



<<LO SCRIGNO OSCURO DELLA VITA>>

Riflessioni sul ruolo chimico-biologico della materia nera interstellare e sulla comparsa della vita nell'universo

Nota del socio ord. non res. Bruno J.R. Nicolaus e del socio ord. res. Rodolfo A. Nicolaus

Atti della Accademia Pontaniana, Napoli, XLVIII (1999), pp. 355-380

SUMMARY

Simple organic molecules have been already identified in the grains of interstellar clouds.

According to our view, heterocyclic polymers must be present in space, also. Their synthesis is assumed to occur during particular evolutionary starstages. Analogously the presence of acetylenblack ($-C\equiv C-$)_n in space is predicted.

A triple role has been assigned to these black materials. Namely as:

- supporting structures of interstellar grains through mechanical, electrical and optical properties (transfer of charges, diffraction and absorption of radiations, transformation of light into current);
- accumulators of chemical energy;
- spacial storehouses of C, H, N (from which oxygenated and/or nitrogenated simple molecular fragments, "biogenetic bricks", shall be built).

They can be considered in fact solid "*compact parcels*" of C, H, N, and allow simultaneous transport of these key elements avoiding losses (oxygen, the fourth key element, is shipped as frozen water H₂O).

These polycyclic blacks are splitted by photolysis into smaller fragments (similar reactions occur on earth by laser beam and other radiation). These fragments are recombined in grains with oxygen radicals, obtained from frozen H₂O. Oxygenated and/or nitrogenated biomonomers are formed accordingly (being equal or

similar to those already known on our planet).

The properties of prebiotic, biotic and spacial black matter are compared and discussed. Special reference is given to conductivity, graphitic-fullerenic structure, surface and interstitial properties. Consequently, the hypothesis is worked out and supported, that prebiotic melanins have been instrumental during the process of self assembling primigenous organic molecules, acting as enzymatic prototypes.

The organic black matter in the interstellar clouds is supposed to protect organic material from cosmic rays and to regulate the ion/radical/molecule balance.

The very nature of black particles is manifold: from one side they are instrumental in assembling atoms and molecules, from the other in generating new molecular species by self destruction.

A unique architectonic principle appears to act organizing living and interstellar matter: the cosmic tensegrity.

1) *PREFAZIONE*

Negli spazi interstellari vi è della materia solida nera.

Associate al materiale nero si ritrovano numerose molecole organiche azotate, solforate ed ossigenate conosciute sulla terra: esse sono di diverso tipo e complessità e quasi sempre sotto forma radicalica e/o ionica, stabilizzate dal particolare ambiente interstellare. E' verosimile pensare, che questa miscela di molecole organiche tragga origine dalle particelle nere.

Dalla composizione del materiale di degradazione si può desumere che il materiale nero sia composto da carbone, carbone policiclico (grafite, fullereni) e da carbone polietereociclico (N, S, O).

Quasi tutti i materiali neri terrestri (carbone, grafite, melanine) così diffusi in natura ed i neri di sintesi (eterocicli policondensati) sono sensibili a diversi agenti fisici (Fab, Laser, Pirolisi, ecc.): sotto la loro azione essi esplodono frantumandosi in frammenti più piccoli. E' verosimile che questo comportamento chimico terrestre trovi riscontro in quello del materiale nero interstellare. Le molecole organiche traggono quindi origine dalla fotolisi esplosiva della particella nera interstellare[1]

* * *

2) *"NATURA ENIM SIMPLEX EST" (NEWTON)*

Durante gli ultimi cinquantanni, la visione dell'universo ha subito cambiamenti più che drastici.

Da Tolomeo e dagli antichi egizi avevamo ereditato il quadro rassicurante di un mondo placido, bucolico, con al centro una terra tranquilla, baciata dal sole e venerata dagli altri pianeti.

Copernico ci ha brutalmente risvegliato da questa visione idilliaca durata millenni e la terra è stata di colpo costretta a correre a perdifiato attorno al sole e con esso su e giù per l'universo.

Oggi abbiamo compiuto un salto ulteriore verso un cosmo nevrotico, verso un universo che tende alla dispersione infinita, frutto improvviso di una catastrofe immane dal nome mostruoso: Big Bang[2].

Al di là della provinciale via Lattea, che avevamo scambiato per espressione immutevole dell'ordine eterno, si susseguono apocalittici drammi: esplosioni stellari, collisioni di astri e comete, scontri tra gigantesche galassie. Il sole e le stelle, le sfere perfette che accompagnarono fiduciosi mercanti e naviganti durante millenni, sono oggi bombe all'idrogeno, pazienti ma dall'esito certo: prima o poi finiranno come sono nate, nella catastrofe. La paura dell'apocalisse ha ceduto il passo alla matematica, fredda, razionale certezza dell'inevitabile fine: la divina provvidenza ha fatto fagotto, la speranza è morta, sepolta. Le galassie nascono e muoiono come animali preistorici, come dinosauri del cosmo. L'universo, una volta solo ordine e pace, ribolle si agita si dibatte tra gli spasimi della genesi e le convulsioni dell'agonia. Il profondo del cielo tinto di azzurro, nel quale avevamo trasferito l'olimpico è oggi teatro di novae, supernovae e delle loro esplosioni. Particelle elementari impazzite, quark atomi ioni e molecole senza fissa dimora si alternano a tempeste di raggi mortali. Condensazione di energia in materia e viceversa annichilimento della stessa materia sono all'ordine del giorno. Lampi di luce mortale balenano tra dense nubi di materia oscura, di gas e polvere cosmica che offuscano la vista: queste nubi prima o poi collasceranno, dando vita a stelle e pianeti. (Fig. 1).

Questo quadro allucinante non è frutto di una mente malata: esso fu concepito poco alla volta sui recenti progressi di astro-chimica e fisica, assieme alle tecnologie dei nuovi vettori spaziali. La spettroscopia, già ampiamente impiegata per studiare la struttura fine della materia e la radioastronomia[3] abituata a scrutare gli spazi, ha dimostrato che lo spazio interstellare vuoto non è: contiene alla rinfusa complesse molecole, inorganiche e organiche. Risultati eclatanti sono stati raggiunti grazie a recenti misurazioni effettuate oltre l'atmosfera terrestre, filtro provvidenziale delle radiazioni spaziali.

Così oggi finalmente sappiamo che a milioni di anni luce da noi, si ritrovano tanti dei composti necessari alla sintesi di macromolecole come proteine e peptidi. Prodotti che giocheranno un ruolo di tutto rilievo nella comparsa della vita.

Oggi sappiamo anche, che questi "mattoni biologici" esistevano nello spazio già prima del nostro sistema solare e del nostro pianeta.

Quindi, la vita approdò sulla terra venendo da lidi lontani, oppure si sviluppò su terra ed altri pianeti ospitali, partendo dagli stessi "mattoni".

Resta aperto il discorso su come e dove sorse la vita.

A questo quesito, che ha sapore di antico, proporremo più avanti una nuova risposta, anche se noi cenere e polvere di stelle restiamo[4].

3) *DALLA SPAZZATURA SPAZIALE ALLA TENSEGRITA'*

Lo spazio non è vuoto, come credevan gli antichi, ammirando nelle notti stellate il profondo del cielo. Lo spazio è occupato da materia, seppur rarefatta e distribuita in modo non uniforme tra stelle pianeti e galassie.

La materia interstellare[5] della nostra galassia e forse dell'intero universo è composta da idrogeno (70%) ed elio (28%) allo stato gassoso. Solo una piccolissima parte (2%) è formata da particelle solide piccolissime, chiamate polvere cosmica o grani interstellari. Tra questi son stati identificati elementi pesanti come O, C, N, Ni, S, Al, Fe ed anche svariate molecole inorganiche e organiche.

Un ruolo importante nell'evoluzione della materia interstellare vien svolta dai grani, responsabili di assorbimento e diffrazione delle radiazioni, collisioni grano/grano, adsorbimento di varie sostanze in superficie e conduzione elettrica. Questa ultima proprietà permette di trasferire cariche elettriche all'interno delle nubi molecolari, regolando le interazioni ione/molecola, fonti a loro volta di ulteriori reazioni. Grazie alle loro proprietà ottiche, i grani svolgono anche un ruolo di filtro: essi proteggono le molecole organiche dall'azione demolitrice di radiazioni elettromagnetiche e corpuscoli vari.

I grani sono amorfi ed eterogenei. Secondo analisi spettroscopiche, essi risultan formati da: ossidi del silicio, ghiaccio d'acqua H₂O, ghiaccio d'ammoniaca NH₃, ghiacci misti di H₂O + NH₃, varie forme allotropiche del carbonio (fuliggine, grafite, fullereni), poliareni (idrocarburi policiclici aromatici), carburo di silicio ed ossidi metallici.

Tra tutti questi prodotti, i più interessanti per noi son certamente quelli carboniosi, dai quali prima o poi prese forma la vita. I grani son soggetti ad accrescimento e riduzione: si direbbe che essi vivano una loro vita inorganica, ma organizzata. La loro dimensione aumenta nelle nubi dense, per reazione chimica con specie gassose adsorbite in superficie (H₂O, NH₃, CH₃OH, CO, ecc.). La diminuzione della dimensione avviene invece per aumento della temperatura del mantello, irradiazione di raggi cosmici, collisioni grano-grano, avvicinamento ad una stella appena formata. La superficie dei grani rappresenta una valida sede di sintesi attraverso fotoframmentazioni ed associazioni fra atomi e radicali.

Le reazioni chimiche in fase gassosa sono invece svantaggiate a causa dell'alta rarefazione dei componenti e della bassa temperatura che rende improbabili le interazioni binarie e ternarie tra molecole neutre. Le reazioni sulla superficie dei grani diventan quindi una necessaria alternativa per la chimica spaziale.

Il materiale carbonioso delle nubi deriva da fusioni nucleari all'interno di stelle giganti. Possiamo

immaginare, come queste “fornaci” abbian prodotto da idrogeno ed elio anche carbonio ossigeno e azoto, dei quali siamo fatti, eruttando nel gelido spazio fumi roventi.[6]

Questi convergevano poi nelle nubi interstellari, dove venivano demoliti e ricombinati chimicamente fino a costruire molecole biogene.

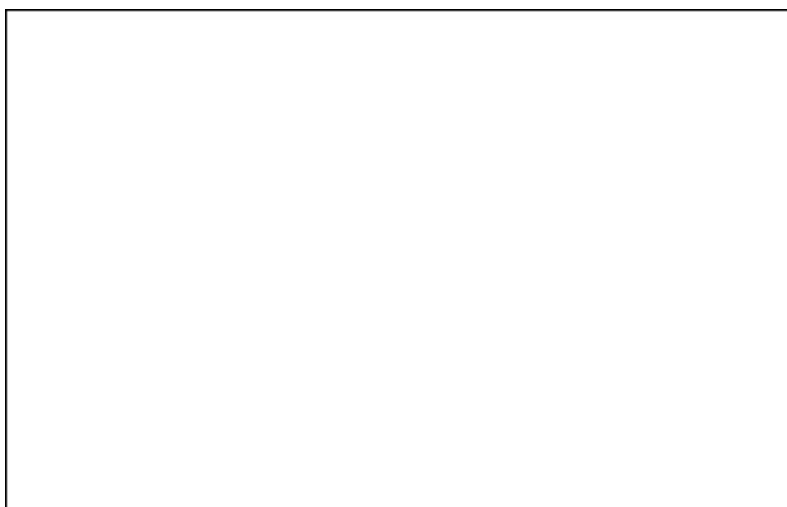
La nostra culla sembra sia proprio in queste nuvole sterminate, nei grani: veri piccoli laboratori spaziali. Gli organismi viventi sono composti da quattro elementi chiave C, H, O, N, mentre vari altri sono presenti in piccole quantità S, P, Fe o tracce. La comparsa delle prime forme di vita, anche se ancora semplici e primitive, presuppone che questi quattro elementi si siano incontrati già molto prima nel luogo e momento giusti.

Oggi si pensa che questo incontro a quattro, evento possibile seppur improbabile, sia avvenuto nei grani interstellari, dove carbonio ed idrogeno sono stati forniti da fotolisi dei PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), l'ossigeno da quella dell'acqua ghiacciata e l'azoto dal ghiaccio di ammoniaca anche presente.

PAH, H₂O ed NH₃ sarebbero così i tre ingredienti, dai quali derivano le prime molecole organiche, alla base di ogni ulteriore reazione.

Non sono stati invece identificati nello spazio finora e neppure menzionati come probabile fonte simultanea di molecole organiche, i neri eterociclici, sui quali ritorneremo fra poco.

Tra i vari prodotti carboniosi, sono state identificate per via radioastronomica alcune specie alifatiche insature, degne di particolare attenzione: i cianopoliini[7].



HC_nN

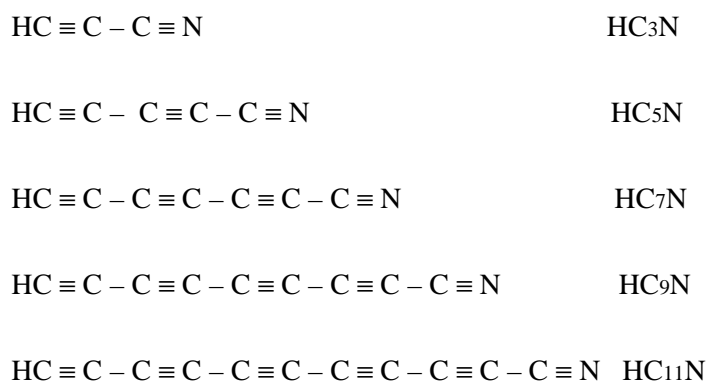


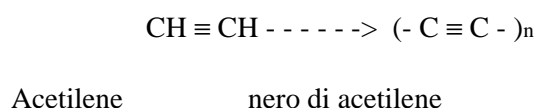
Figura 2: Cianopoliini determinati nello spazio interstellare

Il fatto che specie talmente reattive sulla terra possan sopravvivere nello spazio esorprendente, ma può venir compreso considerando temperatura, rarefazione e fotoprotezione esercitata dai grani e dalle particelle nere.

I cianopoliini son omologhi lineari dell'acetilene $\text{CH} \equiv \text{CH}$ addizionati di un radicale nitrilico $-\text{C} \equiv \text{N}$. Il loro ritrovamento nello spazio trova riscontro nella presenza di acetilene ed acido cianidrico HCN liberi. Questi composti molto reattivi posson ciclizzare in determinate condizioni formando eterocicli azotati e da questi i loro polimeri neri.

L'acetilene di per sé può polimerizzare in laboratorio, dando luogo a catene lineari (nero di acetilene) o prodotti ciclici (aromeri, oligomeri aromatici del benzolo): prodotti variamente colorati, dotati di conduttività elettrica[8] Fig. 3.

Gli aromeri $(\text{C}_6\text{N}_4)_n$ non sono molto diffusi sulla terra a causa della loro scarsa stabilità: durante il processo di formazione degli idrocarburi policiclici, vien preferita infatti quella a struttura non lineare. A questo riguardo va notato, come nella serie degli aromeri, il carattere aromatico diminuisca con l'aumentare del peso molecolare, mentre aumentano proprietà olefiniche ed instabilità: non è stato possibile, ad esempio, isolare il termine Eptacene allo stato puro. Prototipo dei polimeri organici neri può venir considerato il nero di acetilene $(-\text{C} \equiv \text{C}-)_n$, formato da una catena alifatica lineare e dotato di ottima conduttività elettrica. L'acetilene si forma facilmente da idrogeno e carbonio ad alta temperatura ed è presente nello spazio. Sembra quindi verosimile, che nelle nubi si trovi anche del nero di acetilene, suo prodotto di trasformazione diretta. Questo polimero nero potrebbe giocare un ruolo di rilievo nel trasferimento di cariche elettriche nelle nubi, contribuendo a causarne il colore scuro. Esso rappresenta anche un magazzino potenziale di carbonio, dal quale ricavare per fotolisi frammenti per la sintesi di molecole biogene.



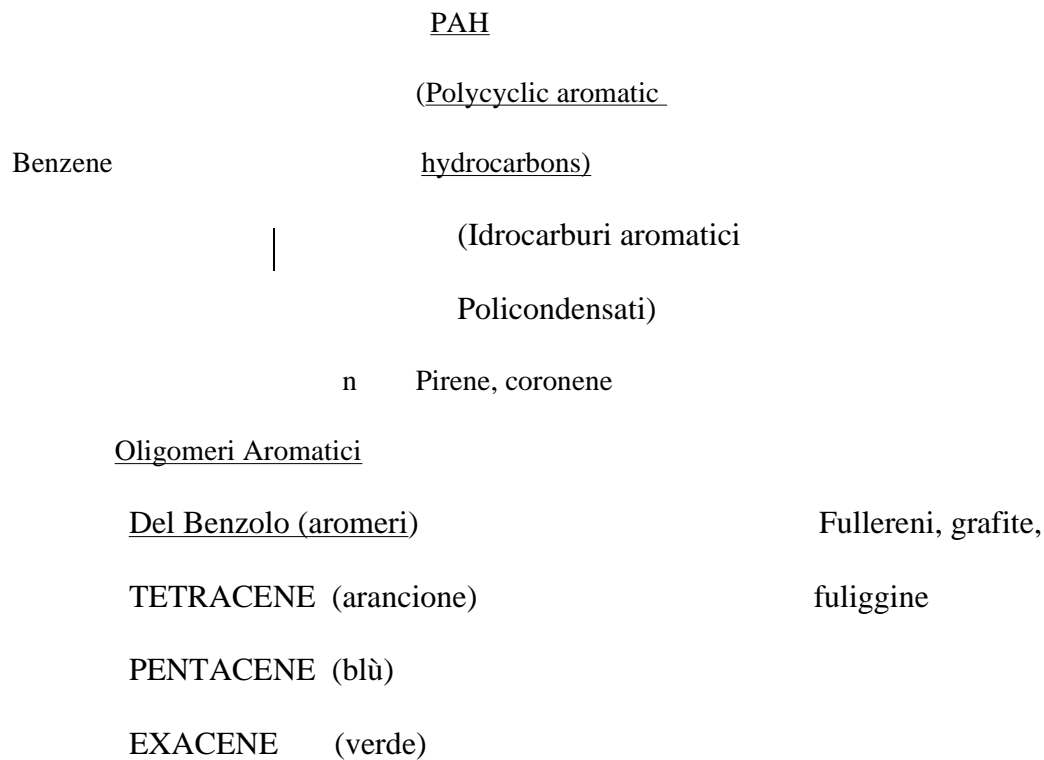


Figura 3: Idrocarburi aromatici policondensati

La combustione di acetilene ed altri prodotti è stata ampiamente studiata in laboratorio[9], confermando che in queste condizioni si ha formazione di specie aromatiche policondensate fullereni e fuliggine. E' quindi verosimile che, nelle condizioni estreme del "laboratorio stellare", si formino simili materiali policondensati. I poliareni, derivati da combustione, sono molto diffusi sulla terra[10],[11] ma fortunatamente a basse concentrazioni (cancerogeni)[12].

E' stato stimato che il 2% del carbonio presente nelle nubi interstellari sia sotto forma di poliareni[13], i quali rappresentano le molecole organiche prevalenti nell'universo[14].

Queste stime potrebbero venir ridimensionate, se sarà confermata la presenza nello spazio dei polimeri neri azotati.

Al contrario degli aromeri, i PAH sono poco reattivi ed hanno punti di fusione molto elevati (si racconta che il capillare di vetro spesso fonda prima del prodotto, durante la determinazione del punto di fusione). Essi appartengono a sistemi ciclici complessi ed il numero dei composti possibili è veramente enorme. Le proprietà chimico-fisiche e biologiche, come pure stabilità e reattività, variano secondo la disposizione sterica degli anelli ed il grado di alchilazione.

Sia i poliareni che gli aromeri son polimeri virtuali dell'acetilene ed è verosimile che si sian formati nelle stelle giganti per dimerizzazione di dieni e policondensazione di derivati acetilenici. Tra l'altro sulla terra, essi si ritrovano nei catrami della distillazione del carbone e nei residui della raffinazione del petrolio[15]. In queste fonti si accompagnano agli analoghi policiclici con uno o più atomi di azoto, ossigeno o zolfo. Nelle sintesi stellari e terrestri, la preferenza verso un composto piuttosto che un altro vien determinata da parametri termodinamici e non solo dal caso. Una ridda di composti altamente reattivi (radicali metinici $\text{HC}\equiv$; metilenici $\text{H}_2\text{C}=\text{}$; acetilene $\text{HC}\equiv\text{CH}$; dieni $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; ecc.) in competizione tra loro, riporta la chimica ai primissimi albori, quando eran di norma reazioni prebiotiche sotto l'influsso di altissime temperature, radiazioni potenti ed assenza di ossigeno. Tra le tante strutture possibili ed in accordo con le misurazioni radioastronomiche, sono state proposte per i PAH interstellari, quelle più stabili (e più aromatiche) e con maggior probabilità di sopravvivenza nelle rigide condizioni spaziali Fig. 4.

I poliareni son sensibili a luce ed ossigeno. Sotto l'azione combinata di questi due agenti, essi forman nell'atmosfera terrestre prodotti ossigenati, altamente mutageni (p.e. benzopirene). Con molecole organiche e sali, essi posson formare complessi a trasferimento di carica (charge-transfer complexes): questi son ottimi conduttori dell'elettricità e potrebbero catalizzare svariate reazioni nelle nubi interstellari.

Da quanto descritto si ricava il quadro di uno spazio "affollato" da varie molecole organiche. E' stato inoltre ipotizzato, che molte fotoreazioni avvengan nei grani, formando composti alifatici ossigenati (aldeidi, alcoli, acidi, ecc.): prodotti chiave per la sintesi ulteriore di biomonomeri e polimeri[16].

Scarso rilievo hanno avuto invece finora, salvo poche eccezioni (NH_3 , HCN , Cianopoliini, ecc.), i prodotti azotati, nonostante che essi rappresentino uno dei capitoli principali nella chimica delle forme viventi (proteine, polipeptidi, alcaloidi, ecc.). Considerato che la maggior parte dei biomonomeri ha origini indubbiamente spaziali, sembrerebbe logico ritrovar nello spazio anche le radici di quelli azotati.

Rivolgeremo quindi la nostra attenzione a questo capitolo, cercando di trovar risposta ai tre quesiti fondamentali:

1. Esiste un presupposto scientifico valido, alla presenza nello spazio di prodotti organici azotati?
2. In qual forma è verosimile che si ritrovino nello spazio?
3. Qual relazione c'è tra quelli cosmici e quelli terrestri?

* * *

Tutti gli elementi chimici si son formati all'interno di stelle giganti, per fusione nucleare a partir da idrogeno ed elio.

Carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto C, H, O, N sono i quattro elementi chiave degli organismi viventi: “affinché vita nascesse” essi si devono essere trovati vicini ed in forma appropriata[17].

Le stelle carbonacee durante l'ultimo stadio di evoluzione, sono ricche di C, H, N. È facile immaginare come, in queste condizioni da acetilene ed azoto, si siano formati svariati eterocicli azotati (pirrolo, indolo, piridina, chinolina, isochinolina, ecc). In analogia, da acetilene, ed ossigeno o zolfo nascevano eterocicli ossigenati o solforati (furano, benzofurano, tiofene, benzotiofene, ecc.)

Le possibilità di reazione tra il carbonio ed altri elementi semplici come idrogeno, solfo, ossigeno ed azoto sono state ampiamente studiate ed appartengono ormai al repertorio della chimica classica.

L'acido cianidrico HCN, ottenuto allo stato puro da *Gay Lussac* nel 1811, può venire sintetizzato dagli elementi, facendo scorrere una miscela gassosa di idrogeno ed azoto attraverso un arco voltaico con elettrodi di carbone ad alta temperatura (1800°C): condizioni drastiche che forse ricordano quelle stellari.

Facendo passare acetilene C₂H₂ attraverso tubi di vetro rovente, *Berthelot* dimostrò la formazione di benzolo C₆H₆ ottenuto per trimerizzazione e ciclizzazione.

Se si fa passare una corrente di acetilene, riscaldata ad almeno 300°C, sopra della pirite, si può isolare in ottima resa il tiofene H₄C₄S (*Steinkopf*).

In maniera del tutto analoga, usando ossido di ferro come catalizzatore e donatore di ossigeno, dall'acetilene si forma il furano H₄C₄O.

In opportune condizioni (alta temperatura, metalli, azoto) acetilene e butadiene ciclizzano dando luogo al pirrolo H₅C₄N, che rappresenta un importante componente di svariati prodotti vegetali e animali come polipeptidi e proteine, emoglobina, clorofilla, nicotina, atropina, cocaina e tanti altri.

Possiamo rispondere così affermativamente al primo quesito del precedente capitolo: sul piano teorico, sembra verosimile che prodotti organici azotati ed in particolare eterocicli azotati (anche solforati ed ossigenati) si formino nel corso di reazioni chimiche stellari e vengano eruttati nello spazio siderale.

* * *

Gli eterocicli azotati semplici come il pirrolo e l'indolo, come pure i loro isosteri solforati ed ossigenati (tiofene, furano) ed i loro derivati tendono a polimerizzare. Questo fenomeno si accentua in presenza di

determinati catalizzatori ed è molto favorito dalla temperatura e dalla luce. La polimerizzazione porta a materiali amorfi, neri, buoni conduttori dell'elettricità e caratterizzati da una struttura di tipo grafítico[18] o fullerenico gigante.

E' quindi verosimile che eterocicli semplici, una volta formati nelle stelle, subito si trasformino nei corrispondenti polimeri neri (polycyclic heterocyclic blacks), e come tali vengano riversati nello spazio, (Fig. 5).

La grafite, quale forma allotropica del carbonio, è un prodotto stabile, seppur molto sensibile all'azione dei raggi laser. Questi riescono a far esplodere la sua struttura, formando frammenti più piccoli con la caratteristica conformazione a gabbia dei fullereni (per assumere questa nuova forma chiusa, il piano della struttura aperta della grafite, formato da un reticolo di esagoni paralleli, si curva restringendo un certo numero di esagoni in pentagoni).

Nello spazio interstellare, la grafite ed i polimeri neri (nero di indolo, nero di pirrolo, nero di acetilene, ecc.) vengono sottoposti al bombardamento di radiazioni elettromagnetiche e corpuscolari ad altissima energia, in grado di demolirli in frammenti più piccoli. In analogia con quanto succede sulla terra, è verosimile che essi vengano trasformati anche in frammenti a struttura fullerenico - grafítica azotata. In questi, i pentagoni necessari per la chiusura della gabbia, son rappresentati da anelli pirrolici, isosteri del ciclopentano.

La sostituzione di alcuni atomi di carbonio con atomi di azoto in un modello molecolare computerizzato di C_{60} conduce alla formazione di un fullerene azotato $C_{53}N_7$ in cui sono presenti unità chinoliniche. L'ottimizzazione geometrica effettuata al calcolatore non ha prodotto deformazioni nella struttura iniziale di tipo soccer-ball. Il modello mostra come sia possibile una struttura fullerenica gigante per i neri sintetici e naturali. Per i fullereni giganti si prevedono spettri di diffrazione dei raggi X simili a quelli previsti per strutture grafítiche. Riteniamo pertanto verosimile, che nello spazio si trovino pigmenti neri e loro frammenti da fotodemolizione. Questa conclusione risponde al secondo quesito che ci eravamo posti nel precedente capitolo. I polimeri neri sono ottimi conduttori dell'elettricità, proprietà importante secondo gli astrofisici per l'evoluzione delle nubi molecolari, il cui colore scuro potrebbe essere anche causato dalla presenza di questi pigmenti (oltre che da nero di acetilene, grafite, fullereni ecc.).

La verifica sperimentale di questa affermazione potrebbe essere possibile a scadenza relativamente breve, (primo decennio del 2000) quando si riuscirà a metter le mani su campioni di materia interstellare[19].

Nel frattempo, varrebbe la pena di verificare le proprietà spettroscopiche dei pigmenti neri di laboratorio, confrontandole con quanto finora raccolto radioastronomicamente.

Nello spazio è stata dimostrata inoltre la presenza di molecole azotate dalla formula bruta HC_nN , alle quali è stata attribuita una struttura cianopolinica.

E' interessante notare come queste stesse formule brute corrispondano ad alcuni pigmenti neri, derivati da policondensazione di eterocicli (nero di piridina HC_5N , nero di chinolina ed isochinolina HC_9N).

A questo punto, è possibile tirare un'ulteriore conclusione, affermando che nello spazio (oltre ai ben noti poliareni, grafite, fuliggine ed aromeri) si trovino verosimilmente anche:

- nero di acetilene
- neri di eterocicli policiclici, (nero di pirrolo, indolo, piridina, chinolina, isochinolina, ecc.)
- frammenti azotati e non, derivanti da fotodemolizione di eterocicli policiclici

Molti di questi materiali eterociclici formano complessi a trasferimento di carica, in grado di spostare cariche elettriche verso l'interno di nubi molecolari e viceversa e di catalizzare ulteriori reazioni chimiche.

Questi materiali sono tutti neri (nero di acetilene, pirrolo, indolo, piridina, ecc.): ciò contribuisce a spiegare il colore scuro delle nubi interstellari.

I polimeri neri possono venir considerati dei moduli compatti, con i quali è possibile trasportare simultaneamente nello spazio miscele ternarie a base di carbonio, idrogeno e azoto. Da questi moduli è possibile ricavare, nel luogo ed al momento giusto, per fotodissociazione e ricombinazione, molecole organiche semplici azotate e/o ossigenate, identiche a quelle che compongono gli organismi viventi. (Fig. 6).

* * *

I grani interstellari sono composti, secondo vari ricercatori, da un nucleo di ossidi di silicio ricoperto da un mantello di ghiaccio H₂O e NH₃. Intrappolati in questa calotta, si trovano poliareni ed altre molecole semplici. Come già menzionato, nei grani si devono trovare, secondo noi, anche altri materiali carboniosi non identificati: i pigmenti neri da eterocicli policondensati, il nero di acetilene e i loro prodotti di frammentazione. Questi materiali neri, sottoposti a radiazioni cosmiche ad alta energia, vengono scissi e ricombinati, fino ad ottenere, con l'ausilio dell' H₂O del ghiaccio, molecole organiche semplici ossigenate CH₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, ecc. ed azotate HCN, CH₃CN, ecc.: queste molecole a loro volta intrappolate prenderanno parte ad ulteriori scissioni e combinazioni. Secondo questo modello, i grani fungono da supporto per reazioni chimiche in fase solida. Queste avverranno a temperature vicine allo zero assoluto, sotto l'azione di radiazioni cosmiche paragonabili per intensità ai raggi laser terrestri. In queste condizioni, si possono realizzare reazioni selettive su siti molecolari fotosensibili (bersagli) eliminando il rumore di fondo di vibrazioni e movimenti termici. La frammentazione spinta dei materiali neri porterà a una miriade di radicali, in grado di reagire con le molecole d'acqua del ghiaccio, captando l'ossigeno: nasceranno così composti ossigenati, azotati e misti, chiave di volta per biomonomeri e polimeri. Nei grani si formeranno prodotti alifatici e prodotti aromatici ed eterociclici ossigenati, tra i quali:

- ALCOOLI: CH₃OH, C₂H₅OH, ecc.;
- ALDEIDI: HCHO, CH₃CHO, ecc.;
- ACIDI: HCOOH, CH₃COOH, ecc.;
- AMMINE: NH₃, CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, ecc.;
- NITRILI: HCN, CH₃CN, ecc.;
- AMMINOACIDI: HC (NH₂)COOH, CH₃CH(NH₂)COOH, ecc. (secondo *Strecker*, per combinazione di aldeidi ed acido cianidrico).

Partendo da pochi prodotti semplici, seguirà a cascata il fiume delle molecole organiche e da queste la vita. Nella sintesi biologica di biopolimeri (polisaccaridi, proteine, lipidi ed altre), l'energia solare vien trasformata in energia chimica. Consumando questi prodotti, gli organismi acquisiscono i mattoni della materia vivente e ricuperano parte dell'energia accumulata. Le macromolecole svolgono così il triplice ruolo di:

Strutture di supporto per gli organismi,

Accumulatori di energia,

Magazzino (serbatoio) dei mattoni della materia vivente.

Su questi semplici principi è costruita la vita terrestre.

Qualcosa di analogo accade nel cosmo. Quando le stelle sintetizzano gli elementi di base e dappoi i polimeri organici, esse hanno trasformato di fatto energia nucleare in energia chimica.

Dopo l'espulsione dalle stelle, i polimeri organici navigano nello spazio, svolgendo anch'essi un triplice ruolo, come:

Materiale di supporto sfruttando le proprietà meccaniche elettriche ed ottiche (trasferimento di cariche, diffrazione di radiazioni, trasformazione di luce in energia elettrica);

Accumulatori e distributori di energia (chimica);

Magazzino di frammenti molecolari, (molecole semplici e complesse).

Le reazioni dello spazio e delle stelle, appartengono alla chimica prebiotica.

Nelle stelle le reazioni si svolgono ad altissima temperatura e pressione, in ambiente riducente: è il sito ideale per la chimica del carbonio, idrogeno e azoto. L'ossigeno invece, laddove si forma, subito viene intrappolato in molecole d'acqua.

La chimica degli spazi interstellari è la chimica del freddo: si svolge nei grani a temperature vicine allo zero assoluto, in sistemi solidi (ghiaccio), sotto l'azione di raggi cosmici, in presenza dell'ossigeno delle molecole d'acqua del ghiaccio. E' una chimica nella quale i legami si scindono e riformano con gran precisione.

Lo schermo della materia oscura, la bassa temperatura, l'assenza di ossigeno libero gassoso e gravità permetteranno la sopravvivenza di radicali e molecole anche molto reattive.

La chimica dell'era biotica, invece, è di una sofisticata raffinatezza: è la chimica degli enzimi in funzione antiradicalica. E' una chimica che ama temperature moderate, ambiente acquoso, atmosfera ricca di ossigeno è la chimica che ha addomesticato l'ossigeno, il più aggressivo tra gli elementi terrestri.

Nonostante le differenze vistose, queste tre chimiche son accomunate dagli stessi principi: "*natura enim simplex est*". L'ordine cosmico ha improntato il mondo biologico, ha plasmato il mondo vivente secondo un principio architettonico unico. Ovunque si volgano gli occhi nel mondo, avvengono reazioni chimiche: le piante e certi batteri fissano l'energia solare sintetizzando da materiali semplici sostanze complesse; altri organismi decompongono in strutture più semplici questi materiali, sfruttando l'energia contenuta. In ogni cellula si susseguono processi chimici intensi (riduzioni, ossidazioni, idrolisi, sintesi, ecc.).

La composizione chimica del pianeta è semplice; l'architettura biochimica degli esseri viventi è basata su pochi pilastri C, H, O, N, S, P, ecc.. Questo sparuto drappello si ramifica in una miriade di composti molecolari: quelli *binari* a base di solo carbonio idrogeno (gli idrocarburi), quelli *ternari* a base di carbonio idrogeno ossigeno (i carboidrati, i saccaridi, i polisaccaridi, i grassi, ecc.), quelli *quaternari* a base di carbonio idrogeno, ossigeno, azoto (gli amminoacidi, i peptidi, polipeptidi, le proteine, gli acidi nucleici, gli alcaloidi, le lipoproteine, ecc.) e così via.

Gli esseri viventi posseggono una caratteristica unica, la riproducibilità. Un'altra proprietà saliente è la specificità di singole strutture ed il rapporto tra struttura e ruolo biologico.

La stupefacente varietà di forme viventi e l'individualità dei vari organismi possono venir ricondotte all'individualità di alcune macromolecole, le proteine. Eppure queste non son che combinazioni e permutazioni di pochi amminoacidi: sempre gli stessi da svariati milioni di anni.

In tutti gli organismi, gli alimenti si trasformano in anidride carbonica CO₂ ed acqua H₂O, attraverso poche reazioni. Produzione ed utilizzazione dell'energia, da parte delle cellule, ha lo stesso meccanismo nelle tante specie animali, dai protozoi fino ai mammiferi.

Ritornando alle stelle, la domanda sorge a questo punto spontanea su quale sia il ruolo dello "smog interstellare"; di quella spazzatura spaziale tinta di nero, cocktail tra i più micidiali. A prima vista potrebbe sembrar spazzatura rabbiosamente eruttata da fucine giganti. Ad uno sguardo più attento, esso mostra un disegno ed un mirabile fine.

Tra le nubi oscure riaffiora la luce, solleva il velo su di un grande mistero, non più del tutto celato.

* * *

4) DA UN FIRMAMENTO TINTO DI NERO, A PELLE E CERVELLO

La natura sulla terra è variopinta. Trascendendo valori puramente estetici, i colori svolgono un ruolo più unico che raro, nella comunicazione tra mondi diversi (vegetale, animale, minerale).

Il colore è strumento di comunicazione. Il meccanismo con cui il colore si forma è fisico: esso avviene tramite cambiamenti di stato degli elettroni nella materia.

Il colore è un fenomeno elettrico. Luce ed elettricità vengono trasformate l'una nell'altra, con facilità: sono due aspetti di una stessa natura.

Un reticolo, un prisma, una goccia di rugiada scompongono la luce nei colori dell'arcobaleno e ad ognuno di questi colori corrisponde la frequenza di un'onda elettromagnetica. Un corpo appare bianco perché riflette tutta la luce, nero se invece l'assorbe. Al sole il bianco fresco ci sembra, mentre scotta il nero. Il nero non è quindi un colore, è la sua negazione: eppure nell'uso corrente, chiamiamo il nero un colore, alla stregua degli altri. Tra colore e struttura del colorante, esiste un rapporto preciso ed i pigmenti vengono classificati sulla base della loro struttura carotinoidi, pteridine, porfirine e così via.

I pigmenti neri fanno eccezione. Essi vengono raggruppati secondo il colore che non è un colore, trascurando l'estrema diversità di molti di essi: è caos tinto di nero.

I materiali neri terrestri, a differenza di quelli spaziali di tipo binario (C, H) o ternario (C, H, N) in genere sono ossigenati. Essi si ottengono facilmente polimerizzando molecole semplici e vengono denominati dalla sostanza che li ha generati: nero di acetilene, di benzene, anilina, pirrolo, tiofene, indolo, piridina, chinolina, isochinolina e così via.

Quelli prodotti da organismi viventi sono ben rappresentati sia nel mondo animale (occhi, pelle, capelli, ecc.) che vegetale (semi, fiori, frutti, legno, ecc.). Essi furono chiamati melanine[20] (= nero) e spesso derivano da sistemi aromatici ed eterociclici polidrossilati[21].

A prescindere dal precursore che le ha generate e perciò dai suoi sostituenti, le melanine presentano proprietà

tipiche della materia nera e queste possono venir ricondotte alla natura dello stato solido. Il materiale nero è diffuso in tutto l'universo ed è quasi sempre amorfo, non cristallino. Dalla litosfera e biosfera al cosmo, esso possiede proprietà chimiche e fisiche interessanti sia per le implicazioni col processo vitale, sia per lo studio astrochimico:

- EPR (Electronic Paramagnetic Resonance);
- Proprietà elettriche ed ottiche;
- Modifica delle proprietà di superficie sotto l'azione di campi elettrici e magnetici;
- Spettro di diffrazione ai raggi X[22];
- Sensibilità a radiazioni che producono ionizzazione e lisi dei legami covalenti[23];
- Frammentazione della struttura per bombardamento atomico veloce, raggio LASER, pirolisi, ossidazione;
- Formazione di complessi a trasferimento di carica;
- Permeabilità a gas e liquidi.

Le melanine sono "frutto terrestre" e perciò quasi sempre ossigenate: la terra è il pianeta dell'ossigeno; l'ossigeno è vita. Le melanine sono composti ternari (C, H, O), o quaternari (C, H, N, O) oppure più complessi (C, H, N, O, S, ...): la vita ama la complessità e le melanine sono frutto di organismi viventi.

Gli eterocicli policiclici neri sono figli di stelle e navigano nello spazio: potremmo chiamarli "melanine spaziali". Essi sono quasi sempre composti ternari (C, H, N), più raramente quaternari: il cosmo ama la monotonia. Le melanine terrestri e spaziali hanno alcuni elementi in comune (C, H, N): esse sono costruite secondo lo stesso principio e la parentela viene tradita dalla struttura. L'ossigeno differenzia le due classi senza intaccare però alcune proprietà fondamentali.

Struttura simile eppur diversa, ruolo simile oppure diverso?

* * *

Nella struttura di tutti i pigmenti, si riconosce un concetto guida: un esteso sistema policoniugato radical-polaronico detto spina di *Little*[24], nel quale elettroni spaiati creano bande di conduzione. Le particelle nere sono semiconduttori amorfi e presentano conducibilità elettrica, la quale può assumere valori notevoli con il drogaggio. Le melanine presentano uno spettro di diffrazione ai raggi X, che è simile a quello della grafite, o

di un fullerene gigante.

La stretta parentela tra melanine e grafite si esprime nel color nero, nel segnale EPR, nella conducibilità elettrica e nella sensibilità all'ossigeno, per citar solo alcuni parametri. La parentela è così stretta da poter considerare la grafite in senso lato la melanina naturale più semplice: la "Protomelanina" dell'era prebiotica.

Come altre particelle nere, le melanine sono sensibili alla luce (fotoionizzazione e fotomolisi) ed al raggio laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), il quale provoca una vera e propria esplosione della struttura. Questa proprietà trova molteplici impieghi pratici: in dermatologia[25] per trasformare pelle nera in bianca, nel restauro di opere d'arte, nella pulizia di monumenti (restauro della basilica di San Pietro) e tanti altri.

Il collasso delle particelle nere è stato studiato tra l'altro a scopo cosmo-chimico, bombardando la grafite con il laser (l'esperimento portò alla scoperta dei Fullereni e del famoso C₆₀)[26].

Non sembra sia stato ulteriormente indagato, se una simile reazione avvenga sulla polvere nera interstellare, né si sa con certezza se nello spazio esistano fonti di raggi simili al laser, Ciononostante, sembra verosimile che fotoscissioni analoghe giochino un ruolo non indifferente nella fotolisi dei polimeri eterociclici neri presenti nello spazio: in effetti le piccole molecole organiche associate alla materia nera indicano una frammentazione in atto.

Le melanine traggono origine da composti ossidrilati (ortodifenolici) di sistemi aromatici come benzene, indolo, pirrolo, piridina, chinolina.

DOPA, DHI (5,6-Diidrossindolo), DHICA (acido 5,6-Diidrossindol-2-carbossilico), dopamina, adrenalina, serotonina, 5,6-diidrossitriptamina, 5,6-diidrossi-7-metil-tetraidroisochinolina (salsolinolo)[27], sono alcune sostanze, che svolgono un ruolo nella neurotrasmissione degli organismi viventi, e che hanno la proprietà di produrre particelle nere (melanogenesi), a loro volta dotate di ruolo biologico.

La melanogenesi è una reazione complessa di tipo radicalico. La prima fase consiste nella formazione di oligomeri, in cui sono presenti catene policoniugate assemblate secondo lo schema della spina di Little. La seconda fase è caratterizzata dall'autoassemblaggio delle varie unità fino a raggiungere strutture grafite. Questo modello è universale e vale per le melanine terrestri e spaziali (nel caso delle prime va opportunamente considerato il ruolo dell'ossigeno e degli enzimi operanti sulla terra).

Le melanine sono in grado di legare svariate sostanze ed ioni sia per salificazione (carbossili, basi azotate) che per coordinazione in complessi di tipo porfirinico o grazie a fenomeni interstiziali. Anche vari gas e acqua possono venir intrappolati dalle melanine (adsorbimento), come avviene nel caso del carbone attivo e dei piccoli fullereni (C₆₀ e C₇₀) con alcuni gas nobili. L'intrappolamento di ossigeno ed acqua può suggerire nuovi ruoli biologici delle melanine quale matrice per reazioni guidate.

Il sistema porfirinico permette la formazione di svariati complessi, aiutando a spiegare l'affinità per ioni e

metalli, l'attività perossidica, l'adsorbimento di gas, la coordinazione di molecole d'acqua, la conduttività elettrica.

Queste proprietà ed il fatto che le melanine (seppur differenti da quelle attuali per la mancanza di ossigeno) dovevan già esser presenti sulla terra nell'era prebiotica, ha portato ad ipotizzare un loro ruolo nell'autoassemblaggio delle prime molecole organiche.

In qualità di matrice, questo materiale offrirebbe molti vantaggi, oltre al semplice assorbimento dei reagenti da parte dei minerali. In contrasto con la monotona simmetria di un reticolo minerale, le particelle nere possono offrire una vasta diversità di configurazioni steriche, sia con le proprie superfici esterne che con quelle porose interne. Se si cerca una data combinazione di siti stereospecifici e relativi gruppi funzionali, aventi anche la capacità di legare ioni metallici, le particelle di melanina sembrano più idonee (rispetto ai minerali come argilla e piriti) quale prototipo di una struttura dal comportamento enzimatico. Sempre in quest'ambito v'è sottolineato, che (come vien comprovato da studi di risonanza di spin elettronico EPR) le melanine posseggono caratteristiche strutturali simili ai setacci molecolari ed alle resine a scambio ionico. Esemplicando, l'enzima è una matrice che intrappola i reagenti ed è provvista di un centro metallico (catalizzatore). Le melanine corrispondono a questo modello di enzima primigenio. La conduttività elettrica delle melanine, le gabbie fullereniche, le proprietà di superficie, gli elettroni spaiati, l'idratazione, l'attività interstiziale, cambiano reversibilmente applicando un potenziale elettrico: la melanina elettroattiva svela così un'altra faccia della propria natura: una faccia flessibile e mutevole, del tutto inaspettata nella rigidità della struttura.

Sotto l'azione di calore, radiazioni potenti e scariche elettriche, la matrice melaninica ci riporta all'era prebiotica, quando derivati del carbonio venivano organizzati in molecole semplici, sempre più complesse, fino ad arrivare agli organismi viventi.

* * *

L'età del nostro pianeta st'è scritta nelle sue rocce e la sua nascita, connessa con l'esplosione di una supernova, fu certo sofferta.

Lo testimoniano l'uranio radioattivo (^{235}U) attualmente presente, i suoi prodotti di scissione, nonché gli sterminati giacimenti di metalli pesanti: elementi che non si formano durante la normale evoluzione stellare, bensì a seguito di fusioni violente.

Dalle stratificazioni geologiche e radioattività delle rocce, l'inizio della terra come pianeta indipendente nello spazio, è stato datato a 4,5 miliardi di anni fa.

Da qui si deduce, che la vita anaerobica iniziò 3,6 miliardi e quella aerobica 2,5 miliardi di anni fa o giù di lì; restan quindi 900 milioni di anni tra nascita di vita e pianeta[28] (era prebiotica).

L'atmosfera odierna è dominata da azoto ed ossigeno, con piccole percentuali di anidride carbonica CO_2 e gas instabili H_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 , NO_2 , NO , SO_2 , O_3 [29].

Quelle di Venere e Marte son dominate invece da CO₂ con piccole percentuali di ossigeno e azoto [30]. Facendo un paragone tratto dalla vita di ogni giorno: la nostra atmosfera è come la miscela di gas carburanti che fa pulsare il motore dell'auto: quella di Venere e Marte è invece come i gas di scarico degli stessi motori. Nel primo caso è sinonimo di vita, nel secondo è esausta, oramai morta. Non sappiamo con esattezza com'era l'atmosfera primigenia terrestre. Possiamo solo far supposizioni. Si immagina che fosse riducente e avesse perciò la capacità di legare l'ossigeno ed impedirne la comparsa allo stato puro. L'ossigeno comparve molto più tardi, liberato da microrganismi fotosintetizzatori: è un dono della vita e del sole.

Dalla reazione dell'ione ferroso (Fe⁺⁺) con l'acqua (H₂O), si formava copiosamente idrogeno gassoso (H₂), che si disperdeva nell'aria. L'idrogeno veniva nel contempo anche eruttato dai vulcani in gran quantità assieme ad anidride carbonica (CO₂).

Tutto ciò contribuiva a render aria ed oceani molto riducenti: un quadro del tutto differente da quello presente. Se oggi, ad esempio, buttassimo a mare la carcassa d'un auto, presto non avremmo che un mucchio di ruggine: l'ossigeno ossida il ferro senza pietà. In quei tempi lontani, l'auto invece si sarebbe disciolta senza lasciar traccia.

Nei primi cinquecento milioni di anni dalla sua formazione, sembra che la terra sia stata bombardata da piccoli pianeti, asteroidi, comete ed altri residui della nebulosa solare. Le tracce di questi apocalittici scontri sono tuttora palesi nella miriade di crateri piccoli grandi ed immensi, finora scoperti in varie contrade [31].

A parte i danni meccanici causati da questa "pioggia" spaziale, è verosimile che con essi siano arrivate tante molecole organiche semplici e complesse, stivate nei grani delle nubi interstellari. Si veniva a creare così sulla crosta terrestre, nelle acque marine e lacustri una "protomiscela" di reagenti pronta per ulteriori combinazioni, dai biomonomeri ai biopolimeri.

Nell'era prebiotica proseguivano sulla terra reazioni chimiche già abbozzate nello spazio e se ne sviluppavano altre adeguate alle condizioni ambientali profondamente mutate. La temperatura passava dallo zero quasi assoluto dello spazio ai 20-30°C terrestri. Le molecole non più congelate, nei grani erano divenute mobili e superattive, con gran possibilità di rimescolamento nelle acque agitate da intense maree. Le possibilità cinetiche di scontro e reazione con partners differenti aumentavano a vista.

Il mezzo di reazione ora liquido e debolmente acido favoriva la solubilizzazione di sostanze basiche (ammine) e le reazioni di addizione e condensazione con altre funzioni (p.e. aldeidi + nitrili → amminoacidi), mentre l'ambiente riducente salvaguardava prodotti sensibili (aldeidi, alcoli, fenoli, ecc.) dall'ossidazione.

L'acqua schermava i raggi UV e partecipava attivamente a reazioni di idrolisi ed idratazione. Nuove possibilità di assemblaggio di strutture complesse venivano create all'interfaccia solido/liquido, solido/gas, tra reagenti disciolti o gassosi con matrici inorganiche (argilla, pirite) e organiche (melanine).

Per scissione dell'acqua (H₂O), si formavano radicali ossigenati altamente reattivi, dando l'avvio a nuove reazioni e nuovi composti: l'era dell'ossigeno presto sarebbe spuntata. L'aumento vistoso della temperatura

stimolava, nel nuovo ambiente terrestre, reazioni prima bloccate per energia di attivazione carente.

Una miriade di ioni metallici, liberi o chelati in opportune matrici (melanine), pullulava nell'ambiente marino e lacustre: nasceva così la catalisi chimica, che darà nell'era biotica l'abbrivio agli enzimi.

La "provetta prebiotica" divenne sempre più grande, si dilatava a dismisura; abbracciava oramai laghi mari ed oceano: la zuppa biologica era pronta per la cottura.

* * *

Visto che la pentola è pronta per la cottura, sorge spontaneo il quesito se la zuppa sarà semplice frutto del caso o sarà invece preordinata, guidata in qualche maniera e misura. Il quesito è lecito, la risposta difficile: in natura è scontro continuo tra gioco del caos e tendenza all'autorganizzazione. Lo studio delle scienze e della chimica in particolare, spinge verso l'ordine, verso un principio ordinatore di ogni fenomeno: proviamo ad esaminare due esempi concreti, uno tratto dalla fisica ed una dalla biologia.

Abbiamo un universo fatto d'idrogeno . In questo il carbonio è l'elemento sul quale si basa la vita: resta difficile capire perché si sian formate quantità così immense di questo elemento[32].

La sintesi del carbonio è una sequenza di eventi improbabili favoriti energeticamente: comincia con la fusione di due atomi di elio che formano berillio, un isotopo talmente instabile, da doversi disintegrare subito, rigenerando elio. Ma il berillio, invece, si fonde con un altro atomo di elio e produce carbonio. Quest'ultima reazione è improbabile ma favorita: l'energia combinata di berillio + elio (7,370 MeV) è infatti di poco inferiore a quella del carbonio (7.656 MeV). Reagendo con elio, il carbonio dovrebbe a sua volta formare ossigeno: questa reazione non è però favorita essendo il livello energetico dell'ossigeno (7.1187 MeV) inferiore a quello dei reagenti (C+He=7.1616 MeV), seppure di poco. Le probabilità che i livelli energetici delle sequenze He, Be, C, O siano in armonia con quello necessario sono basse, eppur sufficienti: prevale il bilancio energetico sul gioco del caso: abbiamo così un universo tinto di nero, come il carbone. Secondo il darwinismo, le prime forme di vita complessa (alghe azzurre, batteri) si svilupparono nell'arco di 500 milioni di anni, partendo da un brodo molecolare casuale. Un lasso di tempo francamente breve per ottenere tal complessità, attraverso il gioco fortuito di reazioni chimiche e mutazioni casuali. La chimica segue leggi precise. Le molecole seppur libere di oscillare, vibrare, muoversi alla rinfusa, tendono ad organizzarsi secondo linee predeterminate. Lo stesso concetto di valenza chimica o di affinità è deterministico: gli atomi non sono liberi di accoppiarsi alla rinfusa: obbediscono alle leggi del legame chimico, della valenza, dell'affinità. Lo stesso vale per le molecole che sono raggruppamenti di atomi, accoppiati secondo un disegno preciso. I gradi di libertà di atomi e molecole non sono infiniti: poco è lasciato al caso.

L'evoluzione della materia, iniziata da particelle elementari, è progredita con atomi e molecole all'interno di stelle e nubi interstellari. Gli ecosistemi planetari sono costituiti da popolazioni di organismi disparati, questi da

cellule; le cellule da proteine; le proteine da molecole a blocchi; le molecole da atomi, questi da particelle subatomiche.

La natura (dai quark alle galassie e dai batteri agli ecosistemi planetari) tende alla complessità, all'autorganizzazione: le particelle subatomiche si sposano in atomi e molecole; queste in biomonomeri prima e polimeri poi; i protobionti in strutture ed organismi pluricellulari, che a loro volta danno luogo a sistemi sociali ed ecologici[33].

La nascita in tempi così brevi, di questa pluralità di organismi e strutture, giocoforza riduce la casualità dell'evoluzione ed altera le probabilità di variazione, a favore di esiti ordinati e coerenti.

Sempre più verosimili appaiono quindi le connessioni tra gli ambiti fisici chimici e biologici della natura: sono queste interazioni ad far prevalere l'ordine sul caos.

* * *

5) *LO SCRIGNO OSCURO DELLA VITA*

Le nostre visioni di cosmo e vita sono cambiate dall'inizio delle culture e si sono capovolte nel volgere degli ultimi anni, sotto la spinta di tecnica e scienza.

Oggi sappiamo che lo spazio tra stelle e pianeti vuoto non è, come una volta creduto. Esso pullula di materia: vi volteggiano atomi, ioni, molecole semplici ed anche complesse: talune di queste molecole esistono solo nell'ambiente stellare, molte sono ben note nel mondo terrestre. Tra queste vi sono vari composti necessari alla sintesi di proteine, peptidi, carboidrati, lipidi: macromolecole base degli organismi viventi.

Le nebulose hanno smarrito ogni magico aspetto e somigliano sempre di più a grosse discariche di spazzatura stellare tinta di nero: cumuli giganteschi di materia rarefatta tutta polvere e grani di varia misura, che vivono una propria "vita inorganica" organizzata. I grani crescono, diminuiscono di numero e mole, sono in evoluzione perenne. Essi mostrano proprietà ottiche importanti (diffrazione, assorbimento di radiazioni elettromagnetiche e corpuscolari), proprietà elettriche (spostamento di cariche, effetto fotoelettrico), proprietà chimiche (reazioni fotolitiche, fotosintetiche, dissociazioni, combinazioni). Proprietà singolari che si evolvono ed avvicinano a vista.

Nei grani, veri piccoli laboratori spaziali, a temperature vicine allo zero assoluto, avvengono delicate reazioni fotochimiche, di grande rilievo per la futura biogenesi: materiali complessi vengono scissi in frammenti e questi ricombinati in molecole ossigenate e azotate (alcooli, aldeidi, acidi carbossilici, ammine, nitrili, amminoacidi, fenoli, ecc.).

I polimeri neri sono ottimi conduttori e mostrano un pronunciato effetto fotoelettrico (trasformazione di luce in corrente). Questa proprietà è posseduta in misura ancora maggiore dai complessi a trasferimento di carica, che

facilmente si formano dai polimeri neri. E' verosimile quindi, che essi giochino un ruolo nella evoluzione delle nubi stellari. Tutto questo assume particolare valore, considerando che stelle e pianeti si formano da nebulose stellari per collasso gravitazionale.

I polimeri neri, nati probabilmente da polimerizzazione di acetilene ed azoto nelle stelle giganti, svolgono nelle nubi un triplice ruolo, come:

- Strutture di supporto: proprietà meccaniche, elettriche ed ottiche (trasferimento di cariche, diffrazione ed assorbimento di radiazioni, trasformazione di luce in corrente);
- Accumulatori e distributori di energia chimica;
- Magazzini spaziali di carbonio, idrogeno e azoto da cui ricavare molecole semplici ("mattoni" per biogenesi).

Analoghi triadi di ruoli viene svolta sulla terra dai biopolimeri organici, evidenziando come la materia tenda ad organizzarsi e come l'ordine cosmico abbia dato la sua impronta al mondo vivente[34].

Il carbonio, assieme ad idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo e fosforo, rappresenta la base della vita. Affinchè vita nasca, questi elementi (oltre ad altri in piccole tracce) devono trovarsi assieme nel luogo giusto, al momento giusto ed in forma appropriata. Essi vengono estromessi dalle fucine delle stelle giganti in forma elementare e combinata: il carbonio come polvere di

carbone, fuliggine, grafite, CO, CH₄, C₂H₂; l'idrogeno come H₂, H₂O; l'ossigeno come O₂,

H₂O; l'azoto come N₂, NH₃, NO, ecc. I polimeri neri rappresentano le forme più condensate di C, H, N: ordinatamente impacchettati in moduli solidi, questi elementi possono così intraprendere il loro viaggio interstellare senza disperdersi (idrogeno e azoto, gassosi per natura sono intrappolati nelle maglie della materia solida). Con la polimerizzazione si raggiunge un duplice scopo: compattare gli elementi chiave ed accumulare energia chimica. Nelle nubi, i polimeri verranno quindi scissi fotoliticamente, ed i loro frammenti opportunamente ricombinati con radicali ossigenati ed ammoniaci (ricavati dai ghiacci).

La melanogenesi è una reazione radicalica complessa, che porta alla formazione di polimeri neri cosmici e melanine terrestri. Il processo segue un modello universale valido per i materiali neri sia terrestri che spaziali (nel caso delle melanine terrestri va considerato il ruolo di ossigeno ed enzimi presenti sulla terra).

Grazie a particolari proprietà (conduttività, struttura grafiteo-fullerenica, proprietà di superficie, attività interstiziale), le melanine prebiotiche terrestri potrebbero aver giocato un ruolo notevole nell'autoassemblaggio delle molecole organiche primigenie, fungendo da prototipi di sistemi enzimatici.

La materia carboniosa interstellare formata da strutture eterocicliche policondensate nere, già note sulla terra, esplose per fotolisi in frammenti più piccoli, i quali si ricombinano con radicali ossigenati, formando biomonomeri simili e/o uguali a quelli già conosciuti sulla terra.

I polimeri neri svolgono un triplice ruolo come:

- Strutture di supporto grazie alle proprietà meccaniche elettriche ed ottiche;
- Accumulatori e distributori di energia chimica;
- Magazzini spaziali di carbonio idrogeno e azoto sotto forma di “moduli compatti solidi” dai quali ricavare frammenti molecolari semplici (“mattoni” per biogenesi).

I materiali neri svolgono un’azione protettiva dalle radiazioni cosmiche sul materiale organico e regolano gli equilibri ione/radicale/molecola nelle nubi interstellari.

Le particelle nere possono esser viste sia come assemblatrici di atomi e molecole sia come generatrici di altre specie molecolari, attraverso il loro annichilimento. Un unico principio architettonico cosmico organizza materia vivente e materia interstellare.

-

[1] B.J.R. Nicolaus, R.A. Nicolaus, M. Olivieri “*Riflessioni sulla materia nera interstellare*” Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. LXVI, 1999.

[2] Stephen Hawking “*Dal Big Bang ai buchi neri*” Rizzoli, Milano 1992; Eric J. Lerner “*Il Big Bang non c’è mai stato*” ediz. Dedalo 1994.

[3] I radiotelescopi sono essenzialmente strumenti muniti di grandi antenne direzionali. I ricevitori e gli amplificatori possono essere sintonizzati su segnali di frequenza anche molto debole. In genere una ricerca viene effettuata sintonizzando il radiotelescopio ad una data frequenza (la frequenza di solito è lievemente corretta per considerare l’effetto *Döppler* dovuto al moto relativo della terra e degli oggetti celesti osservati). Studi di laboratorio indicano che puntando il radiotelescopio verso un appropriata zona interstellare ed integrando il segnale ricevuto è possibile determinare se una molecola emette alla stessa frequenza o preferibilmente un set di frequenze. Occasionalmente, durante questi esperimenti venivano rilevate linee non corrispondenti a valori di frequenza conosciuti. Specie chimiche come ioni e radicali sono relativamente stabili ed abbondanti in un ambiente rarefatto in condizioni di non-equilibrio. Quindi le speciali condizioni spaziali stabilizzano alcune molecole di difficile studio in laboratorio: un esempio particolare di ciò è il caso dei poliini interstellari.

[4] Si stima che 4.5 miliardi di anni fa si siano formate terra e luna. Successivamente si sono verificati intensi bombardamenti di meteoriti, mentre le prime forme di vita sono comparse tra i 4.4 e i 3.8 miliardi di anni. Attorno ai 3 miliardi di anni, si pensa si siano formati i primi organismi in grado di eseguire processi di fotosintesi e di liberare ossigeno nell’atmosfera. Si è sviluppata solo più tardi (ca. 2 miliardi di anni) un’atmosfera ricca di ossigeno, capace di sostenere i primi organismi eterotrofi. Da carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto (C, H, O, N) presenti nell’atmosfera primitiva, si formarono, sotto l’azione congiunta di radiazioni, scariche elettriche e temporali, una miriade di molecole organiche dilavate poi dalle piogge ed accumulate nelle acque.

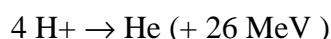
La presenza di sostanze organiche in oggetti extraterrestri suggerisce che i componenti essenziali dei biopolimeri si formino facilmente in natura e potrebbero essersi formati ca. 4 miliardi di anni fa,

attraverso reazioni non biologiche (J. Orò “*Stage and mechanisms of prebiological organic synthesis*” in S. W. Fox “*The origins of prebiological systems*” Acad. Press N. Y. 137 – 171 (1965)).

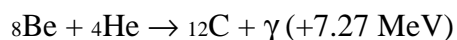
Resta aperto il problema di come si sia passati dai primi composti organici molto semplici alle proteine funzionali e al sistema informativo a base di acidi nucleici, il quale garantisce riproduzione e conservazione di funzioni. Pur non avendo prove sufficienti, si suppone che i catalizzatori primitivi dei primi composti siano stati le argille e gli ammassi di pirite (analogo ruolo è stato proposto per le malanine, pur non disponendo a quei tempi di conoscenze adeguate sulle loro proprietà; Blois in loc. cit.). L’universalità del codice genetico, uniforme in tutti gli organismi, dai virus ai batteri all’uomo, è uno degli argomenti più forti a favore dell’unicità dell’origine di tutti gli esseri viventi (La piccola Treccani, vol. XII, pag. 868-869, Ist. Enciclopedia Italiana Roma (1997)).

[5] Enciclopedia delle Scienze Fisiche, Istituto della Enciclopedia Italiana fondata da Giovanni Treccani, vol. I, 381; vol. III 629-645 (1992).

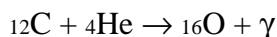
[6] Come tutti gli elementi biogeni, il carbonio subisce una serie di trasformazioni cicliche e passa continuamente dal mondo minerale a quello degli esseri viventi e viceversa. Tutto il carbonio degli esseri viventi proviene direttamente o indirettamente da quello della anidride carbonica (CO₂) dell’atmosfera. Le stelle si formano per collasso gravitazionale di nubi di gas e polvere. Nelle prime fasi della loro vita, esse sono riscaldate dall’energia gravitazionale liberata nella contrazione, che si trasforma in energia termica. Ad un certo punto la temperatura interna diventa abbastanza alta da innescare reazioni di fusione nucleare che alimenteranno la stella fino ad esaurimento del combustibile, formato da idrogeno ed elio:



Quando è bruciato l’idrogeno disponibile, si innesca la fusione dell’elio in carbonio:



Contemporaneamente ma in misura molto minore, il carbonio formato capta elio generando ossigeno:



Quando è esaurito l’elio, si innescano reazioni nucleari più massicce che portano tramite vari metalli pesanti fino al ferro: (O → Ni → Mg → ²⁸Si → ⁵⁶Fe) la catena si arresta col ferro, dato che le altre fusioni sono endotermiche. La differenza di composizione dei pianeti del nostro sistema solare dipende dalla temperatura della nebulosa originaria, che è più elevata nelle vicinanze del sole che non in periferia. (“La piccola Treccani”, loc. cit.).

[7] H.W. Kroto “*Semistable molecules in the laboratory and in space*”, Tilden lecture, J. Chem. Soc. rev. 11, 435-491 (1982); “*Chemistry between the stars*” New Scientist 79, 400-403 (1978).

[8] B.J.R. Nicolaus, R.A. Nicolaus, *Speculating on the band colours in nature*, Atti della Accademia Pontaniana, vol. XLV, 365, ed, Giannini, Napoli (1997); R.A. Nicolaus, *Divagazioni sulla struttura a banda del colore in natura: nero*, Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, vol. LXIV, pag. 146-213 (1997); R.A. Nicolaus, *Coloured organic semiconductors: melanins*, Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, vol. LXIV, pag. 325-360 (1997); B.J.R. Nicolaus, R.A. Nicolaus “*Melanins, biological garbage or jewel*” scientific communication presented at the meeting of the european society for pigment cell research - Sept. 23-26 (1998), Prague – Pigment cell research vol. 11, 233 (1998).

[9] Klaus-Heinrich Homann “*Fullerenes and soot formation-new pathways to large particles in flames*” *Angew. Chemie ind.* Ed. 37, 2434-2451 (1998).

[10] Ronald G. Harvey “*Polycyclic aromatic hydrocarbons*” Wiley-VCH New York 1997.

[11] E. Clar “*Polycyclic hydrocarbons*” Academic press, New York 1964.

[12] R.G. Harvey “*Polycyclic aromatic hydrocarbons, chemistry and carcinogenicity*” M. Coombs ed., Cambridge university press, Cambridge 1991.

[13] I. Gutman, S. Cyvin “*Introduction to the theory of benzenoid hydrocarbons*” Springer Verlag Berlin, 1989.

[14] L.J. Allamandola, A.G. Tielens, J.R. Barker, *Astrophys. J.* 1985, 290, L25.

[15] Il *Bitume* è costituito da miscele di idrocarburi (naturali od ottenuti per pirolisi dei greggi di petrolio o miscele di entrambi) di consistenza solida o semisolida e colore scuro fino al nero. Il *Petrolio* (Petrae Oleum = olio di sasso) è costituito da miscele fluide di idrocarburi naturali solidi, liquidi e gassosi. I composti azotati sono derivati di chinolina, piridina, pirrolo, basi aromatiche e non. L'origine del petrolio è organica (naftogenesi). Gli *Scisti bituminosi* sono scisti ad alto contenuto di chereni. Per riscaldamento danno petrolio liquido. Sono molto diffusi e di origine biologica. Il *Carbone* è un materiale composto prevalentemente da carbonio, proveniente da una progressiva decomposizione di sostanze organiche per lo più di origine vegetale, attraverso un procedimento naturale che interessa intere ere geologiche. La *Grafite* è una forma allotropica del carbonio Minerale tenero ed untuoso al tatto, buon conduttore di elettricità e calore. Non fonde fino a 3000° C Si ossida solo con HNO₃ e HClO₃ a caldo con formazione di acido grafítico ed indi mellítico.

[16] Le molecole organiche semplici tendono ad organizzarsi in molecole più complesse : *biomonomeri* (glicerolo, acidi grassi, amminoacidi, zuccheri, fenoli). Questi a loro volta tendono ad organizzarsi in macromolecole (*biopolimeri*) dotate di funzioni vitali: (lipidi, proteine, carboidrati, lignine, tannini).

[17] Lo *stato di vita* continua a resistere a tutti i tentativi di definizione fisica e filosofica. Può venir considerato come uno stato comune della materia che si trova sulla superficie della terra e negli oceani. Tale stato consta di combinazioni complesse degli elementi C, H, O, N, S, P con altri elementi in tracce. Più semplice risulta definire i caratteri fondamentali degli *esseri viventi*:

1. Esseri viventi si generano sempre da esseri viventi
2. Rivestono una forma definita e costante
3. Sono costituiti da cellule, unità fondamentali di struttura e funzione
4. Hanno la proprietà di costruire il proprio corpo a spese delle sostanze chimiche che ricavano dal mondo esterno
5. Mantengono rapporti continui con l'ambiente e sono capaci di reagire a determinati stimoli
6. Non sono perenni, ma sono destinati a scomparire dopo aver attraversato le varie fasi di un ciclo vitale, durante il quale si riproducono; a questa caratteristica è connessa la capacità di evoluzione attraverso le generazioni cfr. La piccola Treccani, vol. XII, pag. 868, Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma (1997).

[18] G.M.Badger *Progr. Phys. Org. Chem.* 1965, 3, 1-40

[19] M.P. Bernstein, A. Scott, A. Sandford, L.J. Allamandola “*Dallo spazio le molecole della vita*” *Le Scienze* **373**, 34 – 42 (1999); E.L.O. Bakes “*The astrochemical evolution of the interstellar medium*” Twin Press, Astronomy Publishers, 1997; M. Bernstein et al. “*Uv irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: production of alcohols, quinones and ethers*” *Science* **283**, 1135 – 1138 (1999)

[20] Tra le melanine si distinguono le feomelanine (da melanogeni solforati), le allo melanine (da polifenoli) e le eumelanine (da melanogeni azotati). Questi derivati polinucleari o policiclici vengono spesso chiamati “polimeri”. Questa definizione, correntemente usata in questo lavoro per semplicità non è corretta, considerata la struttura eterogenea di questi materiali.

[21] G. Prota “*Melanins and melanogenesis*”, J. Wiley, New York 1992; W. Montagna, G. Prota, J.A. Kenney, Jr. “*Black skin structure and function*” Academic Press inc., New York, 1993.

[22] G.W. Zajac, J.M. Gallas, J. Cheng, M. Eisner, S.C. Moss, A.E. Alvarado-Swaisgood, *The fundamental unit of synthetic melanin: a verification by tunneling microscopy of X-ray scattering results*, *BBA* **1199**, 271 (1994); J. Cheng, S.C. Moss, M. Eisner, P. Zschock, *X-ray characterization of melanins-I*, *Pigment Cell. Res.* **7** 255,, (1994); J. Cheng, S.C. Moss, M. Eisner, *X-ray characterization of melanins-II*, *Pigment Cell. Res.* **7** 263, (1994); M. Olivieri, R.A. Nicolaus “*Sulla DHI melanina*” *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat.* Vol. LXVI (1999).

[23] B. Kalyanaraman, C.C. Felix, R.C. Sealy “*Photoionization and Photohomolysis of melanins: an electron spin resonance spin trapping study*” *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7327 (1984).

[24] Sulla base di calcolo secondo BCS (Teoria della superconduttività di Bardeen, Cooper Schreiffer). Nel 1964 W.A. Little propose una particolare struttura chimica per i superconduttori organici, formata da una catena polinsatura detta “SPINA”, sostituita in varie posizioni da eterocicli (spesso ibridi di risonanza) con poli cationici e contranione. Il termine “Candidato” viene usato per indicare composti e materiali supposti di essere dei semi o superconduttori, sulla base di merito di calcolo. Per esempio, i polimeri polinsaturi (spine) di cui sopra, saranno conduttori o candidati alla conduttività, a seconda dei casi. W.A. Little, “*Possibility of synthesizing an organic superconductor*” *Phys. Review* **134 A**, 1416 (1964).

[25] S.L. Jacques, D.J. McAuliffe, “*The melanosome threshold temperature for explosive vaporization and in thermal absorption coefficient during pulsed laser irradiation*”, *Photochem. Photobiol.* **53** 769 (1998).

[26] H.W. Kroto “*Fullerene cage clusters*”. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2465 (1990).

[27] L. Mosca, C. Blarzino, R. Coccia, C. Foppoli, M.A. Rosei “*Melanins from tetrahydroisoquinolines: spectroscopic characteristics, scavenging activity and redox transfer properties*” *Free Radical Biol. Med.* **24**, 161 (1998).

[28] Dyson Freeman “*Origins of life*” Cambridge Univ. Press, Cambridge 1986.

[29] H.D. Holland “*The chemical evolution of the atmosphere and the ocean*” Princeton Univ. Press Princeton 1984.

[30] Lewis J.S. and Prinn R.G. “*The planets and their atmospheres*” Academic Press, Orlando 1984.

[31] Lovelock James “*Le nuove età di Gaia*” Boringhieri 1992.

[32] Erwin Laszlo “*Alle radici dell’universo*”, Sperling Kupfer, Milano 1993.

[33] Schrödinger Erwin “*Che cos’è la vita?*” Sansoni, Firenze nuova ediz. 1988.

[34] D.E. Ingber, “*Tensegrity: the architectural basis of cellular mechanotransduction*”, Ann. Rev. Physiol. 59 (1997).

_ Indirizzi:

- Bruno J.R. Nicolaus

Via Crescitelli 6, I-20052 MONZA (Tel. 0392496870)

bruno.nicolaus@virgilio.it; www.brunonic.org

- Rodolfo A. Nicolaus

Rampe Brancaccio 9, I-20132 NAPOLI (Tel. 081426147)

RNICOLAUS@TIGHTROPE.IT

Uno degli autori (B.J.R.) ringrazia *Giorgio Tangorra* per le piacevoli e proficue discussioni e per la lettura critica del manoscritto.