

175
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SINTESIS PREBIOTICA DE COMPUESTOS ORGANICOS REDUCIDOS A PARTIR DE LA IRRADIACION GAMMA DE FORMIATOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
B I O L O G O
P R E S E N T A :
JULIO CESAR VEGA ARREGUIN

L

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1998

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

257793



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
Síntesis prebiótica de compuestos orgánicos reducidos a partir
de la irradiación gamma de formiatos.
realizado por Julio César Vega Arreguín
con número de cuenta 9354942-8 , pasante de la carrera de Biología
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario Dra. Alicia Negrón Mendoza
Propietario Dra. Guadalupe Albarrán Sánchez
Propietario Dr. Guillermo Mosqueira Pérez-Salazar
Suplente Dr. Sergio Ramos Bernal
Suplente Q.F.B. María Luisa García-López Galván

[Handwritten signatures and stamps]
 DEPARTAMENTO DE BIOLÓGICOS
 DEPARTAMENTO DE BIOLÓGICOS

Consejo Departamental de Biología

M. en C. Alejandro Martínez Mena

A mis padres, mis grandes maestros.

A Paulina, Susy, Rubí, Paty y Juan.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Alicia Negrón por la dirección de esta tesis, su paciencia y su apoyo constante durante mi estancia en el laboratorio.

A la Dra. Guadalupe Albarrán por la revisión de la tesis y toda su ayuda en la realización de este trabajo.

Al Dr. Guillermo Mosqueira, al Dr. Sergio Ramos y a la Q.F.B. María Luisa García-López por dedicar buena parte de su tiempo en revisar esta tesis y por sus pertinentes comentarios.

A Carmen Labastida y al Laboratorio de Química analítica de la Facultad de Química de la UNAM por su valiosa ayuda en el análisis de las muestras por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.

A Bertha Milla por su ayuda de todo tipo y en todo momento y a Carmen Peza por su apoyo en el laboratorio.

A Fundación UNAM por la beca otorgada para la realización de parte de este trabajo.

Al Dr. Antonio Lazcano-Araujo y a todos los colegas del Laboratorio de Microbiología de la Facultad de Ciencias de la UNAM por su amistad y el constante estímulo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Y por último, quiero agradecer a la UNAM y a todos los amigos que en ella tengo, por soportarme durante tanto tiempo.

2.1.2 MATERIAL	23
2.2 REACTIVOS QUIMICOS	23
2.3 PREPARACION DE LAS MUESTRAS	24
2.4 IRRADIACION DE LAS MUESTRAS	24
2.4.1 DOSIMETRIA	24
2.5 ANALISIS DE LAS MUESTRAS	26
2.6 DETERMINACION DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS FORMADOS	26
2.6.1 REGENERACION DE LA RESINA DOWEX 50w-8X	27
2.7 PRUEBA PARA DETERMINAR ALDEHIDOS Y CETONAS	28
2.8 ANALISIS DE CO Y CO₂	28

CAPITULO III

RESULTADOS	31
3.1 VARIACION DEL pH	31
3.2 FORMACION DE ACIDOS CARBOXILICOS	33
3.3 FORMACION DE GASES	41
3.4 ALDEHIDOS Y CETONAS	41

CAPITULO IV

DISCUSION Y CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	50

CAPITULO I

INTRODUCCION

El origen de la vida sobre la Tierra fue al parecer precedido por un periodo de evolución química, en el cual una secuencia de acontecimientos en la Tierra primitiva llevaron, de simples compuestos inorgánicos, a moléculas orgánicas complejas, y eventualmente a la materia viva. Esta idea fué expresada formalmente por primera vez en la primera mitad del presente siglo por Alexander I. Oparin (1924) y J. B. S. Haldane (1929); y lo que conocemos hasta el momento sobre los acontecimientos que posiblemente tuvieron lugar en esta etapa evolutiva del planeta, permiten desarrollar hipótesis, confrontarlas, hacer experimentos en el laboratorio tratando de imitar las condiciones que probablemente hubo en la Tierra primitiva, y maravillarnos cada vez más del intelecto humano.

La vida en la Tierra no ha dejado de evolucionar desde que surgió, y esta tendencia innata de la materia existente en el Universo, puede aplicarse, desde luego, a los compuestos químicos que precedieron y formaron a los seres vivos.

Las condiciones fisico-químicas existentes en la Tierra primitiva, debieron pues, haber permitido a los átomos y moléculas entonces presentes, una serie de interacciones que llevaron a establecer un nivel de organización y complejidad de la materia mejor conocido como

“vida”. Ahora bien, para estudiar el origen de la vida no estamos obligados a dar una definición precisa de lo que es la vida, aunque ya la hemos señalado como un grado de complejidad de la materia, que si bien este intento de definición es muy general y se aplica a todos los grados de complejidad de la materia en el Universo, resulta muy útil para nuestro propósito.

Algunas características de la materia viva como: reproducción, metabolismo y mutabilidad, entre otras, hacen que cualquier otro grado de complejidad de la materia en el Universo que no reúna tales características, se desvíe de nuestra definición de vida. Esto no significa, desde luego, que no existan otras formas de vida por el momento desconocidas e inimaginables para nosotros en algún lejano lugar del Universo.

Ahora bien, la pregunta sobre el lugar donde la vida se originó, está mas que supuesto que sucedió en el planeta Tierra, el único lugar, hasta ahora, donde sabemos realmente que existe en todo su esplendor. Las hipótesis de la Panspermia y sus variantes (Hoyle y Wickramasinghe, 1981) han quedado prácticamente desechadas, aunque no olvidadas, debido a sus escasos fundamentos y cero evidencias. Además de que no resuelven el problema del origen de la vida, sino que lo transportan a otro lugar.

Por otro lado, no conocemos exactamente cuándo y cómo comenzó la vida. Los estudios sobre tales cuestiones han logrado, hasta la fecha, sólo un ligero avance, aunque no despreciable, en la búsqueda de una

solución razonable a una de las preguntas que más ha inquietado a la humanidad.

En el presente trabajo se revisará brevemente, en primer lugar, la época en la historia de la Tierra en la que probablemente la vida apareció. En segundo lugar, y de forma más extensa, los posibles componentes atmosféricos y su evolución en la Tierra primitiva antes del origen de la vida, así como su interacción con los océanos, para analizar luego el papel que pudieron haber tenido los formiatos en la evolución química prebiótica, es decir, como posibles moléculas precursoras en la síntesis prebiótica de compuestos orgánicos reducidos de interés biológico. Este trabajo considera también a la radiación ionizante como una fuente de energía importante para la síntesis abiótica. La radiación ionizante, y en particular la radioactividad, ha tenido un discreto lugar en los estudios de evolución química. Por otro lado, los formiatos, derivados de una atmósfera neutra a ligeramente reductora, y que pudieron haber estado presentes en cantidades importantes en los océanos primitivos, no han sido estudiados anteriormente en el contexto de química prebiótica.

1.1 EL TIEMPO DISPONIBLE PARA EL ORIGEN DE LA VIDA

Los estudios sobre el origen de la vida se centran actualmente en los acontecimientos químicos que tuvieron lugar en un período de

tiempo de unos 1,000 millones de años después de la formación de la Tierra hace 4,600 millones de años (Gaffey, 1997). Este periodo de evolución química prebiótica fué suficiente para la aparición de unos organismos parecidos a las cianobacterias. Incluso existe la idea de que los procesos prebióticos en el caldo primitivo sólo necesitaron 10 millones de años para dar origen a las cianobacterias (Lazcano y Miller, 1994).

Sin embargo, las cianobacterias, cuyos fósiles de hace 3,500 millones de años son los más antiguos que se conocen (Schopf, 1983; 1987), no fueron en absoluto, los primeros seres vivos sobre la Tierra (Vega-Arreguín, 1996). Una época más probable para el origen de la vida podría ser hace unos 3,800 - 3,900 millones de años, cuando finalizaron, de acuerdo con evidencias provenientes de la luna, los mayores impactos de planetesimales, cometas y meteoros contra la superficie de la Tierra, cuya intensidad declinó de dos a tres órdenes de magnitud, para alcanzar luego la actual tasa de bombardeo por parte de material extraterrestre sobre la Tierra hace unos 3,500 millones de años (Chyba, 1992; Chyba y Sagan, 1992). Tales impactos debieron tener una influencia muy importante en la evolución química y posiblemente se encargaron de frustrar el origen de la vida durante muchos años en el periodo de acreción de nuestro planeta (Maher y Stevenson, 1988; Sleep et al., 1989). De esta manera, aunque la vida haya podido originarse varias veces en la primera parte de la historia de la Tierra, probablemente no sobrevivió hasta el final del periodo principal de bombardeo. Por otro lado, los impactos quizá también representaron una fuente de moléculas

orgánicas e inorgánicas importantes para la química prebiótica en la Tierra primitiva (Chyba y Sagan, 1992). La forma en que pudieron afectarse los procesos de evolución química es muy compleja y difícil de deducir, sin embargo, no resulta imposible ni fuera de nuestro alcance la proposición de modelos rigurosamente fundamentados para el estudio de tales problemas, sin olvidar, por supuesto, que son modelos.

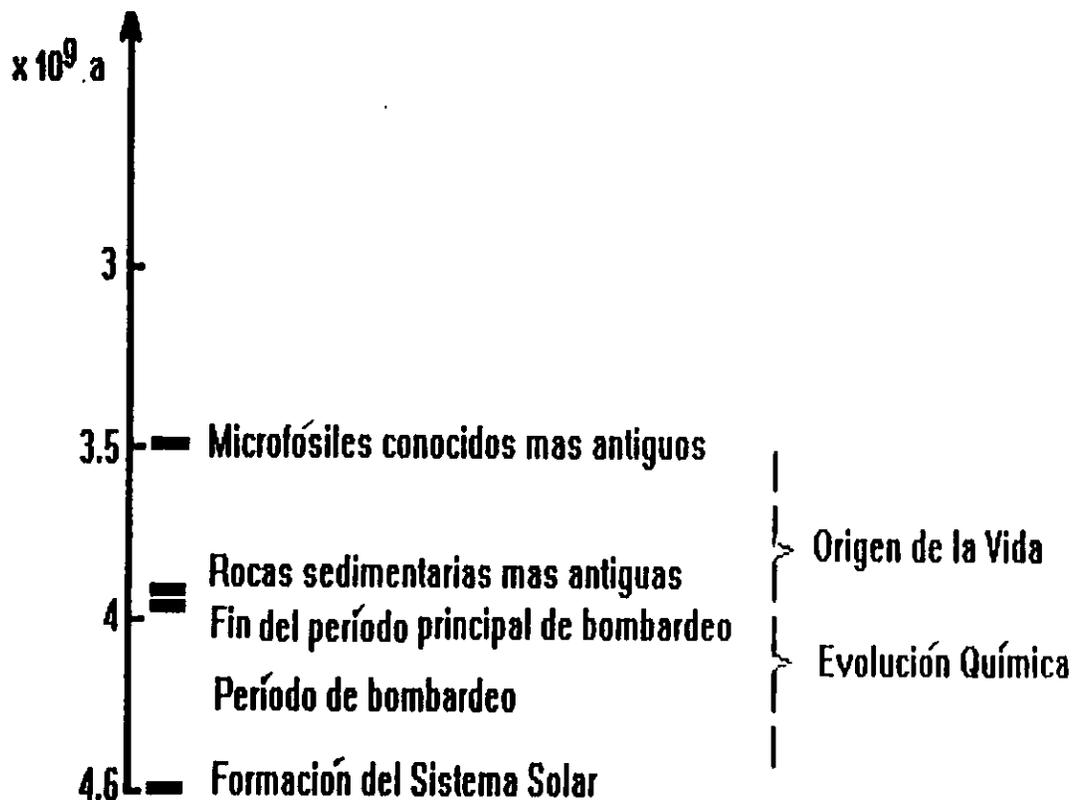


Fig 1. Principales acontecimientos conocidos en la historia temprana de la Tierra.

1.2 LA ATMOSFERA PRIMITIVA DE LA TIERRA

La composición atmosférica en la Tierra primitiva tuvo un papel fundamental en la evolución química y las teorías actuales sobre el origen de la vida. Las consideraciones de Oparin sobre una atmósfera básicamente reductora, fueron retomadas por Urey (1952), quien propuso un modelo cuantitativo en el cual los principales componentes atmosféricos eran el H_2 , NH_3 , CH_4 y H_2O . Urey, se basó principalmente en la composición química de la nube de gas y polvo de la cual probablemente se formó nuestro Sistema Solar, y donde abundaba el hidrógeno. Este modelo de composición atmosférica se vió fuertemente apoyado por el famoso experimento de Miller en 1953 de síntesis abiótica, donde obtuvo, en una mezcla de los gases propuestos por Urey bajo la acción de descargas eléctricas, una gran cantidad de compuestos orgánicos reducidos como aminoácidos e hidroxiácidos, entre otros (Miller, 1953; Miller y Urey, 1959).

Sin embargo, de acuerdo con algunos modelos atmosféricos, la atmósfera primitiva nunca fué tan reductora como se había propuesto, y en la actualidad se considera que estuvo compuesta principalmente de CO_2 , N_2 y H_2O (Walker, 1977; 1985; Owen et al., 1979; Holland, 1984; Kasting, 1993). Más recientemente, Kasting (1990) ha atribuído mayor importancia al CO en la atmósfera por la influencia de los impactos. Aunque la síntesis abiótica de compuestos orgánicos a partir de éstos gases, ha resultado muy ineficiente en ausencia de H_2 y

al usar descargas eléctricas. Lo cual muestra que la eficiencia en la síntesis orgánica se incrementa en atmósferas más reductoras (Cloud et al., 1982).

Es importante señalar que la composición y condiciones atmosféricas existentes antes de que apareciera la vida sobre la Tierra, debieron haber sido propicias para que ocurriera la evolución prebiótica, sin embargo, no podemos considerar como definitivo ningún modelo experimental en el que obtengamos la mayor cantidad y variedad de síntesis abiótica de compuestos orgánicos de importancia biológica; esto representaría más bien un argumento más a favor de dicho modelo.

1.2.1 ORIGEN DE LA ATMOSFERA

Durante la formación de la Tierra a partir de la nebulosa solar primordial, su atmósfera primaria estaba compuesta por los gases que constituían a dicha nebulosa solar y era, por tanto, reductora. Sin embargo, esta atmósfera rica en volátiles fué disipada rápidamente al exterior, como muestra la comparación de las abundancias cósmicas de los gases inertes (He, Ne, Ar, Kr, Xe) con la casi total ausencia de éstos en la Tierra, de los cuales no se conoce ningún proceso selectivo por el que puedan ser expulsados del planeta (Walker, 1977). De esta manera, la Tierra consiste principalmente de los materiales que se

encontraban en estado sólido ó líquido a las temperaturas que prevalecieron durante su formación.

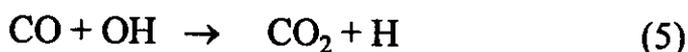
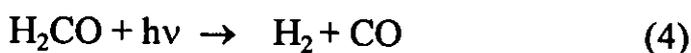
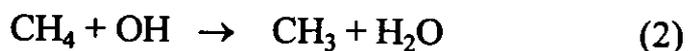
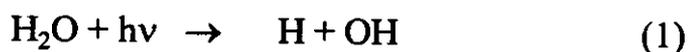
La atmósfera de la Tierra tuvo entonces un origen secundario como resultado de los gases emanados por los volcanes y de la contribución de material extraterrestre como meteoritos y cometas (Owen, 1985; Walker, 1985). La composición de ésta atmósfera secundaria dependió principalmente del estado de oxidación del manto superior, el cual puede ser determinado por la ausencia ó presencia de Fe metálico. Actualmente éste se encuentra en el núcleo y los gases liberados por los volcanes son ligeramente reductores, consistiendo principalmente de vapor de agua y CO_2 , y en menor cantidad H_2 y CO.

Si consideramos el modelo de formación heterogénea del planeta (Walker, 1977), éste se diferenció rápidamente en el núcleo y en el manto, de esta manera, el Fe metálico no estuvo nunca distribuído homogéneamente por toda la Tierra, y los gases liberados del manto no se encontraban reducidos. Con esto se puede pensar en una atmósfera primitiva compuesta principalmente de CO_2 , H_2O y N_2 , con menor CO y trazas de CH_4 e H_2 . A esto se le llama una atmósfera neutra ó ligeramente reductora (Kasting, 1993a; Chang, 1994). La cantidad de oxígeno libre (O_2) presente se considera que fué muy escasa ó nula.

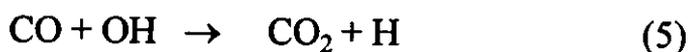
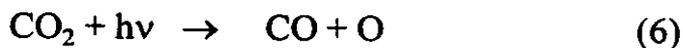
1.2.2 COMPOSICION Y EVOLUCION DE LA ATMOSFERA PREBIOTICA

Con la composición atmosférica descrita, se propone particularmente para el CO_2 una presión parcial de 100 a 1000 veces mayor que la actual en la Tierra Primitiva (Owen et al., 1979; Kasting, 1987), aunque la cantidad exacta de este gas es incierta ya que depende de su solubilidad en los océanos y la tasa de reacción con los silicatos y el Fe de los meteoritos metálicos.

Por otro lado, los estados más reducidos del carbono como el CH_4 y el CO pudieron haber sido oxidados por los productos de la fotólisis del H_2O mediante las siguientes reacciones (Kasting, 1993b), llevando a la formación de CO_2 como producto final:



También la fotólisis del CO_2 lleva a la regeneración de éste compuesto:



Estas reacciones son favorecidas siempre y cuando la presencia de vapor de agua sea notable. Sin embargo, al parecer la combinación del CO con los productos de la fotólisis del agua, se inhibe en cierta medida en la atmósfera cuando las concentraciones de CO₂ son comparables a las propuestas para la atmósfera primitiva (Kasting, 1990).

De esta manera, estas reacciones fotoquímicas y la liberación del CO₂ por los volcanes, fueron las principales fuentes de este gas en la atmósfera primitiva, mientras que para el CO, probablemente fueron las mismas fuentes, aunque en menor grado, junto con la influencia de los impactos. El hidrógeno producido en estas reacciones debió haber escapado al espacio como consecuencia de su gran volatilidad y dar como resultado una concentración muy baja de dicho gas (ver fig. 2).

Por otro lado, el nitrógeno en su forma reducida como NH₃, es muy inestable y sensible a la fotólisis por la radiación UV del Sol (Levine, et al, 1982) como se puede ver en la siguiente reacción:



Existen varios argumentos a favor de una atmósfera primitiva con altas concentraciones de CO₂ como fuente de carbono para la evolución química. Por un lado, de acuerdo con los modelos de evolución estelar, nuestro Sol fué un 25-30 % menos luminoso durante la época de formación del Sistema Solar, lo cual se puede representar de la siguiente manera (Canuto et al., 1983):

$$L (4.5 \times 10^9 \text{ años}) = 0.72 L (\text{presente})$$

donde L es la luminosidad solar.

Bajo estas condiciones, la temperatura se reduce a 238°K, lo que significa un congelamiento no de los océanos en su totalidad, pero sí de una capa de aproximadamente 1 km de grosor (Bada et al., 1994), y considerando que el flujo de calor en la Tierra primitiva fué 3 veces mayor que en la actualidad, se tendrían unos 300 metros de grosor de agua congelada en los océanos. Sin embargo, hay evidencias que muestran que este congelamiento no sucedió: en primer lugar, bajo estas condiciones, la aparición y desarrollo de la vida sería muy difícil, sin embargo encontramos los microfósiles más antiguos de organismos parecidos a cianobacterias datados de hace unos 3,500 millones de años; mientras que el modelo de evolución solar predice que las temperaturas de congelación del agua permanecerían hasta hace unos 2,000 millones de años.

Otra evidencia contra las aguas congeladas de los océanos primitivos es que encontramos las rocas sedimentarias más antiguas (Formación de Isua) datadas de hace unos 3800 millones de años (Schidlowski et al., 1979). Lo que nos indica que para ésta época existía agua líquida, ya que el proceso de sedimentación necesita de esta condición para que se lleve a cabo.

Una explicación a tal “paradoja”, como se le conoce a lo descrito anteriormente, es la presencia de una alta concentración atmosférica de “gases invernadero” para compensar las bajas temperaturas (Sagan

y Mullen, 1972; Owen et al., 1979; Kasting, 1993). Estos gases pudieron haber sido el NH_3 , CO_2 y H_2O , pero debido a la inestabilidad del NH_3 ante la fotólisis, se ha propuesto al CO_2 y al vapor de agua a concentraciones adecuadas en la atmósfera primitiva para crear un efecto invernadero y prevenir así la formación de una capa de hielo en los océanos (Owen et al., 1979).

La disminución posterior en la presión parcial del CO_2 atmosférico probablemente fué ocasionada por un aumento en la solubilidad en los océanos, lo cual se representa como el sistema $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$, que son reacciones de equilibrio que dependen del pH; y en la reacción con los silicatos en los continentes, como muestra la siguiente reacción (Urey, 1952):



En ambos mecanismos, conocidos como amortiguadores del CO_2 atmosférico, su velocidad depende de la temperatura y la concentración de CO_2 . Luego el control biológico de este gas en la atmósfera fué más importante cuando aparecieron los organismos fotosintéticos.

1.2.3 LOS PLANETAS INTERIORES

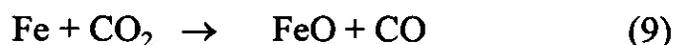
Otro argumento a favor de una atmósfera primitiva con altas concentraciones de CO_2 es la comparación con las atmósferas

actuales de Venus y Marte. La atmósfera de Venus está compuesta por un 96.5 % de CO₂, y la de Marte por un 95.3 % de este gas; mientras que en la Tierra se tiene un 0.08 % de CO₂ atmosférico (Mason, 1991). Esta diferencia actual se debe a que en Venus y Marte no existen los sistemas amortiguadores del CO₂ atmosférico que hay en la Tierra, es decir, no poseen agua en estado líquido, ni organismos fotosintéticos; y por lo tanto, han conservado tal vez las presiones parciales de CO₂ originales desde la formación del Sistema Solar (Mason, 1991). Por otro lado, las cantidades totales de CO₂ libre y combinado son comparables en Venus y en la Tierra (7×10^4 y 9×10^4 g cm⁻² respectivamente). Además, se ha estimado que si todo el CO₂ fijado en carbonatos de los sedimentos terrestres fuera liberado, la atmósfera terrestre podría consistir de un 98 % de CO₂, con una presión total de 60 atm en la superficie, semejante a la atmósfera de Venus y Marte (Mason, 1991; Gautier, 1992).

Una atmósfera primitiva terrestre constituída principalmente por CO₂, N₂ y H₂O, con un poco menos de CO es, por lo descrito anteriormente, muy probable que haya existido durante la época de evolución química y el origen de la vida sobre la Tierra. Sin embargo, los impactos de material extraterrestre durante esta época, tuvieron probablemente un papel importante para la química atmosférica, sobre todo en las concentraciones de CO₂ y CO, como se verá a continuación.

1.2.4 CONTRIBUCION POR IMPACTOS

Las observaciones en la superficie de la Luna sugieren que la Tierra fué bombardeada hasta hace unos 3,800 millones de años por grandes impactos de material extraterrestre (Sleep et al., 1989; Chyba, 1992), tales impactos contribuyeron a aumentar el CO en la atmósfera quizá de manera considerable. Las fuentes de este CO fueron principalmente: el transportado por los cometas en forma de hielo, el producido mediante la oxidación del carbon orgánico de las condritas carbonáceas y, el producido por la reacción del Fe en los meteoritos metálicos con el CO₂ atmosférico al momento del impacto (Kasting, 1990; 1993b). Esta reacción es la siguiente:



De esta manera, la proporción de CO₂ atmosférico convertido a CO, depende de la tasa de impactos en la Tierra primitiva, que, de acuerdo con Sleep et al (1989), el material captado por la Tierra entre los 4.44×10^9 y 3.8×10^9 años, corresponde a una capa de unos 2.4 km de grosor. Con lo que podría pensarse, consecuentemente, en una presión parcial de CO relativamente alta en la atmósfera primitiva. Bar-nun y Hartman (1978) estimaron que la presión parcial del CO podría haber sido hasta de 10^{-1} atm, debido precisamente a la tasa de conversión de CO a formiatos en los océanos (ver fig. 2).

1.3 LOS OCEANOS Y CONTINENTES PRIMITIVOS

Existe la posibilidad de que los océanos hayan sido el lugar donde la vida se originó. Pero el potencial de éste ambiente para la química prebiótica en la formación y mantenimiento de compuestos orgánicos, pudo haber sido afectado directamente por las condiciones atmosféricas que se han descrito.

La presencia de rocas sedimentarias hace 3,800 millones de años (Schidlowski et al., 1979) sugieren para esta época, la existencia de océanos. Sin embargo, no está claro el estado físico del agua para épocas anteriores a esta fecha. Probablemente, durante el periodo de bombardeo, los océanos se formaron varias veces debido a su constante vaporización ocasionada por grandes impactos (Kasting, 1993b). Se han sugerido temperaturas superficiales entre 80-100 °C para épocas anteriores a 3,900 millones de años, y de 30 a 50 °C para hace unos 3,500 millones de años (Lowe, 1994; Chang, 1994); por lo tanto, entre 3,900 y 3,500 millones de años, la temperatura pudo haber sido entre 50 y 80 °C, aunque esto es mera especulación para este periodo, en el que al parecer declinó además la tasa de impactos y el CO₂ atmosférico. Este último debido tal vez a un crecimiento de la corteza continental que, según Lowe (1994), representaba todavía para esta época, solo un 5 % del área continental actual. Entonces, para fechas posteriores a 3,800 millones de años, hasta hace unos 3,200 millones de años, la superficie de la Tierra probablemente

estuvo dominada por océanos (Lowe, 1994), para los cuales no está claro el pH que pudieron tener, ya que este dependió principalmente de la presión atmosférica del CO₂ y CO (Kasting, 1990).

1.4 EL PAPEL DE LOS FORMIATOS

Ante la posibilidad de una transferencia neta de CO entre la atmósfera y el océano, el CO disuelto podría reaccionar inicialmente para dar ion formiato como producto (Bar-nun y Hartman, 1978; Kasting, 1990):



Esta reacción es dependiente de la temperatura y pudo ocurrir más rápidamente en océanos relativamente calientes. La reacción también depende de la concentración de OH⁻ en los océanos. A 25 °C y un pH de 8.1, que corresponde al de los océanos actuales, la vida media de ion formiato es de 55 x 10³ años (Miller y Orgel, 1974), lo que podría significar una estabilidad de gran importancia desde el punto de vista de la evolución química. Por otro lado, el formiato en solución se encuentra en equilibrio con el bicarbonato, como se muestra a continuación (Kasting, 1990):



Aunque la cinética de esta reacción no ha sido estudiada, al parecer ocurre en varias semanas o meses en soluciones concentradas de laboratorio (Kasting, 1990), y si se considera la posibilidad de que el H_2 producido escape a la atmósfera y luego al espacio, la reacción podría tener una tendencia natural hacia la derecha.

De esta manera, el ion formiato creado por la reacción del CO con el OH^- en los océanos, pudo haber llevado a cabo posteriormente reacciones de importancia prebiótica inducidas por alguna fuente de energía disponible, la cual probablemente fue la radiación ionizante, que se analizará en la siguiente sección.

1.5 LA RADIACION IONIZANTE COMO FUENTE DE ENERGIA

Existen varias fuentes de energía probables para la síntesis prebiótica de compuestos orgánicos en la Tierra Primitiva. Entre ellas podemos considerar a la luz ultravioleta, las descargas eléctricas, el calor emanado de los volcanes, las ondas de choque y la radiación ionizante. Miller y Urey (1959) dan una primera comparación de tales fuentes disponibles y su importancia en la síntesis prebiótica. La importancia de una fuente de energía dada es determinada por su disponibilidad y su eficiencia en la síntesis de compuestos orgánicos (Miller, 1993).

La radiación ionizante es un tipo de radiación con suficiente energía para producir iones y especies excitadas al interactuar con la materia. Durante dicha interacción, el resultado neto es la excitación y la ionización; produciendo intermediarios químicos de vida corta como los radicales libres que llevan a la formación de nuevos productos (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993). Los tipos de radiación ionizante pueden ser de origen extraterrestre como los rayos cósmicos, y de origen terrestre que consiste principalmente de radiación emitida durante el decaimiento de radionúclidos.

La importancia de la radiación ionizante como fuente de energía es principalmente su omnipresencia y la efectividad de las reacciones producidas vía radicales libres (Draganic et al., 1990). Además de otras cualidades como: su camino específico en la deposición de energía y su independencia sobre un amplio intervalo de temperatura, concentración y pH en las reacciones de los radicales libres (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993).

Los procesos de evolución química probablemente tuvieron lugar principalmente en un ambiente acuoso representado por los océanos primitivos. Es por esto necesario revisar los efectos de la radiación ionizante al interactuar con las moléculas de agua. Cuando la radiación ionizante es absorbida por el agua, se producen en la radiólisis especies reactivas de vida corta como: $\cdot\text{H}$, e_{aq}^- y $\cdot\text{OH}$, además de especies moleculares como el H_2 y H_2O_2 . Si además del agua está presente algún otro compuesto, la energía de la radiación es depositada principalmente en el agua y los productos de la

descomposición de ésta reaccionan con el soluto y se originan nuevos intermediarios que producen finalmente productos químicos estables (Draganic y Draganic, 1971; Negrón-Mendoza, 1997).

En estos términos, la excitación y la ionización de las moléculas de agua puede ser producida particularmente por la radiación ionizante emitida por el decaimiento del ^{40}K . Nuestra consideración especial para este isotopo radioactivo se debe a su probable importancia en la química de los océanos primitivos: el ^{40}K es un elemento distribuído homogéneamente en los océanos y libera cerca de 0.5 MeV de energía en cada decaimiento. Por otro lado, el ^{40}K (vida media = 1.25×10^9 años), que constituye actualmente el 0.012 % del potasio total en nuestro planeta, representó el 0.1 % del total hace 3,800 millones de años (Draganic et al., 1991a), lo cual significa que para esa época existió casi diez veces más de la energía liberada por este isótopo y su papel en la síntesis abiótica debió ser de gran importancia. Draganic y colaboradores (1990) han calculado la cantidad del ^{40}K en los océanos para el período de evolución química y obtienen un total de 6.5×10^{14} kg, que corresponde a 2.5×10^{39} eV de energía liberada por este isótopo en un periodo de 1,000 años. Los mismos autores suponen que en este periodo de tiempo y de acuerdo con sus cálculos, el material sintetizado bajo esta fuente de energía podría ser de 1×10^{12} kg, asumiendo la síntesis de 0.1 molécula por cada 100 eV de energía absorbida, que corresponde a un rendimiento relativamente bajo.

Cabe señalar entonces, que la contribución energética del ^{40}K para la síntesis prebiótica en los océanos primitivos es fundamental si consideramos la presencia de formiatos, entre otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

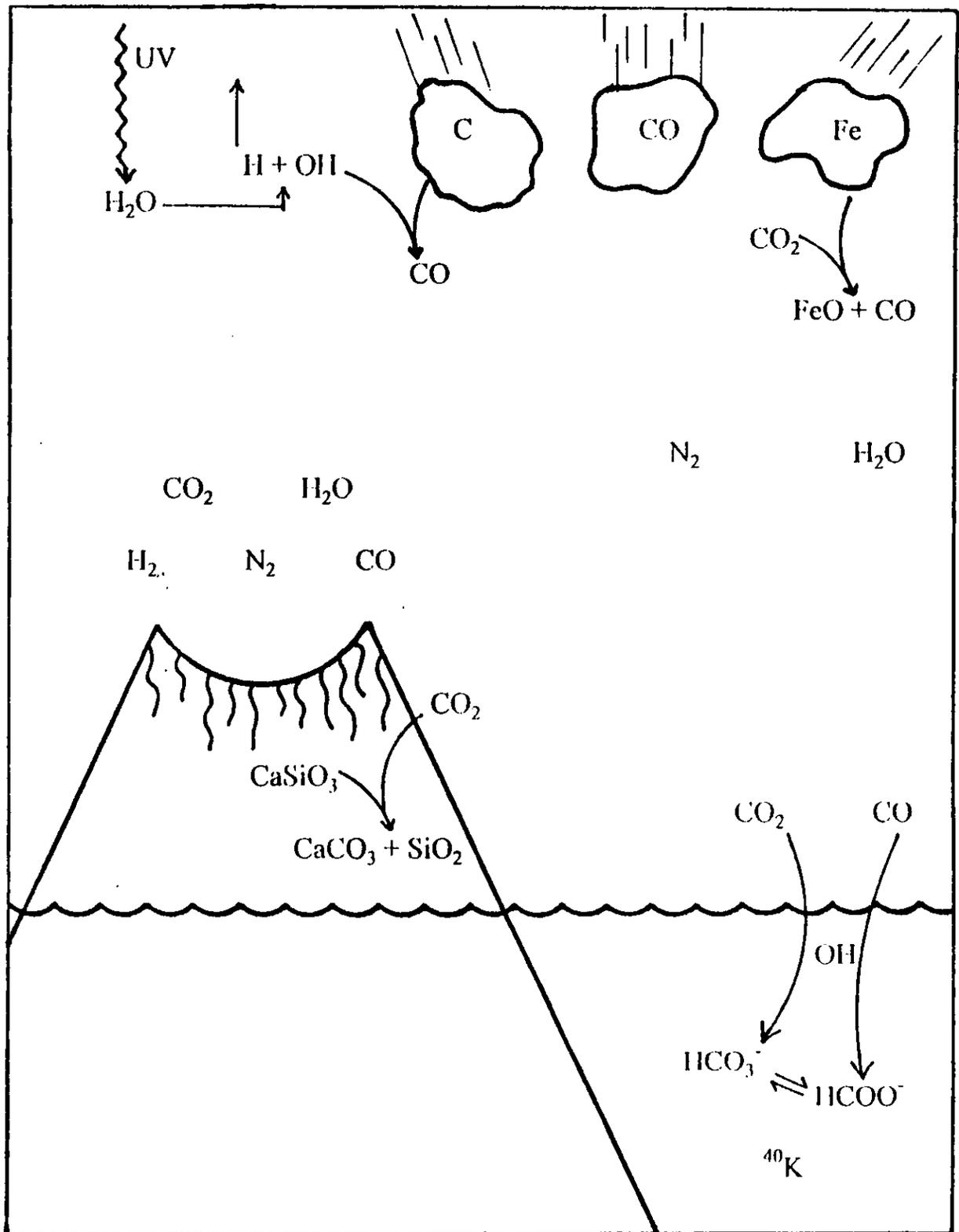


Fig 2. Algunas reacciones químicas posibles en la Tierra primitiva que implican al CO_2 y CO atmosférico; y la producción de $HCOO^-$ en los océanos, durante la última fase de bombardeo por meteoritos y cometas.

1.6 OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Estudiar a los formiatos como posibles moléculas precursoras en la síntesis prebiótica de compuestos orgánicos de interés biológico, en el contexto del origen de la vida.
- Determinar los compuestos producidos en la radiólisis gamma de formiatos a altas dosis.
- Verificar la importancia de la radiación ionizante en los procesos de evolución química.

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 PURIFICACION DEL MATERIAL Y DEL AGUA:

Tanto el material de vidrio como el agua, fueron tratados según las técnicas establecidas en química de radiaciones (Swallow, 1960) para evitar impurezas orgánicas que pudieran influir en los experimentos de irradiación.

2.1.1 AGUA TRIDESTILADA: El agua utilizada en las soluciones de formiatos para irradiar fue agua destilada comercial que posteriormente se tridestiló, primero de una solución alcalina de permanganato de potasio, luego de una solución ácida de dicromato de potasio, y por último, sin adicionar reactivos.

2.1.2 MATERIAL: El material de vidrio utilizado para irradiar fue lavado con una mezcla caliente de ácido nítrico y ácido sulfúrico, luego se enjuagó con agua destilada y finalmente fue horneado dentro de una mufla a 300 °C durante 12 horas.

2.2 REACTIVOS QUIMICOS: Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y de la más alta pureza disponible en el mercado.

2.3 PREPARACION DE LAS MUESTRAS: Se prepararon 500 ml de HCOONa al 0.1 M en solución acuosa con agua tridestilada y se distribuyeron en jeringas de vidrio de 50 ml. A cada jeringa conteniendo 40 ml de solución, se le sustituyó el aire con Argón para obtener una atmósfera inerte. Este procedimiento consistió en burbujear Argón en la solución durante 15 min. La muestra control se preparó de la misma manera y se le midió el pH.

2.4 IRRADIACION DE LAS MUESTRAS: Las jeringas con la solución acuosa de HCOONa se irradiaron con rayos gamma emitidos por el radionúclido ^{60}Co de la fuente Gammabeam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Los tiempos de irradiación comprendieron entre 30 y 5492 min, correspondiendo a dosis de irradiación entre 3.9 y 556 kGy, respectivamente.

2.4.1 DOSIMETRIA: Para determinar las dosis de irradiación en las muestras de formiatos, se hizo una dosimetría ferroso-cúprica (Fricke modificado). Se preparó la solución ferroso-cúprica con los siguientes reactivos: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1×10^{-3} M); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1×10^{-2} M) y H_2SO_4 (1×10^{-2} M). Para esto se utilizó agua tridestilada y la solución se colocó en jeringas de vidrio de 50 ml para irradiar inmediatamente. Los tiempos de irradiación fueron 15, 30 y 60 min, con lo cual se hizo la curva de calibración. Durante la irradiación la solución se mantuvo en contacto con la atmósfera. Posteriormente se leyó absorbancia a

304 nm en un espectrofotómetro. El cálculo de la dosis se hizo con la siguiente ecuación (Draganic y Draganic, 1971):

$$D = (N)(DO)100/\epsilon\rho(10^3)Gf$$

donde:

N = número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas por mol)

DO = densidad óptica

ϵ = extinción molecular (2197)

ρ = densidad de la solución (1.024)

G = rendimiento radioquímico del Fe^{3+} (Cu^+) (0.66)

f = factor de conversión de eV/ml a rad (6.245×10^{13})

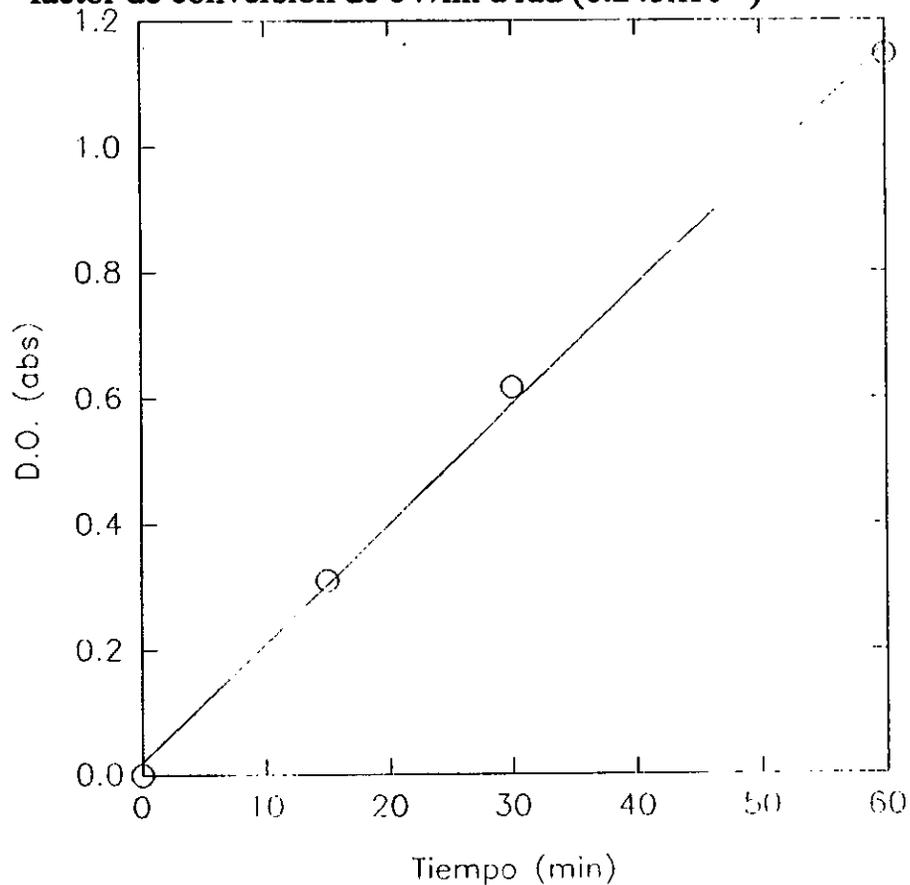


Fig. 3. Curva de calibración para calcular la dosis de absorción en las muestras irradiadas.

2.5 ANALISIS DE LAS MUESTRAS: A cada muestra se le midió el pH inmediatamente después de la irradiación y se tomaron alícuotas para el análisis de los posibles productos formados en la radiólisis de las soluciones acuosas de formiatos. los procedimientos analíticos comprendieron: cromatografía de líquidos de alta presión (CLAP), cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).*

2.6 DETERMINACION DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS FORMADOS: La determinación de algunos ácidos carboxílicos se realizó con un CLAP Varian 5000 equipado con una columna para ácidos orgánicos de intercambio catiónico HPX87H, de 30 cm x 7.8 mm. La fase móvil fué H₂SO₄ al 8×10^{-3} M, con un flujo de 0.7 ml/min. Se utilizó un volúmen fijo de 10 µl para inyectar.

Antes de analizar la muestra irradiada por CLAP, se le pasó por una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida Dowex 50w-8X, con una capacidad de intercambio de 1.89 meq/ml. Esto se hizo para eliminar los iones sodio de la muestra y evitar su interacción con la columna.

Se utilizó un detector de longitud de onda variable Varian UV-50 a una $\lambda = 210$ nm, y uno de índice de refracción Varian RI-4 a una temperatura de 35 °C. Ambos acoplados al CLAP.

* Se agradece al laboratorio de Química analítica de la Facultad de Química las facilidades otorgadas para el análisis de las muestras por CG-EM.

Para determinar los ácidos carboxílicos en la muestra también se utilizó un cromatógrafo de gases HP con una columna capilar SPTM-1000 de sílice fundido y de 15 m de longitud por 0.32 mm de diámetro interno. El gas acarreador fue nitrógeno y se usó un detector de ionización de flama.

La muestra para cromatografía de gases se esterificó de la siguiente manera: 30 ml de la solución irradiada se evaporaron en un rotavapor a 45 °C hasta sequedad, luego se resuspendió la fase sólida resultante con 3 ml de metanol con trifluoruro de boro como catalizador y se calentó en baño maría a 80 °C durante una hora. Posteriormente se dejó enfriar la solución y se evaporó con una corriente de aire seco hasta un volumen de 2 ml. Los ésteres se extrajeron con 4 ml de benceno por tres veces y se evaporó nuevamente hasta un volumen de 0.5 ml. (Negrón-Mendoza y Navarro-González, 1982).

Los ésteres metílicos de la muestra también se usaron para el análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas, por el método de impacto electrónico.

2.6.1 REGENERACION DE LA RESINA DOWEX 50w-8X: A 50 ml de la resina montada en una columna se le pasaron aproximadamente 500 ml de H₂SO₄ al 0.5 M a un flujo de 10 ml/min. Luego se lavó con abundante agua deionizada.

2.7 PRUEBA PARA DETERMINAR ALDEHIDOS Y

CETONAS: Se realizó un procedimiento para determinar aldehídos y cetonas en la muestra, este consiste en obtener sus derivados 2,4-dinitrofenilhidrazonas (2,4-dNFH): a 30 ml de la muestra irradiada y mantenida en hielo después de la irradiación durante un máximo de 30 minutos, se le agregaron 5 ml del reactivo 2,4-dinitrofenilhidrazina (1.0 gr de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, se disuelve por agitación y se agrega lentamente a una mezcla de 6.6 ml de agua con 23.3 ml de etanol al 95 %) y se dejó reposar durante 30 minutos a temperatura ambiente (Shriner et al., 1966). Posteriormente se hizo la extracción con 10 ml de acetato de etilo, agitándose por 3 minutos. La fase orgánica se colectó y se extrajo dos veces más. Finalmente se evaporó con una corriente de aire seco el acetato de etilo hasta un volumen de 5 ml.

El análisis de las 2,4-dNFH se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 2400, con una columna de acero inoxidable de 1.22 metros de largo y 3.2 mm de diámetro externo, empacada con 3 % de OV 17 en Cromosorb W de 80/100 mallas. Se utilizó un detector de ionización de flama. La fase móvil fue nitrógeno a un flujo de 30 ml/min.

Para este análisis las muestras se irradiaron también a dosis bajas entre 24 y 96 Gy.

2.8 ANALISIS DE CO y CO₂: La determinación de CO₂ y CO producidos durante la irradiación se realizó de la siguiente manera: La

solución de HCOONa 0.1 M se sometió a una bomba de vacío en ampolletas de 5ml durante 20 minutos para extraer todo el aire. Las ampolletas se irradiaron en el Gammacell-200 del Instituto de Ciencias Nucleares durante 15, 30 y 45 min, con una razón de dosis de 1.6 Gy/min. Algunas ampoyetas con la solución se mantuvieron sin irradiar como control. El análisis de las muestras se realizó inmediatamente en un cromatógrafo de gases Varian 1400 con una columna de acero inoxidable de 4 metros de largo por 3.2 mm de diámetro exterior, la cual está empacada con un gel de silice de 40/60 mallas. La temperatura de la columna fue de 40 °C y se utilizó un detector de conductividad térmica a 200 mA. El equipo cromatográfico está acoplado con una bomba Toepler para extraer los gases de la muestra mediante sistemas de vacío (Torres et al., 1982). Los gases se extrajeron adicionando y sin adicionar 4 ml de ácido láctico a la muestra.

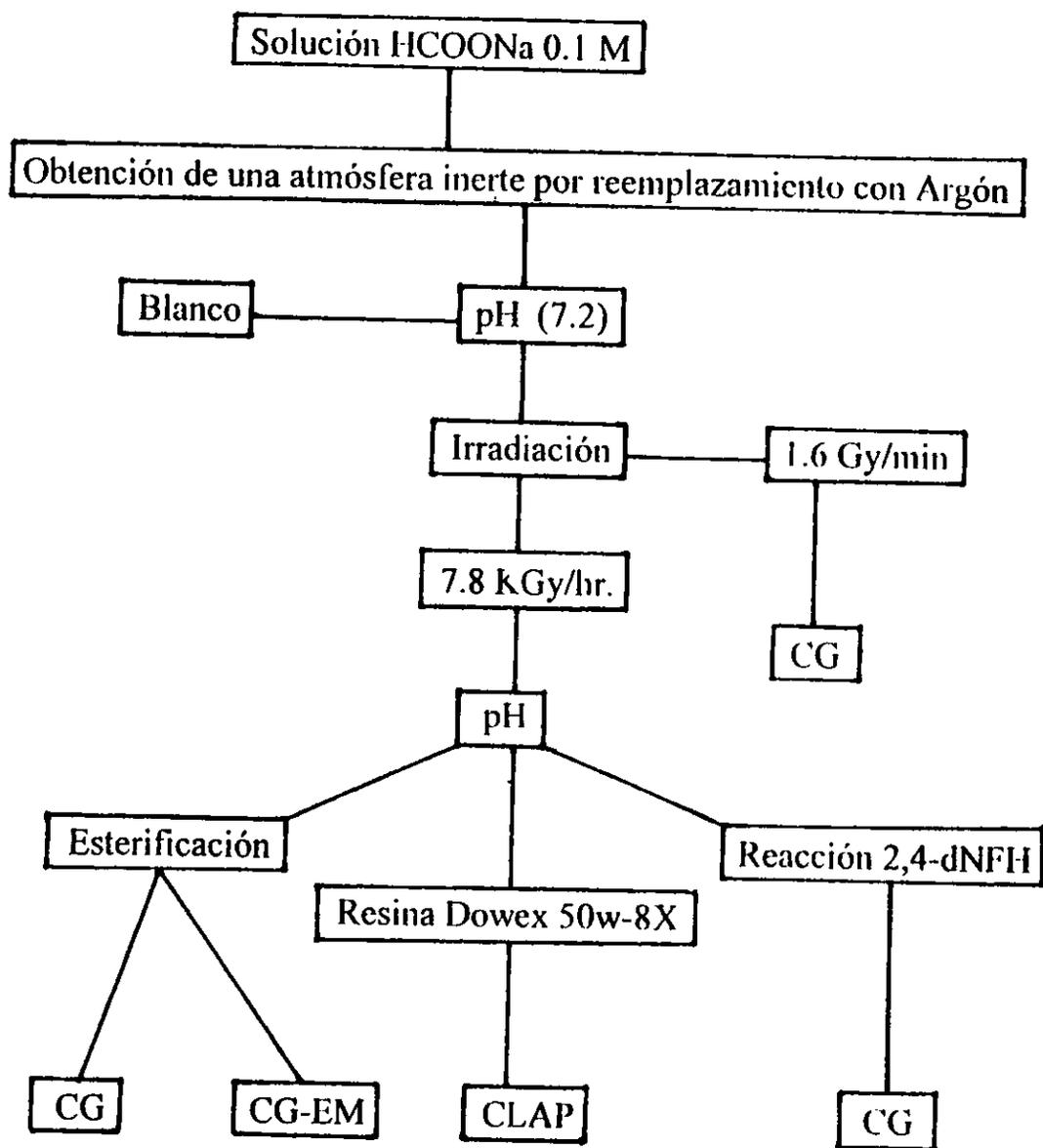


Fig. 4. Diagrama de flujo simplificado de los procedimientos experimentales.

CAPITULO III

RESULTADOS

Los cambios observados en la radiólisis del formiato de sodio originaron productos gaseosos y ácidos carboxílicos de estructura mas compleja que el formiato. Por otro lado, se encontró correlación entre el efecto estudiado y la dosis de irradiación.

A continuación se mencionan los principales resultados obtenidos en los experimentos de irradiación.

3.1 VARIACION DEL pH

El pH de las muestras irradiadas se elevó drásticamente a las primeras dosis de radiación, de 7.26 en la solución sin irradiar, a 10.42 en la dosis inicial de 3.9 kGy. En la figura 5 se muestra la variación del pH a distintas dosis de radiación, donde se observa un rápido incremento del pH, para despues disminuir paulatinamente cuando la dosis es cada vez mayor.

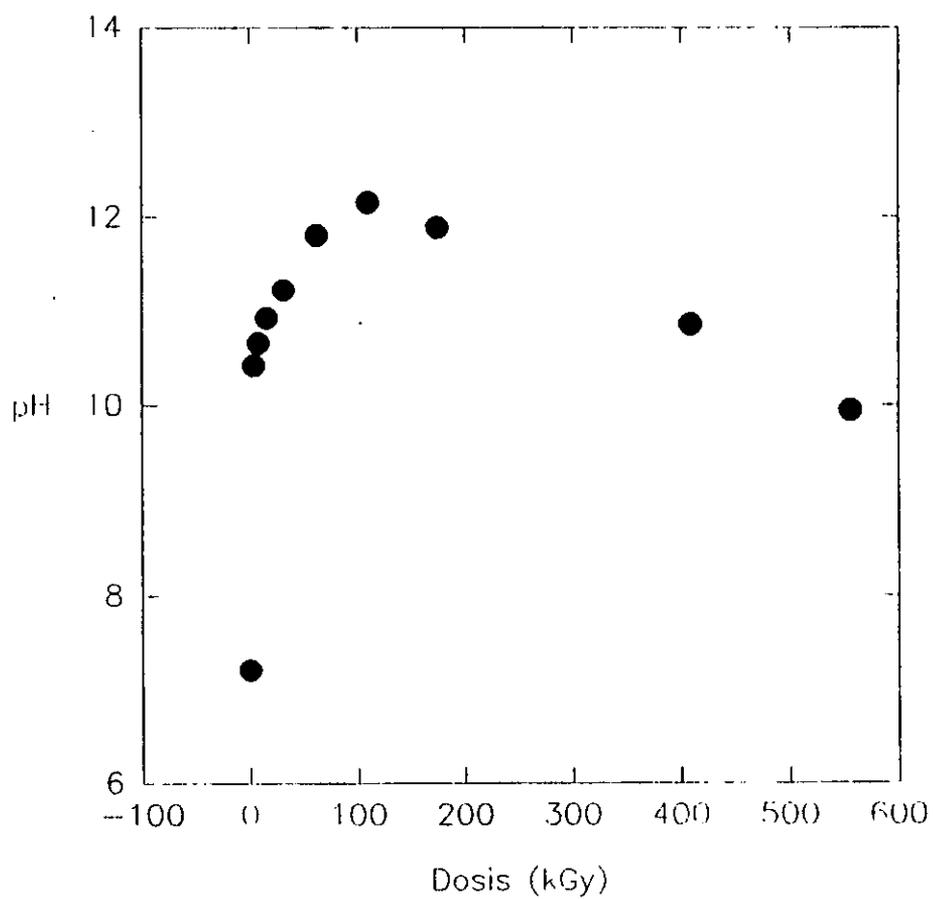


Fig. 5. Influencia de la dosis absorbida en la variación del pH de las muestras de formiato de sodio.

3.2 FORMACION DE ACIDOS CARBOXILICOS

La radiólisis del formiato de sodio a distintas dosis, generó como producto principal al ácido oxálico. También se detectó ácido malónico y ácido dimetiltartárico, además de otro ácido carboxílico no identificado con un peso molecular superior a 200 y probablemente tricarboxílico. En la figura 6 se muestran los cromatogramas obtenidos por CLAP de una muestra blanco sin irradiar y de una muestra irradiada a una dosis de 109 kGy.

Todos los ácidos carboxílicos se identificaron por la comparación de sus tiempos de retención y la coinyección con estándares preparados en CLAP y CG, así como por el análisis en CG-EM, de acuerdo con sus patrones de fragmentación por impacto electrónico a 70 eV. Las figuras 7 y 8 nos muestran el cromatograma obtenido por CG de una muestra irradiada y los correspondientes espectros de masas de los productos detectados.

Durante la radiólisis, se siguió la desaparición del formiato bajo la influencia de la radiación. Con una concentración inicial de 0.1 M, en la figura 9 se puede observar una disminución desde la primera dosis de 3.9 kGy, siguiendo así hasta desaparecer por completo a dosis de 400 kGy.

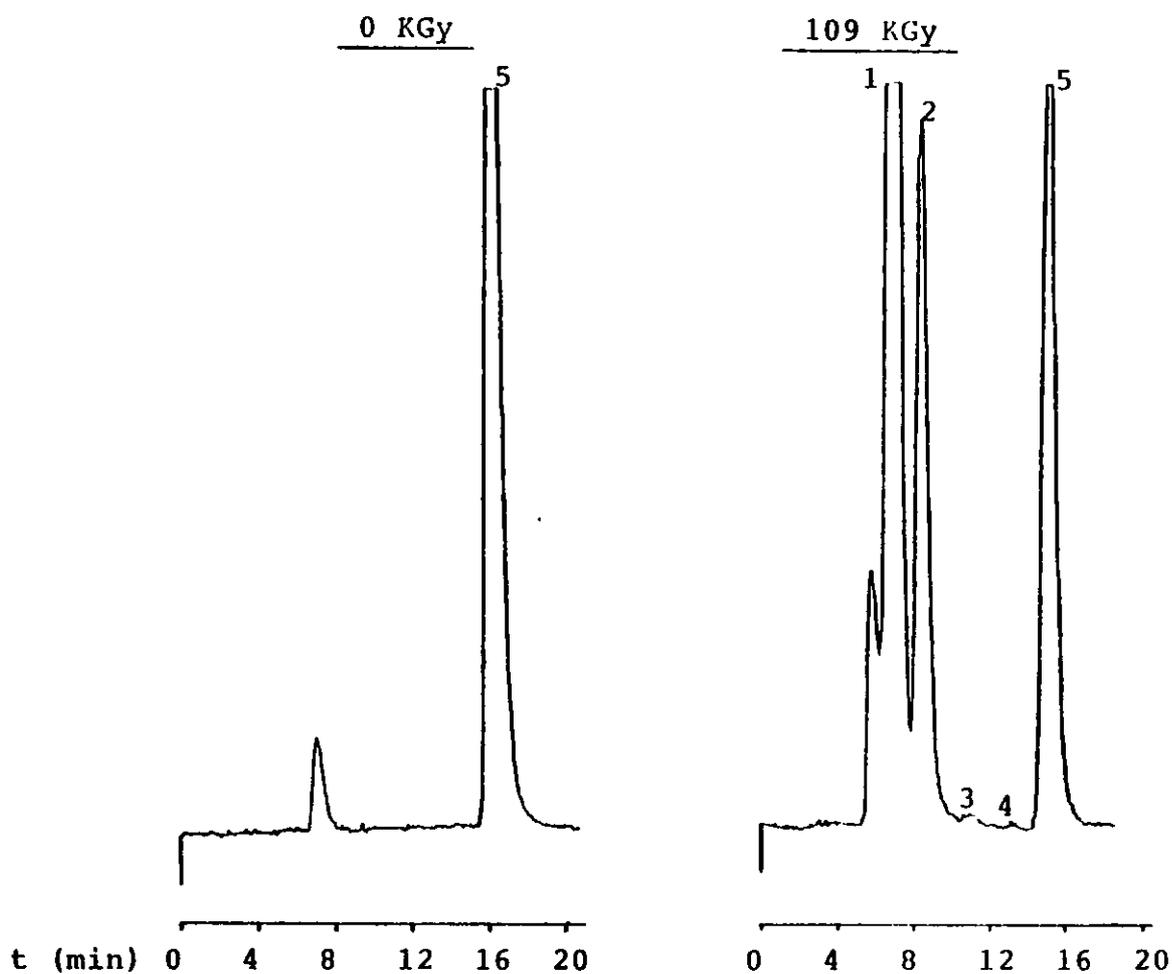


Fig 6. Cromatogramas del análisis por CLAP con detector UV de una muestra de formiato de sodio irradiada (dosis = 109 kGy), comparada con un blanco sin irradiar. 1)Ac. oxálico; 2)ac. malónico; 3)ac. dimetiltartárico; 4)no identificado; 5) ac. fórmico.

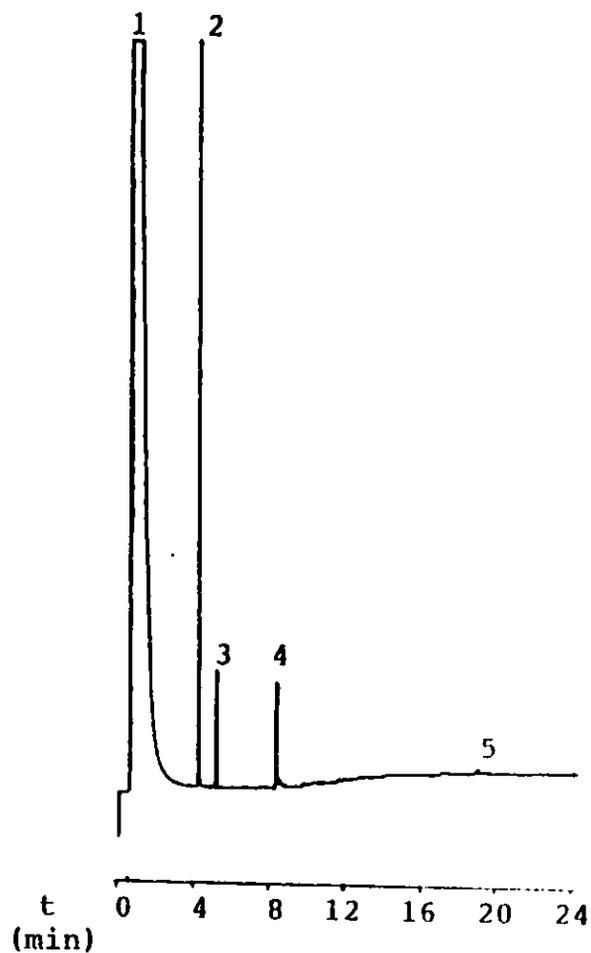


Fig 7. Cromatograma de los ésteres metílicos de una muestra de formiato de sodio irradiada y analizada por cromatografía de gases con una columna capilar SPTM-1000 de 15 m de longitud por 0.32 mm de diámetro interno 1)Solvente; 2)ac. oxalico; 3)ac. malonico; 4)ac. dimetiltartarico; 5)no identificado.

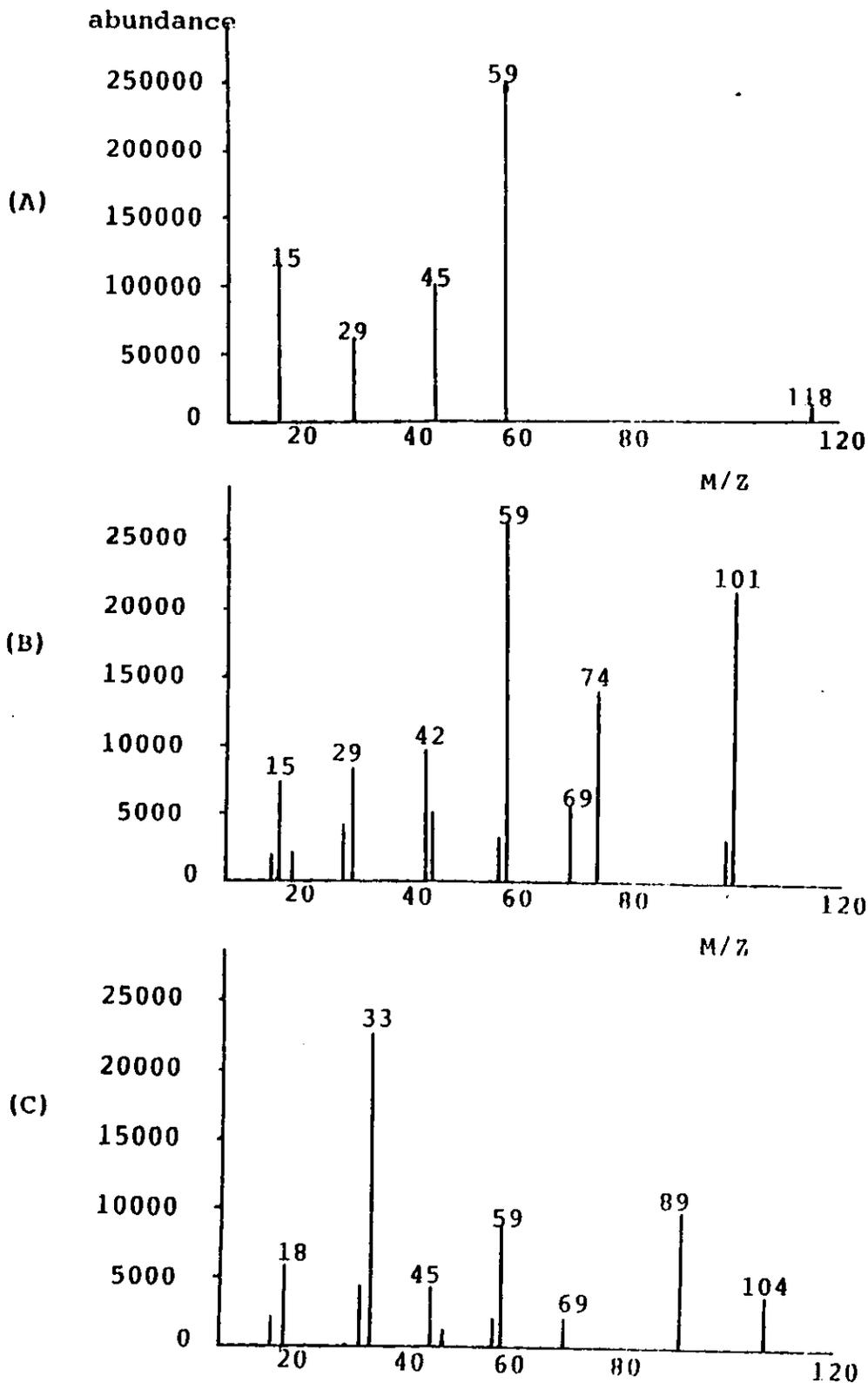


Fig 8. Espectros de masas obtenidos por impacto electrónico de algunos productos de la radiólisis del formiato de sodio. A = ac. oxálico; B = ac. malónico; C = ac. dimetiltartárico.

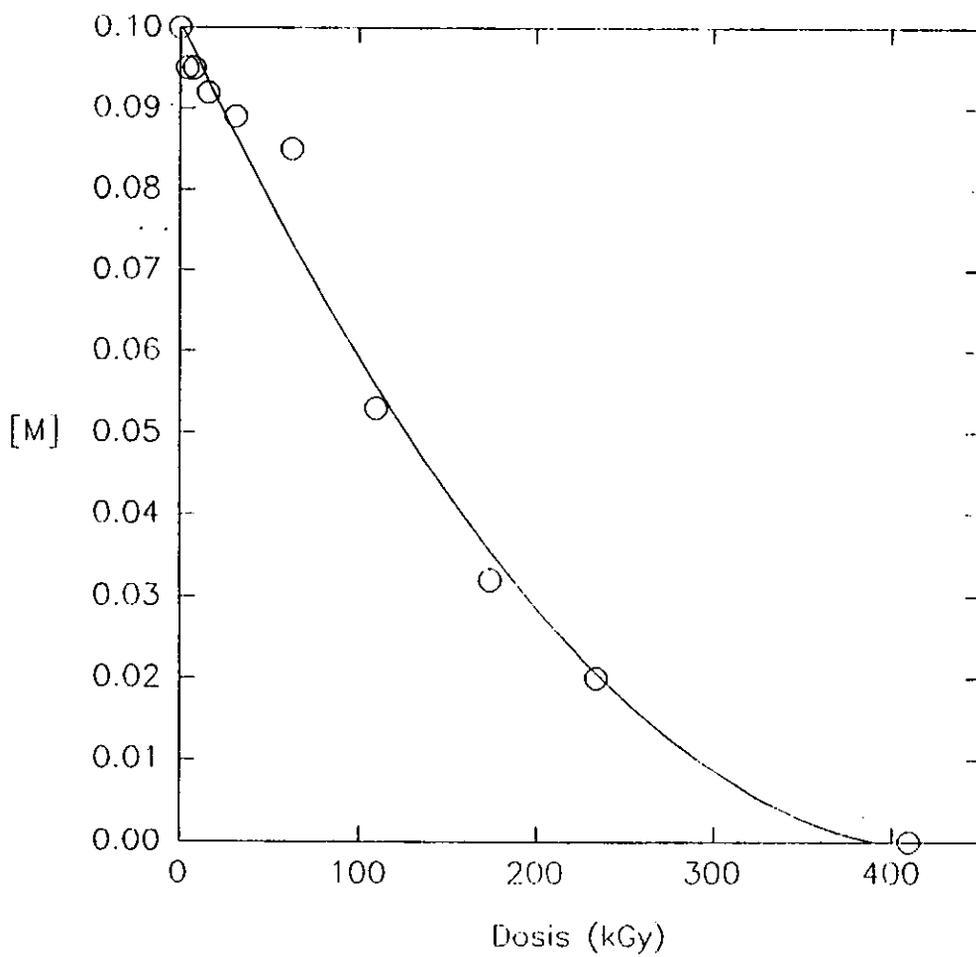


Fig 9. Variación de la concentración del ion formiato en función de la dosis absorbida.

La formación del ácido oxálico se observa en la figura 10, donde el incremento en su concentración, que comienza con 3.4×10^{-4} M a la primera dosis de 3.9 kGy, se llega al parecer a estabilizar con dosis arriba de 200 kGy, alcanzando una concentración de 4.3×10^{-3} M.

Por su parte, la formación del ácido malónico (figura 11), representado cuantitativamente en áreas bajo la curva, presenta un comportamiento lineal con las dosis de radiación. En el mismo intervalo de dosis absorbidas, el ácido malónico se formó en un orden de magnitud menor al oxálico respecto a sus concentraciones relativas.

El ácido dimetiltartárico y el otro no identificado, se formaron en concentraciones muy bajas que no fueron posibles de cuantificar, por lo que sólo se detectó su presencia.

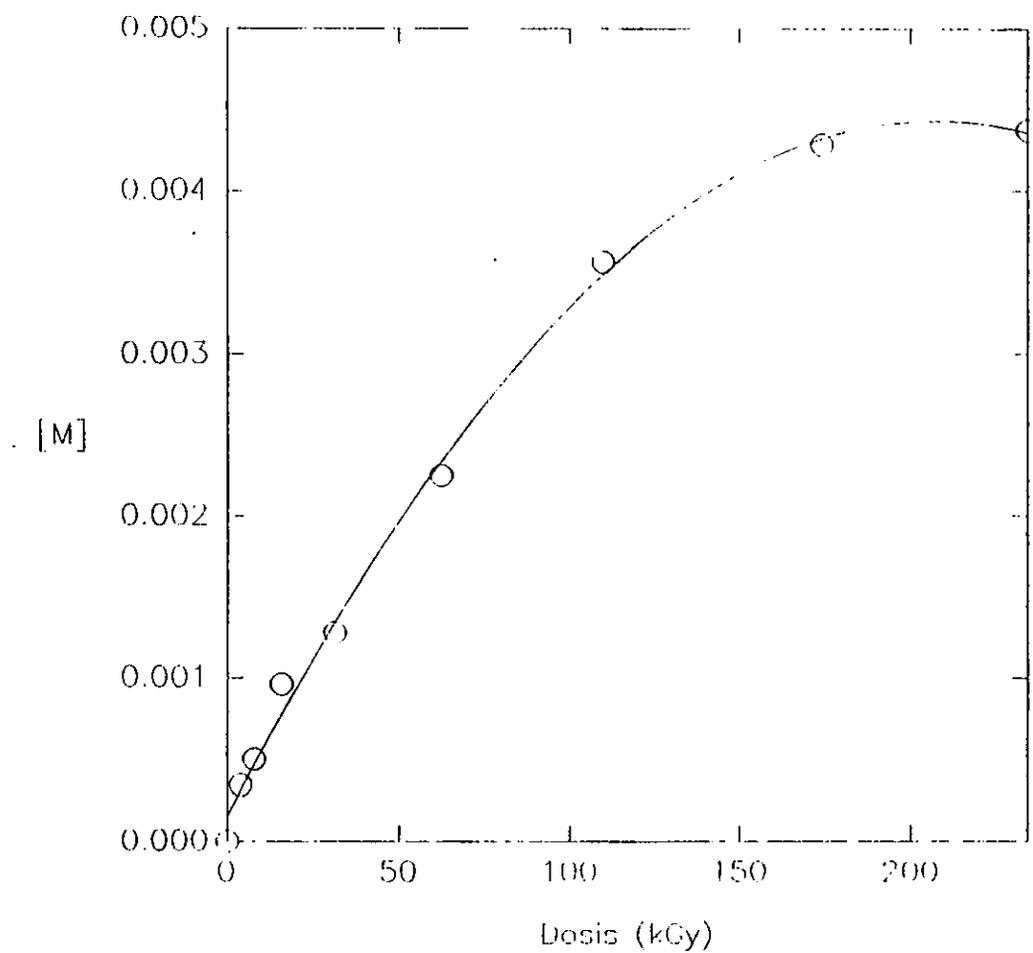


Fig 10. Influencia de la dosis absorbida en la formación del ácido oxálico.

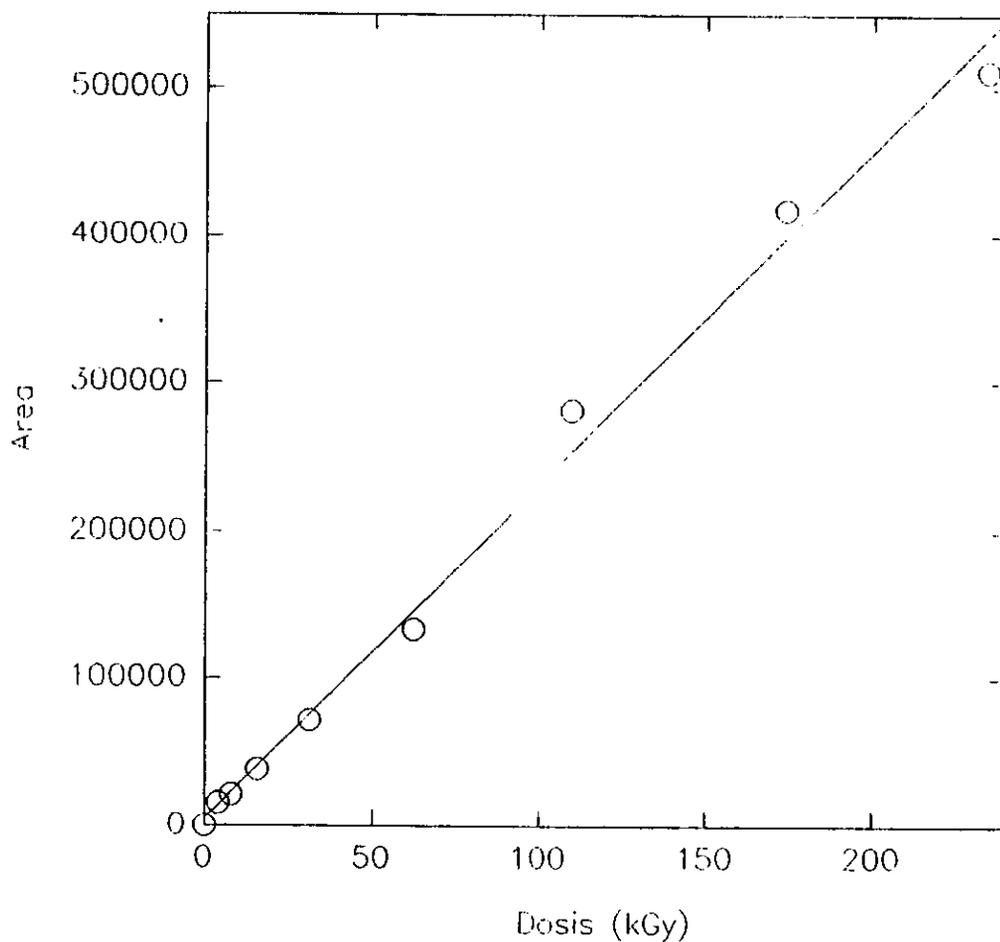


Fig 11. Variación relativa de la concentración del ácido malónico en función de la dosis absorbida. La variable dependiente se representa como el área bajo el pico integrada electrónicamente, la cual es proporcional a la concentración.

3.3 FORMACION DE GASES

Los gases formados durante la radiólisis del formiato de sodio fueron el CO_2 y el CO , identificados por cromatografía de gases. Se produjeron en concentraciones del orden de 10^{16} y 10^{15} molec/ml, respectivamente. El monóxido de carbono se produjo aproximadamente en cantidades de un orden de magnitud menor que el CO_2 . En la figura 12 se muestra el cromatograma obtenido en el análisis de estos gases.

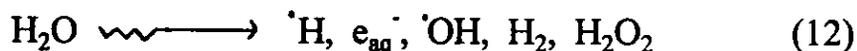
3.4 ALDEHIDOS Y CETONAS

No se detectaron aldehídos y cetonas por los métodos aquí empleados, sin embargo, su formación en la radiólisis de formiato es muy probable, sobre todo para el formaldehído, cuya vida media debió ser efímera a causa de la constante dosis de radiación absorbida por el sistema y la alta reactividad de estos compuestos con los productos radiolíticos del agua, con constantes de velocidad del orden de $10^8 - 10^9$.

CAPITULO IV

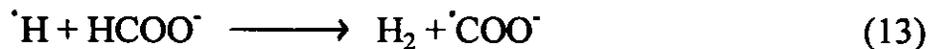
DISCUSION Y CONCLUSIONES

La formación de los ácidos carboxílicos detectados en la radiólisis gamma del formiato de sodio, se puede explicar tentativamente analizando las reacciones de los radicales libres producidos por la radiólisis del agua:

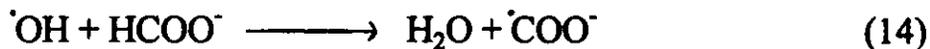


Estos radicales pueden reaccionar con ellos mismos o con el soluto presente en la solución, que en este caso fue el ion formiato. La reacción de los radicales libres del agua con el soluto genera intermediarios inestables que llevan a cabo reacciones subsecuentes para dar los productos finales detectados.

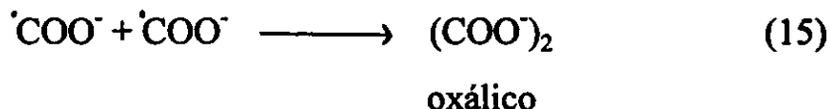
A continuación se presentan algunos posibles mecanismos de reacción para la radiólisis del formiato de sodio:



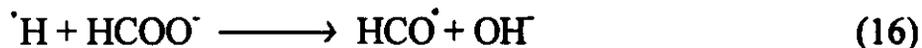
o bien,



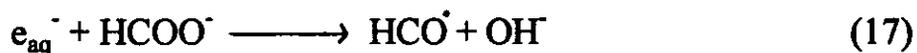
el ácido oxálico podría formarse por la dimerización del radical carbonilo:



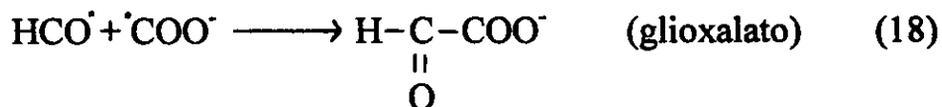
La reacción del ion formiato con el hidrógeno de la radiólisis del agua podría formar también al radical formilo:

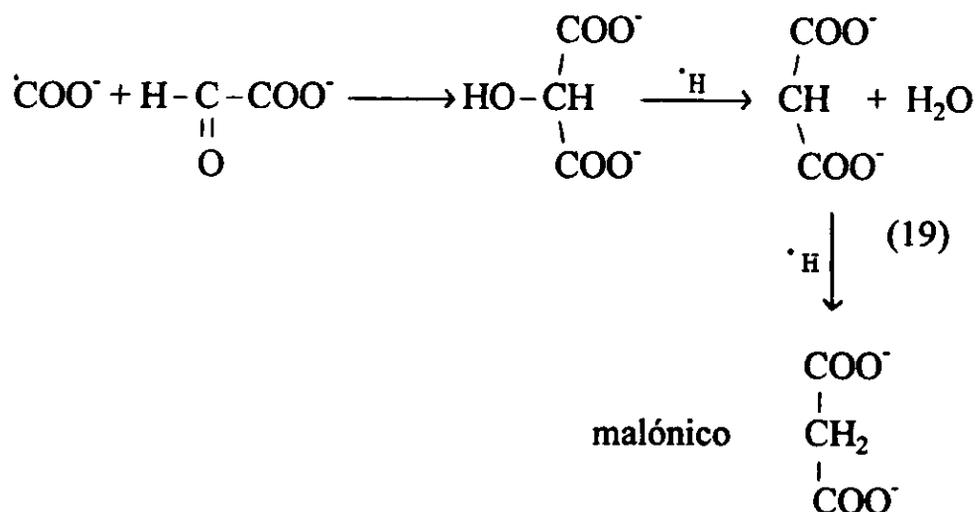


lo mismo pasa con el electrón hidratado:



reacciones subsecuentes de este radical y del carbonilo podrían llevar a la formación del ácido malónico, como se muestra a continuación:





Al observar estos mecanismos de reacción, podemos explicar el aumento del pH durante la radiólisis del formiato de sodio. La curva de pH (fig 5) nos muestra una tendencia a un medio muy básico al ir aumentando la dosis de radiación, y como se ve en las figuras 10 y 11, con la dosis de radiación también se incrementa la formación de los productos; lo cual significa que el medio se va saturando con los OH⁻ producidos por las reacciones (16) y (17), y que no se utilizan en los mecanismos de formación de los productos. En cambio, el [·]H parece ser la especie más usada en tales mecanismos.

Por otro lado, la complejidad de los mecanismos de formación de cada producto, parece ir en concordancia con sus tiempos de aparición y las concentraciones a las que se forman, es decir, los ácidos carboxílicos más sencillos como el oxálico, que fue el primero en formarse y el de mayor concentración, tiene un mecanismo de formación que implica solamente la dimerización del radical

carbonilo que se forma por la reacción de los radicales libres del agua con el formiato. La formación del malónico, por su parte, implica una serie de reacciones donde intervienen otros intermediarios como el glioxalato, que debió ser un compuesto muy inestable que no se detectó, y que llevó a su vez a la formación del producto mas estable.

Aunque no se detectó formaldehído en las muestras irradiadas, su formación es muy probable por la reducción del radical HCO^\bullet , sin embargo, parece ser muy inestable aún a dosis bajas de radiación.

La importancia de los formiatos como moléculas prebióticas es cada vez mas evidente desde un punto de vista teórico como se ha explicado anteriormente; de la misma manera, desde el punto de vista experimental, los resultados apoyan esta idea favorablemente.

Los análisis químicos en cuerpos interestelares han revelado la presencia de ácido fórmico (Miller y Orgel, 1974), el mas sencillo de de los carboxílicos, y cuya sal es el formiato. Por otro lado, en una gran cantidad de experimentos de radiólisis, se ha obtenido al ácido fórmico o al formiato como producto principal a partir de CO_2 (Garrison et al., 1951; Getoff et al., 1960), H_2CO_3 (Draganic et al., 1991b) y diversos carbonatos minerales (Kolomnikov et al., 1982; Albarrán et al., 1987), en ausencia de oxígeno y utilizando además radiación ionizante como fuente energética. Sin embargo, desde el punto de vista de la evolución química, no existen trabajos al respecto con formiatos como moléculas precursoras en la formación de otras mas complejas y de importancia biológica. Los pocos trabajos que se

han hecho estan enfocados mas bien a elucidar mecanismos de reaccion y otros aspectos quimicos (Garrison et al., 1958; Hardwick, 1960).

Los acidos carboxilicos producidos en la radiolisis del formiato de sodio, apoyan la posibilidad de considerar a esta molécula (formiato) como prebiótica y tal vez relevante para el origen de la vida. Aunque, como se ha dicho en la primera parte de este trabajo, una síntesis eficiente de compuestos orgánicos a partir de un sistema químico prebiótico propuesto, representa sólo un apoyo a dicho modelo, por lo que no se puede considerar como definitivo para proponerlo como modelo prebiótico. De acuerdo con Chang (1994), no esta claro si la eficiencia en la síntesis abiótica fue realmente un requerimiento para el origen de la vida, sin embargo, es probable que el potencial de un ambiente para dicho acontecimiento, implique la capacidad de producir y mantener los compuestos orgánicos necesarios para la evolución prebiótica. Pero, si los formiatos abundaron en las aguas primigenias, entonces es válido pensar en cantidades relativamente abundantes de ácidos carboxilicos.

La importancia biológica de los ácidos carboxilicos es sin duda fundamental, por un lado, son intermediarios de diversas rutas metabólicas como el ciclo de Krebs, por ejemplo. Aunque esto no significa en absoluto que podamos explicar el origen de las rutas metabólicas, sí es posible explicar el origen de sus componentes. Los ácidos carboxilicos son tambien precursores de moléculas mas

BIBLIOGRAFIA

- Albarrán, G.; Collins, K.E. y Collins, C.H. (1987). Formation of organic products in self-radiolyzed calcium carbonate. *J. Mol. Evol.* 25:12-24.

- Bada, J.L.; Bigham, C. y Miller, S.L. (1994). Impact melting of frozen oceans on the early Earth: implications for the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91:1248-1250.

- Bar-Nun, A. y Hartman, H. (1978). Synthesis of organic compounds from carbon monoxide and water by UV photolysis. *Origins of life.* 9:93-101

- Canuto, V.M.; Levine, J.S.; Augustsson, T.R. y Imhoff, C.L. (1983). Oxygen and ozone in the early Earth's atmosphere. *Precambrian research.* 20:109-120.

- Chang, S. (1994). The planetary setting of prebiotic evolution. En: *Early life on Earth.* Nobel symposium No. 84 (Bengtson eds.) Columbia U.P. New York. pp. 10-23.

- Chyba, C. (1992). The violent environment of the origins of life. En: *Frontiers of life* (Tran Thanh Van J, & K.; Mounolou, J.C.; Schneider, J. y Mc Kay, C. Eds.) Editions Frontieres.

- Chyba, C. y Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* 355:125-132.

- Cloud, P.; Curtis, C.D.; Folinsbee, R.E.; Holland, H.D.; Jenkyns, H.C.; Langridge, J.; Lerman, A.; Miller, S.L.; Nissenbaum, A. y Veizer, J. (1982). Biogeochemical evolution of the ocean-atmosphere system. En: *Mineral deposits and the evolution of the biosphere* (Holland, H.D. y Schidlowski, M. eds.) Dahlem konferenzen. pp. 309-320.

- Draganic, I.G. y Draganic, Z.D. (1971). The radiation chemistry of water. Academic Press. New York and London.

- Draganic, I.G. y Draganic, Z.D. (1979). Radioactivity and radiation-chemistry on the early Earth. en: Conferencias plenarias. II simposium sobre química nuclear, radioquímica y química de radiaciones (Archundia, C. ed.). CEN, UNAM. pp 50-72.

- Draganic, I.G.; Draganic, Z.D. y Adloff, J.P. (1990). Radiation and radioactivity on Earth and beyond. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 347 pp.

- Draganic, I.G.; Bjergbakke, E.; Draganic, Z.D. y Sehested, K. (1991a). Decomposition of ocean waters by potassium-40 radiation 3,800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Research*. 52:337-345.

- Draganic, Z.D.; Negrón-Mendoza, A.; Sehested, K.; Vujosevic, S.I.; Navarro-González, R.; Albarrán-Sánchez, M.G. y Draganic, I.G. (1991b). Radiolysis of aqueous solutions of ammonium bicarbonate over a large dose range. *Radiat. Phys. Chem.* 38(3):317-321.

- Gaffey, M.J. (1997). The early solar system. *Origins of life and evolution of the biosphere*. 27:185-203.

- Garrison, W.M.; Morrison, D.C.; Hamilton, J.G.; Benson, A.A. y Calvin, M. (1951). Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions by ionizing radiation. *Science*. 114:416-418.

- Garrison, W.M.; Bennett, W. y Cole, S. (1958). Synthesis of products of higher molecular weight in the radiolysis of aqueous solutions of formic acid. *Radiation Research*. 9:647-659.

- Gautier, D. (1992). Primitive planetary atmospheres: origin and evolution. En: *Frontiers of life* (Tran Thanh Van J, & K.; Mounolou, J.C.; Schneider, J. y Mc Kay, C. Eds.) Editions Frontieres.

- Getoff, N.; Scholes, G. y Weiss, J. (1960). Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation. *Tetrahedron Letters*. Num. 18, pp 17-23.

- Haldane, J.B.S. (1929) The origin of life. En: Bernal, J.D. (1967). World Publ. CO., Cleveland. pp. 242-249.

- Hardwick, T.J. (1960). On the radiolysis of aqueous sodium formate solutions. *Radiation Research*. 12:5-12.

- Holland, H.D. (1984). The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton Univ. Press, Princeton NJ. pp. 89-127.

- Hoyle, F. y Wickramasinghe, N.C. (1981). Evolution from space. A theory of cosmic creationism. Simon & Schuster, Inc. New York. pp 35-49.

- Kasting, J.F. y Ackerman, T.P. (1986). Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the Earth's early atmosphere. *Science*. 234:1383-1385.

- Kasting, J.F. (1987). Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the precambrian atmosphere. *Precambrian Research*. 34:205-229.

- Kasting, J.F. (1990). Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins of life and evolution of the biosphere*. 20:199-231.

- Kasting, J.F. (1993a). Earth's early atmosphere. *Science*. 259:920-926.

- Kasting, J.F. (1993b). Evolution of the Earth's atmosphere and hydrosphere. En: *Organic Geochemistry* (Engel, M.H. y Macko, S.A. eds.) Plenum Press. New York. pp. 611-623.

- Kolomnikov, I.S.; Lysyak, T.V.; Konash, E.A.; Kaliazin, E.P.; Rudnev, A.V. y Kharitonov, Yu. Ya. (1982). Formation of organic products from metal carbonates and water by the action of ionizing radiation. *Dokl. Phys. Chem.* 25:596-597.

- Lazcano, A. y Miller, S.L. (1994). How long did it take for life to begin and evolve to Cyanobacteria? *J. Mol. Evol.* 39:546-554.

- Levine, J.S.; Augustsson, T.R. y Natarajan, M. (1982). The prebiological paleoatmosphere: stability and composition. *Origins of life*. 12:245-259.

- Lowe, D. (1994). Early environments: constraints and opportunities for early evolution. En: *Early life on Earth*. Nobel symposium No. 84 (Bengtson ed.) Columbia U.P. New York. pp. 24-35.

- Maher, K.A. y Stevenson, D.J. (1988). Impact frustration of the origin of life. *Nature*. 331:612-614.
- Mason, S.F. (1991). Chemical evolution: origin of the elements, molecules and living systems. Clarendon Press. Oxford. 317 pp.
- Miller, S.L. (1953). Production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*. 117:528-529.
- Miller, S.L. y Urey, H.C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive Earth. *Science*. 130:245-251.
- Miller, S.L. y Orgel, L.E. (1974). The origins of life on the Earth. Prentice-Hall, New York.
- Miller, S.L. (1993). The prebiotic synthesis of organic compounds on the early Earth. En: *Organic Geochemistry* (Engel, M.H. y Macko, S.A. eds.) Plenum Press, New York. pp. 625-637.
- Negrón-Mendoza, A. y Navarro-González, R. (1982). Determinación de ácidos carboxílicos por cromatografía de gases. Informe técnico Q-12-82. Departamento de química. C.E.N., UNAM.
- Negrón-Mendoza, A. y Albarrán, G. (1993). Chemical Effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. En: *Chemical evolution and the origin of life* (Ponnamperuma, C. y Chela-Flores, J. eds.) Pag. 235-247.
- Negrón-Mendoza, A. (1997). Reacciones químicas inducidas por la radiación ionizante. *Educación Química*. 8(1):22-25.
- Oparin, A.I. (1924). The origin of life. En: Bernal, J.D. (1967). World Publ. Co., Cleveland. pp. 119-234.

- Owen, T.; Cess, R.D. y Ramanathan, V. (1979). Enhanced CO₂ greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. *Nature*. 227:640-642.

- Owen, T. (1985). Life as a planetary phenomenon. *Origins of life*. 15:221-234.

-Sagan, C y Mullen, G. (1972). Earth and Mars: evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*. 177:52-56.

- Schidlowski, M.; Appel, P.W.V.; Eichmann, R. y Junge, C.E. (1979). *Geochim. Cosmochim. Acta*. 43:189-199.

- Schopf, J.W. y Walter, M.R. (1983). Archean microfossils: new evidence of ancient microbes. En: *Earth's earliest biosphere* (Schopf, J.W. Ed.) Princeton Univ. Press, Princeton. pp. 214-239.

- Schopf, J.W. y Packer, B.M. (1987). Early archean (3.3-billion to 3.5-billion-year-old) microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science*. 237:70-73.

- Shriner, R.L.; Fuson, R.C. y Curtin, D.Y. (1966). Identificación sistemática de compuestos orgánicos. Limusa-Wiley, S.A. México.

- Sleep, N.H.; Zahnle, K.J.; Kasting, J.F. y Morowitz, H.J. (1989). Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth. *Nature*. 342:139-142.

- Swallow, A.J. (1960). Radiation chemistry of organic compounds. Pergamon Press. New York.

- Torres, J.L; Negrón-Mendoza, A. y Castillo, S. (1982). Microdeterminación de gases disueltos en soluciones acuosas por

cromatografía de gases. Informe técnico Q-11-82. Departamento de Química. CEN, UNAM.

- Urey, H.C. (1952). On the early chemical history of the Earth and the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 38:351-363.

- Vega-Arreguin, J.C. (1996). El origen de la vida sobre la Tierra. *BEB*. 15(4):184-185.

- Walker, J.C.G. (1977a). Evolution of the atmosphere. Macmillan Publishing Co., Inc. New York. 318 pp.

- Walker, J.C.G. (1977b). Origin of the atmosphere: history of the release of volatiles from the solid Earth. En: *Chemical evolution of the early precambrium* (Ponnamperuma, C. ed.) Academic Press. New York. pp. 1-11.

- Walker, J.C.G. (1985). Carbon dioxide on the early Earth. *Origins of life*. 16:117-127.