometa di Natale 2018. *Asteroidi e dintorni*
<https://asteroidiedintorni.blog/2018/10/23/wirtanen-la-cometa-di-natale-2018/>
(2018).
5. Oort, J. H. & Whipple, F. L. 23. The Origin and Nature of Comets. in 23. *The Origin and Nature of Comets* 132–142 (Harvard University Press, 2013).
doi:10.4159/harvard.9780674366688.c26.
6. Cambianica, P. *et al.* A high-spectral-resolution catalog of emission lines in the visible spectrum of comet C/2020 F3 (NEOWISE). *Astron. Astrophys.* **656**, A160 (2021).
7. Cremonese, G., Capria, M. T. & de Sanctis, M. C. Catalog of the emission lines in the visible spectrum of comet 153P/Ikeya-Zhang. *Astron. Astrophys.* **461**, 789–792 (2007).
8. Rodgers, S. D. & Charnley, S. B. HNC and HCN in Comets. *Astrophys. J.* **501**, L227 (1998).
9. Bockelee-Morvan, D. & Crovisier, J. Possible parents for the cometary CN

- radical - Photochemistry and excitation conditions. *Astron. Astrophys.* **151**, 90–100 (1985).
10. Smith, I. W. M. Reactions at Very Low Temperatures: Gas Kinetics at a New Frontier. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2842–2861 (2006).
 11. Nesvorný, D. *et al.* Origin and Evolution of Short-period Comets. *Astrophys. J.* **845**, 27 (2017).
 12. Morbidelli, A. & Raymond, S. N. Nice Model. in *Encyclopedia of Astrobiology* (eds. Gargaud, M. *et al.*) 2059–2061 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2023). doi:10.1007/978-3-662-65093-6_1058.
 13. Bottke, W. F. & Norman, M. D. The Late Heavy Bombardment. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **45**, 619–647 (2017).
 14. Canup, R. M. & Righter, K. *Origin of the Earth and Moon*. (University of Arizona Press, 2000).
 15. Forterre, P. Looking for the most “primitive” organism(s) on Earth today: the state of the art. *Planet. Space Sci.* **43**, 167–177 (1995).
 16. Lewertoff, F. On the Importance of ATP Energy in Biology with Regard to Viruses. *Open J. Biophys.* **11**, 225–232 (2021).
 17. Martin, W. F. Older Than Genes: The Acetyl CoA Pathway and Origins. *Front. Microbiol.* **11**, (2020).
 18. Higgs, P. G. & Lehman, N. The RNA World: molecular cooperation at the origins of life. *Nat. Rev. Genet.* **16**, 7–17 (2015).
 19. Rimmer, P. B. *et al.* The origin of RNA precursors on exoplanets. *Sci. Adv.* **4**, eaar3302 (2018).
 20. Cech, T. R. RNA as an Enzyme. *Sci. Am.* **255**, 64–75 (1986).
 21. Lincoln, T. A. & Joyce, G. F. Self-Sustained Replication of an RNA Enzyme. *Science* **323**, 1229–1232 (2009).
 22. Conn, G. L. & Draper, D. E. RNA structure. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **8**,

- 278–285 (1998).
23. Hyeon, C., Dima, R. I. & Thirumalai, D. Size, shape, and flexibility of RNA structures. *J. Chem. Phys.* **125**, 194905 (2006).
 24. Acidi nucleici. *Wikipedia* (2024).
 25. Betts, H. C. *et al.* Integrated genomic and fossil evidence illuminates life's early evolution and eukaryote origin. *Nat. Ecol. Evol.* **2**, 1556–1562 (2018).
 26. Güdel, M. The Sun in Time: Activity and Environment. *Living Rev. Sol. Phys.* **4**, 3 (2007).
 27. G. Trainer, M. Atmospheric Prebiotic Chemistry and Organic Hazes. *Curr. Org. Chem.* **17**, 1710–1723 (2013).
 28. Sleep, N. H. The Hadean-Archaean Environment. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2**, a002527 (2010).
 29. Miyazaki, Y. & Korenaga, J. A wet heterogeneous mantle creates a habitable world in the Hadean. *Nature* **603**, 86–90 (2022).
 30. Levy, M. & Miller, S. L. The Prebiotic Synthesis of Modified Purines and Their Potential Role in the RNA World. *J. Mol. Evol.* **48**, 631–637 (1999).
 31. Bartel, D. P. & Unrau, P. J. Constructing an RNA world. *Trends Genet.* **15**, M9–M13 (1999).
 32. Cech, T. R. The RNA Worlds in Context. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **4**, a006742 (2012).
 33. Robertson, M. P. & Joyce, G. F. The Origins of the RNA World. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **4**, a003608 (2012).
 34. Poole, A. M., Jeffares, D. C. & Penny, D. The Path from the RNA World. *J. Mol. Evol.* **46**, 1–17 (1998).
 35. Bockelee-Morvan, D. *et al.* Hydrogen cyanide in comets - Excitation conditions and radio observations of comet IRAS-Araki-Alcock 1983d. *Astron. Astrophys.* **141**, 411–418 (1984).

36. Hudson, R. L. & Moore, M. H. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles. *Icarus* **172**, 466–478 (2004).
37. Hänni, N. *et al.* First in situ detection of the CN radical in comets and evidence for a distributed source. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **498**, 2239–2248 (2020).
38. Paschek, K. *et al.* Possible Ribose Synthesis in Carbonaceous Planetesimals. *Life* **12**, 404 (2022).
39. Ricardo, A., Carrigan, M. A., Olcott, A. N. & Benner, S. A. Borate Minerals Stabilize Ribose. *Science* **303**, 196–196 (2004).
40. Furukawa, Y. *et al.* Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116**, 24440–24445 (2019).
41. Roy, D., Najafian, K. & von Ragué Schleyer, P. Chemical evolution: The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 17272–17277 (2007).
42. Jung, S. H. & Choe, J. C. Mechanisms of Prebiotic Adenine Synthesis from HCN by Oligomerization in the Gas Phase. *Astrobiology* **13**, 465–475 (2013).
43. Orlando, T. *et al.* Guanine, Adenine, and Hypoxanthine Production from UV-Irradiated Formamide: Relaxation of the Requirements for Prebiotic Purine Nucleobase Formation. *LPI Contrib.* (2010).
44. Levy, M., Miller, S. L. & Oró, J. Production of Guanine from NH₄CN Polymerizations. *J. Mol. Evol.* **49**, 165–168 (1999).
45. Clementi, E. & Gayles, J. N. Study of the Electronic Structure of Molecules. VII. Inner and Outer Complex in the NH₄Cl Formation from NH₃ and HCl. *J. Chem. Phys.* **47**, 3837–3841 (1967).
46. Koga, T., Takano, Y., Oba, Y., Naraoka, H. & Ohkouchi, N. Abundant

- extraterrestrial purine nucleobases in the Murchison meteorite: Implications for a unified mechanism for purine synthesis in carbonaceous chondrite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **365**, 253–265 (2024).
47. Yadav, M., Kumar, R. & Krishnamurthy, R. Chemistry of Abiotic Nucleotide Synthesis. *Chem. Rev.* **120**, 4766–4805 (2020).
48. Prebiotic cytosine synthesis: A critical analysis and implications for the origin of life. <https://www.pnas.org/doi/epdf/10.1073/pnas.96.8.4396>
doi:10.1073/pnas.96.8.4396.
49. Choe, J. C. Prebiotic Cytosine Synthesis from Urea in Interstellar Space: A Computational Mechanistic Study. *Astrophys. J.* **898**, 13 (2020).
50. Oba, Y. *et al.* Uracil in the carbonaceous asteroid (162173) Ryugu. *Nat. Commun.* **14**, 1292 (2023).
51. Ter-Ovanesian, L. M. P., Lambert, J.-F. & Maurel, M.-C. Building the uracil skeleton in primitive ponds at the origins of life: carbamoylation of aspartic acid. *Sci. Rep.* **12**, 19178 (2022).
52. Harrison, S. A., Webb, W. L., Rammu, H. & Lane, N. Prebiotic Synthesis of Aspartate Using Life's Metabolism as a Guide. *Life* **13**, 1177 (2023).
53. Davidson, D. & Baudisch, O. THE PREPARATION OF URACIL FROM UREA. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2379–2383 (1926).
54. Rice, G. B., Yerabolu, J. R., Krishnamurthy, R. & Springsteen, G. The Abiotic Oxidation of Organic Acids to Malonate. *Synlett* **28**, 98–102 (2016).
55. Meessen, J. Urea synthesis. *Chem. Ing. Tech.* **86**, 2180–2189 (2014).
56. Levy, M. & Miller, S. L. The stability of the RNA bases: Implications for the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95**, 7933–7938 (1998).
57. Bhatt, P. *et al.* Adsorption of cytosine on prebiotic siliceous clay surface induced with metal dications: Relevance to origin of life. *Mater. Chem. Phys.* **291**, 126720 (2022).