



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**FORMACIÓN DE GLICINA EN EL MEDIO INTERESTELAR : ESTUDIO
TFD DE LA REACCIÓN : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + * \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + * \text{NH}_2$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (BIOQUÍMICA)

PRESENTA:

MONTIEL MOLINA, HÉCTOR MARLOSTI

ASESOR: BASIUK, VLADIMIR A.

MÉXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

**FORMACIÓN DE GLICINA EN EL MEDIO
INTERESTELAR.
ESTUDIO TFD DE LA REACCIÓN:**
 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C(=O)-NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{C(=O)-OH} + \cdot\text{NH}_2$

*Héctor Marlosti Montiel Molina
Tutor: Dr. Vladimir A. Basiuk
Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM*

A Rocío

*Mira a la derecha y a la izquierda del tiempo
y que el espíritu se muestre apacible.*

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin la inmensa colaboración de mi tutor, Vladimir Basiuk, ha sido un verdadero gusto recibir de su instrucción y un gran honor el haber tratado con una persona tan correcta. Aprecio la ayuda que me brindó en toda clase de situaciones y la atención que siempre tuvo para este proyecto.

Agradezco también a Orest Pizio y Xavier Soberón por sus invaluable enseñanzas y puntos de vista para el desarrollo de este trabajo. A Fredy Cifuentes por sus atinados consejos y siempre amenas discusiones. A Margaret Turnbull por todas sus atenciones y el constante esfuerzo que dedica a la consolidación de la red de graduados en astrobiología. Y a Rosario Muñoz, valoro mucho toda la ayuda prestada durante su estadía como coordinadora del posgrado.

Mis padres han sido siempre un gran apoyo y constante estímulo, imprescindibles para que este trabajo se llevara a cabo. Espero les guste aunque sea un poco. Por supuesto también a Falgery y Mandussí, que han sido los mejores amigos. Una mención particular para Paula, su remarcable compañía en momentos clave siempre será recordada. Mi deuda también estará con Paco por estos años de cordialidad y tolerancia, ha sido un verdadero goce compartir peripecias y distracciones. Y con Flavio, por su afable cooperación académica y disposición a entablar todo tipo de análisis.

A Miguel Costas, Alejandro Fernández, Renato Lemus y Alejandro Sosa, agradezco sus importantes comentarios y las correcciones que hicieron a esta tesis. Asimismo, todo mi reconocimiento para Leticia García, Martín Cruz y Magda Sierra por su genuina dedicación en sus labores que tan útiles fueron para la realización de este proyecto.

Finalmente un especial agradecimiento para Rocío, tu amistad ha sido fundamental e invaluable.

Contenido

I. Origen de la Vida y Astroquímica

Capítulo 1.	Hipótesis acerca del Origen de la Vida	3
	1. La Tierra Primitiva	4
	2. Planetas y Satélites	7
	3. Cometas y Meteoritos	9
	4. El Debate	11
Capítulo 2.	La Química Interestelar	14
	1. El Medio Interestelar	16
	2. Otros objetos	19
	3. Mecanismos de Reacciones Interestelares	21
	4. La formación de Glicina Interestelar	24

II. Objetivos

28

III. Métodos Computacionales

		30
1.	Teoría del Funcional de la Densidad	32
2.	Estudios <i>químico-cuánticos</i> de Reacciones Químicas	36
3.	Detalles computacionales	39

IV. Resultados y Discusión

1.	Glicinamida	42
2.	Complejos de Reacción	43
3.	Estados de Transición e Intermediarios	45
4.	Complejos de Productos y Glicina	51

V. Conclusiones y Perspectivas

		54
Apéndice.	Siglas y términos técnicos	57

VI. Referencias

59

Resumen

EL ESTUDIO DEL ORIGEN DE LA VIDA tiene múltiples facetas, recientemente se ha manifestado un gran ímpetu por la búsqueda de moléculas orgánicas en el Universo. Fuera del Sistema Solar, las nubes moleculares del medio interestelar son las regiones del Universo con mayor riqueza en moléculas orgánicas. Sin embargo, no se ha logrado detectar en ellas a ninguno de los aminoácidos, ni siquiera al más simple, la glicina.

Debido a lo difícil que es recrear las condiciones de las nubes moleculares, no se han podido realizar experimentos encaminados a investigar la formación de aminoácidos a partir de las moléculas presentes en estas regiones. Los estudios teóricos, con los métodos de química cuántica, surgen entonces como investigaciones muy deseables para explorar la viabilidad de reacciones de formación de aminoácidos en estas zonas del medio interestelar.

En el presente trabajo, estudiamos la formación de glicina a partir de la hidrólisis de glicinamida con el radical hidroxilo. De acuerdo a estudios de Basiuk y colaboradores, es factible que la glicinamida esté presente en la fase gaseosa de las nubes moleculares, mientras que la detección del radical hidroxilo es un hecho bien documentado. La reacción fue estudiada al nivel de teoría B3LYP/6-31++(d,p). Los resultados obtenidos mostraron una barrera de activación alta, de 16.55 kcal/mol, para la transferencia del radical hidroxilo al grupo carbonilo de la glicinamida. Dicha barrera imposibilita a la reacción efectuarse en fase gaseosa y con las bajas temperaturas de las nubes interestelares.

Asimismo, se encontró una ruta de reacción alternativa a partir de los mismos reactantes, donde los productos son ácido carbámico y el radical de metilnamina. Para esta otra reacción existen dos barreras de activación que impiden la posibilidad de llevarla a cabo en aquellas regiones del espacio, la barrera principal de 14.34 kcal/mol y la secundaria de 1.33 kcal/mol.

I.

**Origen de la Vida y
Astroquímica**

CAPÍTULO 1.

Hipótesis acerca del Origen de la Vida

EL ORIGEN DE LA VIDA permanece como una de las incógnitas más fundamentales en la ciencia. La naturaleza del problema ha invitado a proponer toda una gama de hipótesis y doctrinas, y sólo gracias a la gradual acumulación de evidencias experimentales es que hemos modificado nuestra forma de entender y abordar el problema.

Tradicionalmente se ha pensado en la Tierra como el lugar idóneo para la formación de las moléculas prebióticas: aminoácidos, azúcares, ácidos nucleicos y lípidos. Sin embargo esta postura ha sido cuestionada desde distintos ángulos, es así que han ido formulándose ideas alternativas respecto a los sitios y a los procesos que dieron origen a éstas moléculas. Dichas hipótesis se pueden englobar en dos grupos: una vertiente que concierne a algunos de los planetas y satélites del Sistema Solar, y otra que se enfoca en las nubes interestelares y los cometas.

1. La Tierra Primitiva

El Sol se formó hace 4600 MA a partir de una nube molecular interestelar densa. Dicha nube ya contenía los elementos pesados que abundan en nuestro planeta y cuya síntesis se remonta a la explosión de alguna supernova. Los planetas internos: Mercurio, Venus, Tierra y Marte se formaron por colisiones entre planetésimos que formaban parte del disco de gas y polvo que giraba en derredor del Sol, este proceso, conocido como *acrecentación*, pudo haber tomado cerca de 500 MA.

Cualquier atmósfera primaria –de haber existido- proveniente de la captura del gas circundante por parte del embrión planetario terrestre, debe haberse perdido, como lo indica la pronunciada ausencia de gases raros en la actual atmósfera respecto a la abundancia que muestran los asteroides más antiguos del Sistema Solar¹. La atmósfera presente, la *secundaria*, fue generada a partir de volátiles originalmente congelados en los planetésimos². Algunos modelos recientes³ plantean que el interior se calentó desde la etapa de acrecentamiento, debido a que éste fue dado por impactos más fuertes y de mayor tamaño. Estas condiciones favorecieron la formación del núcleo simultáneamente a la acrecentación⁴, removiéndose el hierro metálico del manto superior hacia el interior. Posteriormente, la radioactividad del manto incrementó aún más la temperatura y dio paso a la actividad volcánica -actualmente debida al decaimiento radioactivo de uranio, torio y potasio-, pero debido a que el hierro ya estaba acumulado en el núcleo, los gases volcánicos debieron estar relativamente oxidados desde hace 4500 MA. Los minerales más antiguos del Hadeano, con 4400 MA de antigüedad, son zircones de Australia occidental⁵, son reciclados y actualmente se encuentran en rocas jóvenes. Mientras que la roca más antigua es una gneis del Canadá noroccidental⁶. El hallazgo de esta roca metamórfica de 4000 MA, apoya la presencia de procesos de subducción y formación de escudos continentales en ese entonces.

También se plantea que parte de los volátiles se liberaron por los mismos impactos de acrecentamiento, habiéndose formado una atmósfera transitoria relativamente caliente⁷. Uno de esos impactos fue tan fuerte, que provocó la formación de la Luna, al desprenderse grandes fragmentos que orbitaron y coalescieron, dejando además una gruesa capa de polvo. Posiblemente este suceso llegó a afectar la inclinación del eje y el giro de la Tierra -factores cruciales en los actuales ciclos de la biota-. Mientras que los planetésimos ricos en hierro, debieron reducir el H₂O en H₂⁸. Evidencia indirecta de esa atmósfera es proveída por la composición isotópica de gases

nobles, algunos de los cuales parecen haber sufrido un fraccionamiento de masa debida al escape rápido e hidrodinámico del hidrógeno⁹, que se sabe arrastra con mayor facilidad a los isótopos ligeros. Finalmente la energía que dirigía el escape hidrodinámico se tornó más escasa una vez que los impactos cesaron, además de que en ese tiempo el flujo de rayos UV aún no llegaba a los niveles actuales¹⁰.

Cuando el acrecentamiento terminó, el polvo empezó a asentarse, lo que contribuyó a la mengua del flujo calórico, ocasionando que parte de los vapores llovieran sobre la superficie para formar un océano. La atmósfera restante era dominada probablemente por CO₂, CO, N₂¹¹. El agua es el volátil más abundante en la superficie terrestre seguida por el CO₂, mucho del cual está en forma no volátil como carbonatos en rocas -caliza. etc-. La abundancia estimada de carbono¹² en la corteza (10²³ kg) era suficiente para producir presiones parciales de entre 60 y 80 bares -todo en forma de CO₂-. Tanto como el 15% de este carbono puede que haya residido en la atmósfera debido a que la tierra carecía en este periodo de plataformas continentales estables, en las cuales se almacenó posteriormente en forma mineral por periodos geológicamente significativos¹³. Así, los estimados en la composición atmosférica durante los siguientes cientos de MA de la Tierra indican 10 bares de CO₂ + CO, junto con 1 bar de N₂. Modelos climáticos¹⁴ con esa atmósfera señalan que la temperatura media de la superficie llegaría hasta 85°C y que a pesar de este calor, se mantendría estable contra la pérdida de agua -por evaporación, con la subsiguiente fotodisociación, permitiendo el escape del hidrógeno-.

La superficie lunar muestra vestigios de una fase conocida como la del gran bombardeo, donde los planetas interiores sufrieron impactos de gran escala -cráteres de hasta 100 km de diámetro- y que terminó hace 3800 MA¹⁵ -finales del Hadeano e inicio del Arcaico-. Una gran cantidad de estos objetos eran cometas y condritas carbonáceas, por lo que pudieron haber traído una cantidad considerable de agua. Los impactos además pudieron haber alterado la composición atmosférica proveyendo con fuentes de CO y NO. El monóxido de carbono pudo haberse producido por oxidación de moléculas orgánicas suministradas por los objetos impactantes o por reducción de CO₂ atmosférico debido a meteoritos ricos en hierro¹⁶. El NO pudo generarse por choque térmico de CO₂ atmosférico y N₂¹⁷.

El gran bombardeo concluyó hace alrededor de 3800 MA, la vida por su parte ya estaba presente hace 3500 MA, como lo demuestra la presencia de rocas con películas de microfósiles y los estromatolitos¹⁸ -grandes estructuras sedimentarias, vestigios de microbios, usualmente pero no

siempre, fotosintéticos-. El lapso entre estas dos fechas, si bien es relativamente estrecho, es cuando más probablemente apareció la vida en la Tierra. Durante los grandes impactos las capas oceánicas superiores se vaporizaban repetitivamente, un objeto de 440 km de diámetro pudo haber evaporado todo el océano. Eventos de esta índole casi con seguridad extinguieron toda forma de vida en la superficie, si es que esta apareció en distintas ocasiones.

Hace 51 años, el experimento de Miller-Urey¹⁹ mostró que muchas de las moléculas orgánicas, incluyendo azúcares y aminoácidos se sintetizan a partir de una mezcla gaseosa de CH₄, NH₃, H₂O, H₂, que era activada por una descarga eléctrica -simulando una atmósfera con tormentas eléctricas-. Sin embargo tanto el metano como el amoníaco, bien pudieron estar ausentes durante la época arriba referida. Los gases volcánicos actuales, están relativamente oxidados, el gas con carbono liberado más abundantemente es el CO₂ y con nitrógeno es el N₂²⁰. Los magmas que están cerca del equilibrio con los gases volcánicos modernos, tienen fugacidades de O₂ del orden de 10⁻⁹ Mpa y 1200°C, cerca del amortiguador O₂ cuarzo-fayalita-magnetita²⁰. De manera que para que el CH₄ y NH₃ fueran componentes significativos de los gases volcánicos, la fugacidad de O₂ del magma en erupción debió ser algunos órdenes de magnitud menor, es decir que el estado de oxidación del manto superior tuvo que haberse modificado a lo largo del tiempo.

Es difícil conocer si el estado de oxidación del manto ha cambiado, las rocas ígneas no son un buen indicador pues una vez que se forman son rápidamente oxidadas, así que aun cuando los basaltos de las cordilleras oceánicas retienen su Fe⁺³/Fe⁺² original²⁰, los basaltos más antiguos tienden a estar más oxidados. Entonces el que el cociente Fe⁺³/Fe⁺² se haya mantenido constante en los basaltos y komatiitas no es necesariamente el reflejo de la **evolución del manto hacia una menor oxidación**, y aunque este argumento puede ser suplantado por uno basado en el contenido de Cr, con el mismo resultado, la pregunta permanece abierta. Por otro lado, las inclusiones de diamante indican que al menos partes del manto superior fueron alguna vez más reducidas. El manto pudo haberse oxidado gradualmente por el reciclaje del agua de la superficie seguido de la liberación volcánica de hidrógeno, aunque este proceso requeriría de miles de millones de años para traer al manto a su estado de oxidación actual.

En la ausencia de una fuente volcánica de metano y amoníaco, la atmósfera probablemente se componía de CO₂, N₂, con trazas de CO, H₂ y ácidos de azufre²¹. A este tipo de atmósfera se le conoce como *débilmente reducida*. En estas condiciones la proporción de mezclado del H₂ estaría

dada por un balance entre la emisión volcánica de gases reducidos, el escape hacia el espacio y la lluvia de especies oxidadas de tal forma que el nivel de H_2 se ajuste para que el estado *redox* total de la atmósfera esté fijo. La proporción de mezclado del O_2 alcanzaría aproximadamente el 0.1% a grandes altitudes, donde se produciría por fotodisociación de CO_2 . El O_2 sería excesivamente raro cerca de la superficie -menos de 10^{-12} veces el nivel atmosférico- por el exceso de H_2 y porque la reacción entre ambos gases es catalizada por los subproductos de la fotólisis del vapor de agua.

Las ventilas hidrotermales han sido propuestas como los sitios donde iniciaron las reacciones prebióticas, en función de la gran cantidad de moléculas reducidas que se pueden encontrar actualmente y a resultados de laboratorio en donde simulando condiciones de ventilas se obtuvieron procesos como fijación de nitrógeno. Sin embargo aquí también se supone que en aquellos tiempos la actividad volcánica era la fuente de compuestos reducidos.

2. Planetas y Satélites

Aunque el inventario original de agua, carbono, silicatos, etc. de Venus y Marte pudo ser muy parecido al de la Tierra, el destino de las tres atmósferas fue de lo más disímil: Venus es seco, con una superficie alrededor de los $500\text{ }^\circ\text{C}$ y una atmósfera de CO_2 con nubes de ácido sulfúrico donde se presentan a menudo grandes tormentas. Mientras que la superficie de Marte es un pergelisuelo y está aparentemente inactivo. En cuanto a Mercurio, su cercanía al Sol le ha conferido una historia con condiciones extremas.

La superficie de Venus está bajo una densa atmósfera²² (la cual el viento solar no erosiona por una especie de magnetósfera que él mismo le induce) compuesta por un 96% de CO_2 y sólo un 3% de N_2 , aunque la Tierra tiene un contenido de CO_2 semejante al de Venus, en ella éste se encuentra principalmente disuelto en los océanos y solidificado en minerales como la caliza. La densa atmósfera venusiana impide un profundo análisis de su superficie más allá de que presenta volcanes muy activos y pocos impactos (aunque existe un cráter de 160 km). Sin embargo es palpable que Venus pudo haber perdido sus océanos por un gran efecto invernadero²³, ya que la pérdida de agua por fotodisociación y escape de hidrógeno dejó su marca en un alto cociente D:H. Alternativamente, un manto activo pudo haber intervenido, secuestrando preferentemente el hidrógeno ligero (talvez como OH). La Tierra moderna no pierde agua por este proceso debido a que la

tropósfera superior es fría, así que el agua que llega ahí cae de nuevo, con lo que nunca llega a estar expuesta a la radiación UV (la capa de ozono se encuentra 40 Km más arriba).

La atmósfera marciana actual, es muy delgada y esto se debe en buena medida a la falta de una magnetósfera que proteja de la erosión por viento solar. Debajo de la superficie marciana posiblemente existen acuíferos congelados, y sus casquetes polares están cubiertos de una delgada capa de hielo seco (CO_2) debajo de la cual hay grandes cantidades de agua congelada²⁴. También se tienen indicios de que pudo haber actividad volcánica, por lo que las condiciones del Marte primitivo bien y no eran tan distantes de las terrestres. El espectrómetro de la misión Pathfinder analizó varias rocas pero no es claro cuales son ígneas, metamórficas o sedimentarias²⁵. Su superficie muestra canales de varios tipos: dendríticos, cañones altamente erosionados y otros que sugieren la existencia de corrientes de grandes volúmenes de agua. Suponiendo un Sol tan brillante como el actual, para tener tal cantidad de agua líquida, se necesitó de una atmósfera de 1-5 bares de CO_2 . Sin embargo, los canales de distintas edades (3.8 a 2 eones) sugieren una intermitencia en la aparición de agua líquida. La declinación en la actividad volcánica pudo haber provocado la caída en los niveles de CO_2 atmosférico, la mayoría quedando confinado en carbonatos, ya que los casquetes parecen no tener suficiente hielo seco. Actualmente cualquier material orgánico en la superficie es desintegrado por la radiación UV (debido a la delgada atmósfera 95% CO_2 , con ocasionales nubes de agua y CO_2 -cuya formación ha sido difícil de explicar-) y por especies como el peróxido. Es por eso, que los análisis de rocas a mayor profundidad dan una gran expectación a las próximas misiones a este planeta.

El gran bombardeo a que fueron sometidos los planetas interiores provocó la expulsión de fragmentos en cada uno de ellos, de los cuales una gran parte cayó en los planetas vecinos, con Marte debido a su tamaño, como el principal donador, de hecho en la Tierra sigue cayendo material del planeta rojo. Los controversiales meteoritos de origen marciano encontrados en la Antártida, son rocas ígneas de en promedio 1500 MA. Algunos presentan ligeros enriquecimientos en carbono, como HAPs, y otras características que en un principio despertaron gran interés, sin embargo, a pesar del análisis profundo del que han sido objeto, no se puede concluir si el origen de esas moléculas es marciano o terrestre.

Las atmósferas de los planetas exteriores, de Júpiter a Neptuno, contienen una contribución menuda de metano, como la principal molécula de carbono, y aún menos de amoníaco. El H_2 y el He son las especies más

abundantes. De entre ellos, Neptuno es el que tiene la menor cantidad de amoniaco, sin embargo también se ha detectado HCN, sugiriendo que el N₂ atmosférico es una fuente apreciable de átomos de nitrógeno para la formación de estas moléculas. La fotoquímica del metano produce cadenas saturadas e insaturadas y es posible que haya moléculas N-orgánicas. Aunque el interés de estos planetas desde el punto de vista biológico es limitado, proveen de ejemplos interesantes de diversidad en la química orgánica.

De entre los satélites, los que más han llamado la atención son Europa, Ganímedes (jovianos) y Titán (Saturno), Europa es de los satélites Galileanos más enigmáticos, seguramente dominado por rocas dada su densidad, se ha sugerido que tiene una capa de hielo de 150 km de grueso por encima de ellas. El patrón bandeado de su superficie puede ser el resultado de zonas con agua líquida debajo de la capa de hielo²⁶, y que su temperatura es mantenida por las interacciones gravitacionales de marea o bien un interior activo. Se ha propuesto una estructura interna similar para Ganímedes²⁷, el más grande de los satélites de Júpiter. El patrón de surcos se repite en una escala de un orden de magnitud menor a los de Europa, pero se cree que la actividad cesó hace varios eones ya que es bastante la densidad de cráteres superpuestos. El grosor de la capa de hielo puede ser de más de 100 km. La atmósfera de Titán²⁸ reveló estar compuesta de 90% N₂ y 1-8% metano, con una importante fotoquímica llevándose a cabo. También se detectó un gran número de constituyentes traza: hidrocarburos (acetileno, etano, etileno), nitrilos (HCN, C₂N₂, HCN), CO y CO₂, se piensa que hay mares de etano y metano. Su presión atmosférica es de 1.5 bares, es decir muy semejante a la terrestre, se ha detectado incluso minúsculas cantidades de vapor de agua en la atmósfera superior, y aunque la temperatura de su superficie es de 94 K, Titán promete interesantes procesos químico-orgánicos que descubrir.

3. Cometas y Meteoritos

Los cometas son cuerpos compuestos principalmente por hielos de agua (~50%), CO, CO₂, formaldehído, etc. Esta información se ha obtenido de los espectros de sus colas, en el IR y el submilimétrico, la Tabla 1 es un compendio de moléculas identificadas en la cola de dos cometas, la abundancia es relativa con respecto a la del agua. También se han recolectado pequeños granos del cometa 1P/Halley, alrededor del 70% de ellos contiene moléculas orgánicas incluidas en material refractario.

Molécula	Hyakutake	Hale-Bopp	Molécula	Hyakutake	Hale-Bopp
H ₂ O	100	100	HNCO	0.07	0.06
H ₂ O ₂	< 0.04 *	-	HNC	0.01	0.04
CO	6 – 30	20	CH ₃ CN	0.01	0.02
CO ₂	< 7 *	0.6	HC ₃ N	-	0.02
CH ₄	0.7	0.1	NH ₂ CHO	-	0.01
C ₂ H ₂	0.5	0.1	Glicina	-	< 0.5 *
C ₂ H ₆	0.4	< 0.045 *	CH ₂ NH	-	< 0.032 *
CH ₃ OH	-	2.4	HC ₅ N	-	< 0.003 *
H ₂ CO	2	1.1	H ₂ S	0.8	1.5
HCOOH	0.2 – 1	0.08	OCS	0.1	0.3
HCOOCH ₃	-	0.08	SO	-	0.2-0.8
CH ₃ CHO	-	0.02	CS ₂	0.1	0.2
H ₂ CCO	-	< 0.032 *	SO ₂	-	0.1
C ₂ H ₅ OH	-	< 0.05 *	H ₂ CS	-	0.02
CH ₃ OCH ₃	-	< 0.45 *	S ₂	0.005	-
NH ₃	-	0.7	NaCl	-	< 0.0008 *
HCN	0.1	0.25	NaOH	-	< 0.0003 *

TABLA 1. Composición química de las colas de los cometas Hyakutake y Hale-Bopp. (*) No existe certidumbre respecto a su detección, la cifra corresponde a la cantidad máxima que habría en el caso afirmativo.

De entre los objetos pequeños del Sistema Solar, sólo de los meteoritos se han podido hacer estudios a profundidad acerca de su composición. Hay de varios tipos: férricos, ferro-siliáceos, y siliáceos. Dentro de estos últimos están las condritas (el nombre se debe a estructuras esféricas en su superficie llamadas cóndrulos), y dentro de éstas, están las condritas carbonáceas (con hasta 3% de C por masa). En estos meteoritos carbonáceos, se ha encontrado una gran variedad de aminoácidos, bases nitrogenadas, fulerenos, aminas, ácidos carboxílicos, etc²⁹. Los aminoácidos en general están en mezclas racémicas, los azúcares L y D también se encuentran en proporciones similares. Hay en ellos una gran variedad de polialcoholes, HAPs, etc. Los meteoritos tienen diversos orígenes, sus cuerpos parentales pueden ser desde asteroides, hasta el mismo Marte u otros planetas. Gran parte de las moléculas orgánicas se extraen del centro de los meteoritos, además de su traza isomérica, muchos de ellos se han encontrado en regiones como Antártida o Groenlandia, que son zonas donde la vida no abunda, por lo que se descarta cualquier contaminación, éste es el caso de meteoritos ya bien estudiados como el Allende y el Murchison.

4. El Debate

En las páginas anteriores se han descrito distintos ambientes, los mejores candidatos a haber participado de forma relevante en el origen de la vida, y sin embargo ¿cómo estar seguros de que alguna de las hipótesis es correcta? Se puede estar satisfecho con un razonamiento bien estructurado y que se acople al mayor número de evidencias posible, o puede que se necesite de una prueba definitiva que consista en recrear las condiciones que la hipótesis y las evidencias dictan y entonces ver si surge *vida*. La postura más crítica la conformarían aquellos argumentos que pongan en entredicho si los resultados de ese posible experimento son indicativos de lo que realmente ocurrió hace miles de millones de años.

El primer modelo formal, fue el modelo de Oparin³⁰, que plantea la síntesis de moléculas orgánicas biológicamente importantes a partir de una atmósfera reductora y energía brindada por tormentas eléctricas. Bajo estas premisas, las predicciones de Oparin fueron demostradas en varios experimentos¹⁹. Por ejemplo, a partir de metano, amoníaco, ácido cianhídrico, agua e hidrógeno, se pudo obtener una mezcla de aminoácidos, bases nitrogenadas y azúcares bastante aceptable. Su principal objeción era la suposición de una atmósfera reductora en la Tierra primitiva[†]. Se ha visto que la síntesis inorgánica de la gran mayoría de las moléculas *bioorgánicas* es relativamente rápida respecto a los tiempos geológicos, por ejemplo el paso lento en la síntesis de Strecker para aminoácidos: la hidrólisis del nitrilo en su amida, tiene una vida media de 40 años (pH 8, 0 °C)³¹, por otro lado, las vidas medias de las bases nitrogenadas son un poco más largas (adenina 3000 años³², citosina 300 años³³, a pH 7, 25°C), el problema es que para llegar a una situación que permita evolución darwiniana, la polimerización de por ejemplo una cadena de 100 nucleótidos, tiene que ser más rápida que la hidrólisis de un enlace fosfodiéster. Hay quienes plantean un límite de 5 MA para que se lleve a cabo la autoorganización de un sistema replicativo debido a que éste es el tiempo promedio en que cualquier región de océano en el planeta, pasa a través de las ventilas hidrotermales, donde a 350°C, los papeles entre síntesis y degradación química se invierten. Sin embargo, son justamente estos sitios los que más han llamado el interés³⁴.

Las fuentes hidrotermales del fondo oceánico son boquetes en la corteza por donde sale el agua que se introdujo en las zonas de subducción, debido a su profundidad, el agua recorre un gradiente de 350° C a 2° C en muy poco tiempo. En experimentos que simulan este pasaje irreversible, se

[†] 1.1 *La Tierra Primitiva*, página 8.

ha logrado polimerizar oligoglicina de manera que el producto es estable³⁵. Las ventilas submarinas y las fuentes epitermales en la superficie, además presentan la clase de microambiente que bien pudo ser la cuna de la vida por otras razones, como la abundancia de álcalis y arcillas. Varios de los componentes proteicos constitutivos reflejan sistemas hidrotermales: metaloproteínas (Ni, Mb, Cu, Co, Zn), centros hierro-azufre, así como proteínas de choque térmico que probablemente surgieron en el tiempo en que los organismos cruzaban intermitentemente la fina línea entre morir de hambre (en el frío, lejos de la ventila) o ser consumidos por el calor. Otro aspecto a resaltar de estos lugares, es el posible contraste redox entre los magmas reductores y la atmósfera u océano oxidante, materializado quizá por el dióxido de azufre volcánico y los sulfatos oceánicos. Este potencial redox pudo ser utilizado para reducir CO₂ a metano. Una vez más, este tipo de ambientes suponen una atmósfera reductora. Por otro lado, la síntesis experimental a través del pronunciado gradiente de temperatura, también ha tenido sus fracasos³⁶.

La segunda posición, la de un origen en otro planeta o satélite, se basa en conjeturas respecto a lo favorable que pudieron ser las condiciones en aquellos sitios, principalmente Marte. Con el subsiguiente traslado de material bioorgánico o incluso células a la Tierra a través de fragmentos liberados por impacto de algún asteroide o cometa. Lo cierto es que las condiciones primitivas de Marte y demás planetas se desconocen aun más que las de la Tierra, y estrictamente, no hay razones fuertes para suponer que fueron más adecuadas.

La tercera posición es la de un origen previo a la fase del gran bombardeo. Ciertamente se tiene aceptada la versión de que es poco probable que la vida hubiera sobrevenido la época del gran bombardeo que sufrieron todos los planetas internos, así que el gran problema era concebir la formación de las células en un lapso de a lo más 300 MA. Fue entonces que surgieron diversas ideas acerca de un origen cometario³⁷ o en asteroides (incluso de más lejos, tal es el caso de la vieja panspermia³⁸), ya sea de los componentes bioorgánicos, o de cierto nivel de complejidad en un sistema organizado, etc. En este escenario, el tiempo prácticamente no es factor, puesto que desde la misma nube molecular de la que nació el Sol se pudo empezar con el proceso. La química a bajas temperaturas favoreció la estabilidad de los productos mientras que la radiación polarizada –quizás de un quásar- dirigió la síntesis de un tipo de enantiómero en el caso de los aminoácidos³⁹. Posteriormente parte de esta materia prima formó planetésimos que derivaron en asteroides o cometas según su localización durante la formación del Sistema Solar, incluso parte del polvo

interplanetario actual, parece haber permanecido intacto desde su origen en la nube molecular⁴⁰. De haber sobrevivido al impacto durante el gran bombardeo, este material primigenio, pudo establecerse en un medio acuoso y desarrollarse en un sistema vivo. Es posible que muchos impactos intervinieran en este proceso, tanto para aumentar la cantidad como la diversidad de compuestos bioorgánicos. Así como que la Tierra no haya sido el único recipiente que haya desarrollado vida. De acuerdo a esta perspectiva resulta de primera importancia explorar exhaustivamente la química del medio interestelar, de los cometas y de los asteroides.

La hipótesis del *mundo del RNA*, se propuso para resolver el problema cíclico de qué surgió primero: el material genético o las moléculas que llevan a cabo su replicación -papeles que hoy día ocupan el DNA y proteínas respectivamente-. En este mundo, es el RNA el que lleva a cabo ambas actividades, y los primeros sistemas biológicos estaban centrados alrededor de éstas moléculas de RNA autorreplicativas. La evidencia que respalda esta idea es que el RNA está en el corazón de las funciones celulares, llevando a cabo labores catalíticas -como en la síntesis de proteínas- y labores informacionales -mRNA, genomas retrovirales, etc.- ambas extremadamente conservadas a lo largo de la evolución. Posteriormente, debido a la mayor eficacia del DNA y de las proteínas para cada una de estas dos labores, los sistemas primigenios de RNA derivaron en una suerte de sistemas biológicos DNA/RNA/proteínas. Pero quedan algunos cabos sueltos en esta teoría, uno de ellos es que el RNA es por demás muy lábil, existe la idea de que algunas ventilas pudieron ser un medio rico en polifosfatos, pero de esto no hay evidencia, los polifosfatos son extremadamente raros en cualquier ambiente. Otro de los problemas concierne a la ribosa que forma parte del RNA. La ribosa es el único azúcar que ha evadido cualquier intento de ser sintetizada en cantidades apreciables y de manera específica. En la reacción de formosa, se obtiene una mezcla de carbohidratos en donde la ribosa solo es una traza; más aun, ambos diastereoisómeros del carbono 3', se obtienen en las mismas cantidades. El problema con esto es que se no se permite la polimerización, una D-ribosa detiene la reacción de L-polimerización al reaccionar con el extremo reactivo de la L-cadena, y viceversa. Para los L-aminoácidos, el caso resulta similar en un aspecto. Se sabe que para formarse una hoja beta, es necesaria la participación de un sólo tipo de enantiómero, así que la selección de los aminoácidos L fue otro de los primeros pasos en el camino hacia la primera célula.

CAPÍTULO 2.

La Química Interestelar

YA ANTERIORMENTE se hizo referencia a la formación del Sistema Solar y cómo ésta partió con una nube de gas y polvo. Dichas nubes pululan el medio interestelar, y como es de esperarse sus composiciones y propiedades físicas difieren de acuerdo a su localización en la galaxia y a la fase evolutiva en que se encuentren.

Si suponemos que los cometas fueron la fuente primaria de la materia orgánica que intervino en el origen de las primeras formas de vida, es natural explorar que clase de moléculas existen en las nubes interestelares y qué procesos se pueden llevar a cabo en esos sitios, las razones de esta directriz se comentaron en la sección 4 del capítulo anterior, aquí por lo pronto iniciaremos con la descripción de estas nubes.

La Figura 1 muestra cómo en el marco galáctico, se llevan a cabo ciclos evolutivos de los cuales forman parte los sistemas planetarios. Es gracias a la potencia de las técnicas espectroscópicas, que se puede obtener información muy valiosa sobre la química de todas estas regiones.

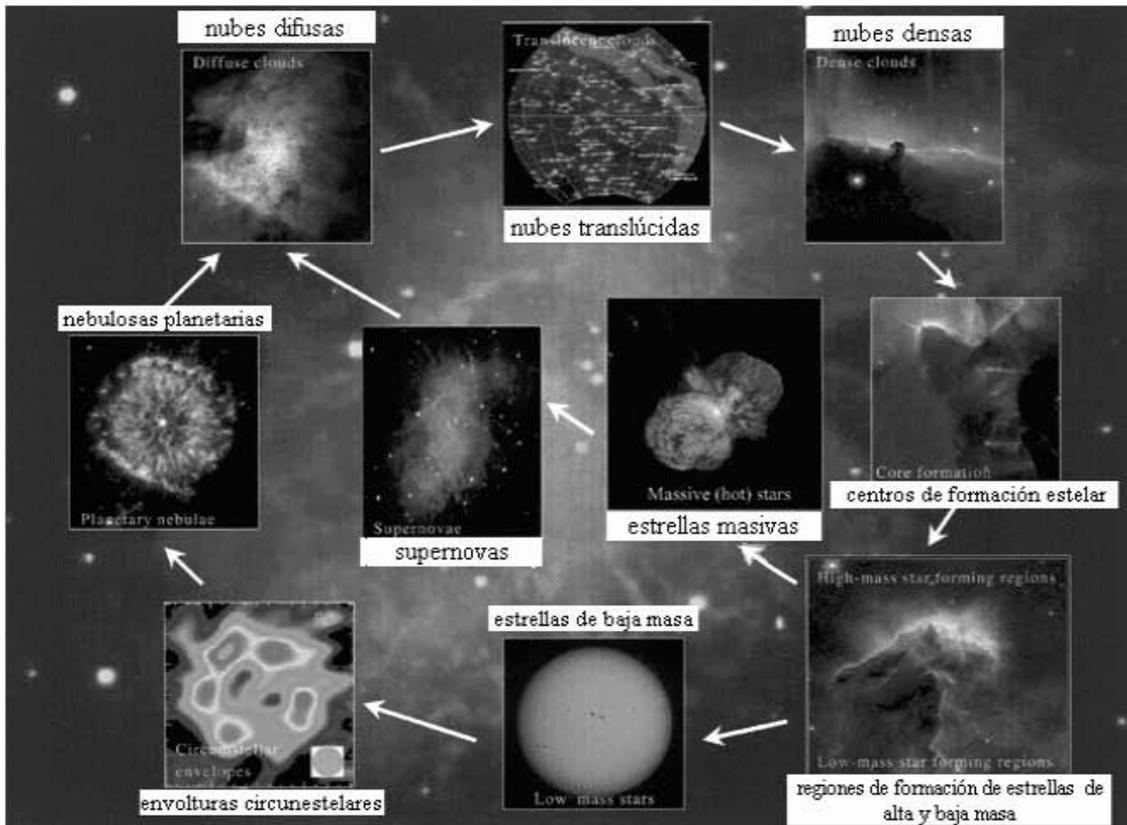


FIGURA 1. El ciclo evolutivo Medio interestelar – sistemas planetarios.

De acuerdo con este esquema, la composición química de aquellas zonas del medio interestelar donde alguna vez hubo una estrella, es consecuencia justamente del tipo de estrella que habitó en esa región - en particular de la clase de muerte que ésta sufriera debida a su masa. A su vez, las condiciones de las nubes interestelares en donde nacen las estrellas definen que tipo de estrella va a ser. Fue de ciclos previos de generación estelar que surgió la nube de la que se formó el Sistema Solar.

El origen de la variedad atómica y molecular, presente en el momento de formación de los sistemas planetarios, se puede separar en

cuatro fases fundamentales: la *Gran Explosión*, las reacciones estelares, las supernovas y las reacciones en las nubes interestelares. En ésta última fase donde se sintetizan las primeras moléculas.

1. El Medio Interestelar

El medio interestelar (MI) abarca cerca del 10% de la masa bariónica del universo y la evolución de ciertas zonas que lo conforman cierran el ciclo entre la muerte y el nacimiento de las estrellas (Fig. 1), es decir, estas regiones son el lugar de nacimiento de los sistemas planetarios y es por eso que el estudio de la química que se lleva a cabo en ellas, es relevante para un mejor entendimiento de las posibles circunstancias que dieron pie a la aparición de la vida en la Tierra, como es el caso de la composición de las atmósferas primitivas, y del efecto que tuvieron en ellas los bombardeos de cometas y asteroides en la última etapa de acrecentamiento planetario.

El MI más interesante desde el punto de vista químico es aquel que fue contaminado de elementos pesados por una supernova, y las distintas etapas por las que pasa se clasifican de acuerdo a su temperatura en:

- (a) las cavidades calientes, $\sim 10^6$ K, de muy baja densidad. Son los remanentes de supernovas, y no contienen moléculas,
- (b) el gas internuboso templado, $\sim 10^3$ - 10^4 K, que es principalmente neutro: regiones HI, o muy ionizado: regiones HII
- (c) las nubes interestelares, 10 - 120 K, compuestas por gas y polvo.

Éstas últimas, se subdividen de acuerdo a su densidad en: nubes densas, nubes translúcidas y nubes difusas (Fig. 1). Es en las nubes densas, también llamadas nubes moleculares (NM), nubes oscuras o nubes frías, en donde por lo normal nacen las estrellas y como lo indica uno de sus nombres, donde existe la principal diversidad molecular.

Las frecuencias a las que se detectan moléculas están en la región de radio y microondas, debido a sus transiciones rotacionales. También se emplea absorción en infrarrojo para detectar las huellas de transiciones rotacionales y vibracionales de moléculas no polares.

Nubes difusas y nubes translúcidas

Las nubes difusas son tenues concentraciones de materia interestelar, con densidades del orden de 10^{-2} átomos cm^{-3} y temperaturas promedio de 100-120 K. Su nombre parte del hecho de que permiten pasar fácilmente a la radiación UV. Parte de esta radiación causa fotoionización y fotodisociación de átomos y moléculas. Mientras que mucha de la radiación correspondiente a más de 13.59 eV es absorbida por el hidrógeno que se ioniza cerca de las estrellas⁴¹, por lo que no es un factor para la química de las nubes interestelares. Es de esperar entonces, que gran parte del C, Si, S y Mg de las nubes esté ionizado, ya que sus potenciales de ionización son menores a los del hidrógeno -entre 7 y 11 eV-, mientras que el N y O - 13-14 eV- están en forma neutra. La mayor parte de moléculas detectadas sin ambigüedad son de pocos átomos (siendo el H_2 la molécula predominante, al igual que para los otros dos tipos de nubes) y aunque se han detectado estructuras que asemejan hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), éstas muy probablemente no se formaron *in situ*, sino que fueron inyectadas por vientos provenientes de estrellas ricas en carbono o que erosionaron materia carbonácea sólida a su paso.

Al respecto de las nubes translúcidas, se sugiere son el puente natural entre las difusas y las densas; sus densidades son moderadas (10^2 - 10^3 átomos cm^{-3}) y temperaturas entre 50-100 K⁴². Entre las características que más resaltan está la significativa abundancia de CH_2 comparada con las regiones menos densas.

Las nubes moleculares (NM) en sus regiones quiescentes

Mientras que en los dos anteriores tipos de nubes, la química es de carácter fotónico, en las NM el flujo UV cae de los 10^8 fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (en la parte más externa y que es menos densa - 10^2 átomos cm^{-3} -) a los 10^3 fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ - en el centro de la nube -, gracias a la armadura que resultan ser los granos de polvo carbonáceo y siliciáceo, que son relativamente abundantes en estas nubes. De hecho la mayor parte del flujo UV es ocasionado por hidrógeno molecular ionizado por rayos cósmicos (H_2^+), el cual al recombinarse con electrones del campo de radiación cósmica es llevado a un estado excitado del cual decae liberando fotones en el UV y el visible. La extinción en el visible es tan eficiente y las temperaturas son tan bajas, que en las imágenes astronómicas las NM aparecen como regiones negras sobrepuestas al fondo de estrellas. En gran contraste con las difusas, la ionización fraccionaria en las nubes densas es de únicamente 10^{-6} - 10^{-8} ; esto se refleja muy bien en la densidad significativa de átomos de C neutros en

nubes moleculares como Orión A⁴³ y TMC-1⁴⁴ entre otras, con proporciones de 0.05-0.2 C/CO. El CO es la segunda molécula más abundante (CO/H₂ igual a 10⁻⁴) seguida por el radical ·OH. Además existe una gran variedad de cadenas de carbono insaturadas: cianopolíenos, carbenos cumulenos, así como terminadas en H, N, O, S. Es de destacar también la abundancia de moléculas cíclicas como el c-C₃H₂ y el c-C₃H. El cianopentacetileno por su parte, es la molécula más grande detectada a la fecha (se halló en TMC-1).

La síntesis molecular se lleva a cabo tanto en la fase gaseosa como en los granos de polvo. El H₂ se forma principalmente en las superficies de los granos de polvo, pues en ellas la probabilidad de colisión entre dos átomos de H es mayor que en la fase gaseosa. Los procesos químicos en la parte más quiescente de las NM son predominantemente de naturaleza ión-molécula, e impulsadas por la ionización de H₂ causada por rayos cósmicos. La química de estas regiones se caracteriza además, por contener especies normalmente consideradas como altamente reactivas (radicales, iones, isómeros reactivos y especies insaturadas). Aunque el ambiente es reductor, la mayoría de las moléculas son insaturadas, pues a bajas temperaturas, la cinética de reacciones como la adición de carbono tiende a resultar en la pérdida de hidrógeno en la molécula; además, muchos iones de hidrocarburos tienen barreras altas para la rehidrogenación por H₂⁴⁵. Un indicador clásico de la química ión-molécula es una proporción alta en la abundancia isocianuro-cianuro (HNC/HCN).

Es de esperarse que distintas capas de hielo se vayan depositando sobre los granos de polvo, conforme las regiones donde se encuentren, dentro de las NM, se enfríen. Posiblemente el hielo de H₂O (el más abundante), seguido de los de otras moléculas polares (metanol, etc.), son los primeros en establecerse, y a 20 K, las especies más volátiles como el CO, N₂ y O₂ forman las últimas cubiertas. En general, bajo estas condiciones, sólo los átomos más ligeros tienen la suficiente movilidad para reaccionar. La resolución espectroscópica actual no permite conocer la composición fina de los granos de polvo. Se ha teorizado que la alineación de granos *cilíndricos* por campos magnéticos externos, es lo que ha dado origen a la luz polarizada que abunda en el plano de la galaxia.

Núcleos de formación estelar en las NM

La mayor densidad de una NM está en su centro y aunque hay poca evidencia de que alguno de éstos esté rotando o colapsándose, la teoría indica que aquí se originan estrellas, tanto masivas como de poca masa. El colapso dinámico eleva la temperatura y la presión. El inventario molecular de los núcleos ya calientes está dominado por moléculas saturadas como: CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃COCH₃, CH₄, H₂O y NH₃, los cuales están en mayor cantidad por un factor de 10³-10⁵ con respecto a las zonas quiescentes de las NM⁴⁶. Estas regiones contienen además una gran variedad de epóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos. Las únicas moléculas insaturadas que se han encontrado hasta ahora son cianoacetileno (HCCCN) y cianuro de vinilo (C₂H₃CN)⁴⁷; con excepción del radical etinilo (C₂H), ninguna cadena de carbono que termine con hidrógeno (C_nH) ha sido encontrado. Las temperaturas en estos núcleos subliman los hielos y pueden tener lugar un gran número de reacciones.

Debido a que las reacciones en fase gaseosa no pueden dar cuenta de las densidades observadas para moléculas saturadas, se ha sugerido que estas especies se sintetizan en los granos de polvo en las fases de 10 K y son sublimadas posteriormente en los núcleos calientes. Estudios que emplean al formaldehído y moléculas deuteradas como indicadores apoyan estas ideas. Dependiendo si el spin protónico es paralelo o antiparalelo, el formaldehído está en orto (o) o en para (p), como no es posible que la interconversión se dé por colisiones, la proporción entre ambos señala la temperatura de formación, a mayor temperatura, mayor es el cociente (o/p). Y en efecto, las proporciones encontradas indican una formación a temperaturas mucho más bajas que 300 K. Lo mismo para las diferencias halladas entre las especies deuteradas y sus contrapartes, ya que éstas solo se dan por pequeñas diferencias de energía vibracional de punto cero, es decir a temperaturas < 20 K⁴⁸.

2. Otros objetos

Objetos estelares jóvenes

La fase de objeto estelar joven (OEJ), se da cuando la temperatura llega a miles de Kelvin, y entonces la protoestrella emite principalmente en infrarrojo. Una vez que las líneas en el IR se vuelven la principal fuente de información, se presenta la ventaja de que se puede desmenuzar la composición de los hielos, pues como carecen de espectros de rotación no se

podían detectar con los radiotelescopios en las nubes frías. Así, se han identificado⁴⁹ en las envolturas de los OEJ: hielo de H₂O (que continúa siendo el más abundante), y otros hielos (la abundancia que se indica es relativa a la de H₂O) como: CO (0.06-0.15), CO₂ (0.12), CH₄ (0.004-0.019), NH₃ (0.015), H₂CO (0.06), COS (0.018) y metanol, el cual es muy sensible a fotolizarse por lo que su cantidad puede variar de 0.3 a 0.03 (\dot{x} =0.018) dependiendo del ambiente radiativo.

La distribución de los hielos está muy fraccionada debido a la variación en las temperaturas a lo largo de la envoltura. En la fase gaseosa se hallan moléculas como HCN, C₂H₂, CO₂ y CH₄.

En resumen: durante la fase de colapso frío, la densidad aumenta de manera que muchas de las moléculas en fase gaseosa se acumulan sobre los granos de polvo y forman una cubierta de hielos en capas de acuerdo con la temperatura de sublimación de cada especie. Aquí la química puede ser modificada por una rica variedad de reacciones de superficie y por la radiación externa. Conforme la estrella se forma, su radiación calienta el gas y polvo circundante y las cubiertas de hielo vuelven a evaporarse. Incluso materiales refractarios que contienen silicio pueden evaporarse por los flujos que expelle la estrella y que crean ondas de choque de alta temperatura y regiones de turbulencia de baja temperatura. Estos grandes flujos son por lo general bipolares, y en ellos se pierde grandes cantidades de masa. Las moléculas recién evaporadas pueden conducir una compleja química por un periodo de 0.1 MA. Finalmente la envoltura que rodeó desde el inicio a la protoestrella es dispersada por el viento estelar y ahora un gran número de regiones son dominadas por fotones. Lo que queda es el disco protoplanetario.

Discos protoplanetarios

La estrella ahora está en fase de T-Tauri, durante este estadio pierde cerca de la mitad de su masa antes de llegar a ser una estrella de la Secuencia Principal. Los DPP calentados por la T-Tauri central, irradian en longitudes de onda de mm y sub-mm. Observaciones interferométricas⁵⁰ confirman que están en rotación Kepleriana alrededor de la estrella, y sus radios van de 100-1000 UA.

Observaciones hechas a T-Tauris de poca masa, en rayos X y radio, muestran que tienen gran actividad magnética: campos muy fuertes que cubren gran parte de la superficie estelar, e incluso llegan hasta la magnetósfera y el disco de acrecentación. Es posible que el flujo de radiación

de sincrotrón de alta energía juegue un papel muy importante en el devenir del proceso de acrecentación y en la química de los planetésimo y el gas. Además, se sospecha que éste bombardeo podría relacionarse con anomalías isotópicas en meteoritos.

El contenido molecular de la parte externa de los DPP se conoce en cierto grado, la siguiente es una compilación⁵¹ de moléculas detectadas en el DPP de DM-Tau (con masa = 0.5 de la masa solar) (Tabla 4). Las moléculas del DPP corresponden también a las más abundantes en nubes moleculares como TMC-1, pero hay una remoción global de la abundancia de todas las especies en el DPP respecto a la NM. Sobre la exploración de los DPP, así como de los planetas extrasolares gigantes, queda bastante por hacer, pues son campos recién establecidos que deberán arrojar nueva luz sobre las teorías de formación planetaria.

^{12}CO	HCN	CS	HCO^+
^{13}CO	HNC	H_2CO	C^{34}S
C^{18}O	CN	C_2H	

TABLA 2. Moléculas detectadas en el Disco Protoplanetario de DM-Tau

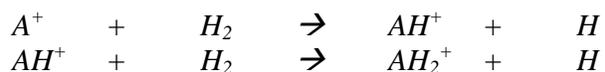
3. Mecanismos de Reacciones Interestelares

Una vez descrita la situación astrofísica y un poco de la astroquímica de las nubes interestelares y otros objetos, pasemos a lo que son algunos de los mecanismos de reacción que son particularmente usados en modelado químico de las condiciones interestelares de fase gaseosa. En general, uno procede de las colisiones entre dos cuerpos debido a la bajísima probabilidad de que tres cuerpos colisionen simultáneamente. Tres de los más importantes y químicamente efectivos mecanismos se describen a continuación.

Mecanismo Ión-molécula

Uno de los mecanismos de reacción química más investigados⁵² en astroquímica teórica es la reacción de especies cargadas, preferentemente cationes, que colisionan con moléculas neutras.

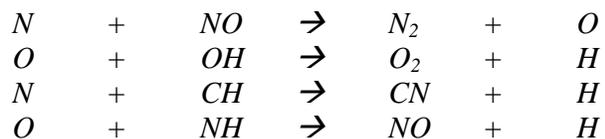
Ya que la molécula de hidrógeno es el mayor componente en el medio interestelar, los iones poliatómicos pueden construirse rápidamente en reacciones ión-molécula exotérmicas del tipo:



Donde A^+ representa cualquier catión. Aquellos iones poliatómicos que no reaccionan rápidamente con otros compuestos son destruidos primordialmente por recombinación con electrones. Esas reacciones son altamente exotérmicas y usualmente conducen a productos neutros. De entre las especies neutras formadas por recombinación están CH, NH, OH, H₂O, NH₃ y H₂CO⁵³. Compuestos menos reactivos como NH₃ y H₂O pueden reaccionar eficientemente únicamente con iones, mientras que especies más reactivas como OH y CH pueden en algunos casos reaccionar con átomos y moléculas neutras así como con iones.

Mecanismo neutro-neutro

Las reacciones neutro-neutro producen una amplia variedad de compuestos neutros. La reacción se lleva a cabo entre átomos y radicales libres. Su mayor contribución es la destrucción de los radicales y la formación de especies diatómicas como oxígeno y nitrógeno moleculares, cianuro y monóxido de nitrógeno, por ejemplo⁵⁴:



Muchas de estas reacciones neutro-neutro *no tienen* barreras de activación⁵⁵, en el sentido de que la energía de los estados de transición queda por debajo de la suma de las energías de los reactantes por separado[†], así que la dependencia a temperatura puede ser ignorada.

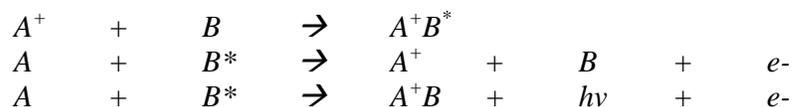
[†] Cuando la energía de un estado de transición es inferior a la suma de las energías de los reactantes por separado (es decir sin formar un complejo de reacción) se dice que la reacción no presenta a ese estado de transición como una barrera o que el estado de transición tiene energía negativa relativa. El uso de la frase: *no presenta barrera de activación*, será frecuente en todo el escrito y debe interpretarse en este sentido.

Mecanismo de asociación radiativa

Se piensa que la asociación radiativa juega un papel dominante en la química de fase gaseosa en las nubes interestelares difusas y densas y ha sido usada en ciertos modelos⁵⁶ para investigar el camino de reacción de una colección de moléculas complejas. Ya que las mediciones de laboratorio de los coeficientes de velocidad deseados para procesos de asociación radiativa se ha tornado difícil, algunos investigadores⁵⁷ han enfrentado el problema vía determinaciones teóricas.

En la mayoría de estos cálculos, la asociación radiativa procede via un complejo intermedio, que existe en el continuo vibracional del estado basal electrónico. El complejo excitado se estabiliza radiando la energía excedente a niveles vibracionales inferiores del estado excitado. Una versión distinta del mecanismo consiste en que el complejo de colisión se forma inicialmente en su superficie potencial del estado basal y cruza eficientemente a la superficie del estado excitado radiativamente vía emisión electrónica a niveles estables del estado basal.

El mecanismo básico que se asume para la asociación radiativa puede describirse por el siguiente proceso⁵⁸:



El símbolo A^+B^* representa un complejo, o especie con la suficiente energía como para disociarse de nuevo en los reactantes. Un mecanismo más complicado en el que el complejo se disocia en productos distintos a los reactantes originales ha sido presentado por Herbst⁵⁹.

Otros tipos de vías para la formación de moléculas como reacciones de inserción, el mecanismo de transferencia de carga y reacciones de condensación también forman parte de la red de reacciones en la química interestelar de fase gaseosa.

Observaciones de la nube molecular TMC-1, por ejemplo, indican la presencia de compuestos con cadenas de carbono insaturadas, que incluyen cianopoliienos, varios cumulen carbenos y derivados⁶⁰. En tales ambientes, mucha síntesis química puede proceder, los granos de polvo protegen a las moléculas de la radiación UV, mientras que los rayos cósmicos pueden

penetrar, dando origen a interacciones ión-molécula. Esas reacciones son frecuentemente suplementadas por procesos neutro-neutro, enriqueciendo la diversidad de especies orgánicas. Las reacciones ión-molécula dominan la síntesis en la fase gaseosa de las nubes interestelares porque muchas de éstas reacciones exotérmicas no tienen barreras de activación. En las periferias de las nubes moleculares densas y difusas, se llevan a cabo reacciones fotoquímicas vía radiación ultravioleta que intervienen en mucha de la disociación y destrucción molecular⁶¹.

Las reacciones de asociación son por supuesto importantes en varias regiones interestelares para incrementar la complejidad molecular como un primer paso de condensación. Dos teorías se presentaron para dos mecanismos en la fase gaseosa, el *proceso de tres cuerpos*⁶² que concordó satisfactoriamente con estudios de laboratorio y el *mecanismo de asociación radiativa* propuesto por Williams⁶³. Cálculos de las constantes de velocidad para estos mecanismos de asociación fueron realizados por varios grupos. Otros caminos no tradicionales de formación de compuestos orgánicos ofrecen la posibilidad de que reacciones exotérmicas con barreras de activación se lleven a cabo vía mecanismos que toman en cuenta el efecto túnel⁶⁴.

4. La formación de Glicina Interestelar

Mucha de la investigación en astroquímica se ha centrado en tratar de clarificar la formación de las especies moleculares identificadas espectroscópicamente.

Pensando en la amplia abundancia de aminoácidos y otras moléculas prebióticas en material extraterrestre como el meteorito Murchison⁶⁵, la pregunta central que nos hacemos en este trabajo es cual es el origen de estas moléculas, en particular de la glicina. A la fecha los meteoritos son los únicos objetos en donde hay prueba irrefutable de su presencia. Puede suponerse su existencia en cometas pero se desconoce completamente si su formación se lleva a cabo en las nubes interestelares. Hasta ahora no es nada claro si la identificación de glicina interestelar es una cuestión de técnica o de su presencia real.

Desde la perspectiva de la síntesis interestelar de glicina queda abierta la pregunta de si ésta y otras moléculas orgánicas se pueden formar en la fase gaseosa. Una alternativa es que las moléculas orgánicas sean

creadas en el interior de los mantos de hielo de los granos de polvo siempre que exista un suministro de energía libre. Las rutas de formación generales de moléculas orgánicas en el gas y polvo interestelares no están completamente establecidas. Recientemente Chakrabarti⁶⁶ exploró la posibilidad de producir adenina y otros aminoácidos simples como glicina durante el colapso de una nube molecular basándose en cálculos hidrodinámicos. En otro trabajo, Charnley⁶⁷ propone la creación de glicina protonada en núcleos moleculares calientes. Una síntesis alternativa en la fase sólida vía irradiación de mantos de granos interestelares fue sugerida por Ehrenfreund y Bernstein⁶⁸. Y finalmente, vía síntesis de Strecker, está el estudio de Arnaud⁶⁹ con cálculos de química cuántica en donde consideraron tanto las reacciones en equilibrio y fuera del equilibrio en solución de acuerdo con el experimento de Miller, representando tanto las condiciones de la Tierra primitiva, así como el casi vacío de la fase gaseosa interestelar.

Basiuk⁷⁰ estudió también por métodos cuánticos, la formación de la glicinamida partiendo de moléculas que se han detectado en abundancia en las nubes moleculares, como son la metilamina, el HCN y el H₂O - y sus radicales-. De las reacciones estudiadas, dos de ellas se considera que se pueden llevar a cabo en la fase gaseosa de las NM, esto debido a que son exotérmicas y a que no presentan barreras de activación -con una excepción que se verá más adelante, la cual existe la posibilidad de que sí se pueda sobrellevar-. De haber tenido barreras de activación o ser endotérmica no sería factible que se llevaran a cabo pues a la temperatura de las nubes moleculares prácticamente no hay energía disponible.

La primera reacción que cumple las restricciones energéticas es la formación del radical del nitrilo de glicina:



el que cumple con los requerimientos se puede observar de su superficie de energía potencial (Figura 2):

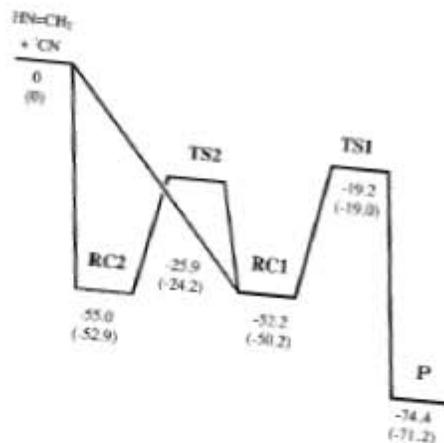


FIGURA 2. Superficie de Energía Potencial para la Reacción (1). Esta superficie está normalizada al nivel energético de los reactantes, RC significa complejo de reacción, TS estado de transición, y P producto. Las unidades son kcal/mol y en paréntesis está la energía corregida con la energía de punto cero, que es la energía de vibración a 0 K.

La segunda reacción, la hidrólisis del nitrilo con el radical $\cdot\text{OH}$ para llegar al radical de glicinamida:



satisface las condiciones a excepción del estado de transición TS1, el cual se presenta como una barrera (Figura 3).

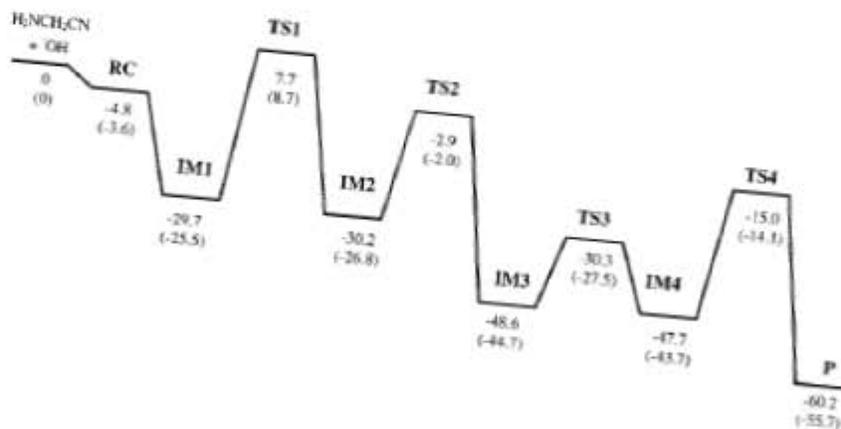


FIGURA 3. Superficie de Energía Potencial para la Reacción (2). Esta superficie está normalizada al nivel energético de los reactantes, RC significa complejo de reacción, TS estado de transición, IM, intermediario y P producto. Las unidades son kcal/mol y en paréntesis está la energía corregida con la energía de punto cero.

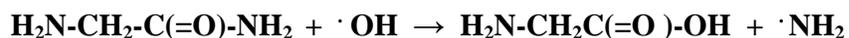
Sin embargo este estado de transición corresponde a la transferencia de un protón -y a una energía de 8.7 kcal /mol-, por lo que un efecto túnel pudiera atravesar dicha barrera. En ambas reacciones llegamos a un radical, el que se llegue a obtener la especie de capa cerrada respectiva, es algo que se puede dar con relativa facilidad tomando en cuenta la sobreabundancia en hidrógeno atómico que hay en estas regiones.

Basándose en estos resultados, es que se desarrolla el presente estudio, en el cual se investiga el último paso para la obtención de glicina: la hidrólisis del grupo amido en la glicinamida, en particular con el radical $\cdot\text{OH}$.

II.

Objetivos

EL OBJETIVO PRINCIPAL DEL PRESENTE ESTUDIO es evaluar la plausibilidad de la formación de glicina en la fase gaseosa de las nubes interestelares por medio de la reacción:



Para esto obtendremos el perfil energético de la reacción a través de cálculos químico-cuánticos, el cual a su vez contrastaremos con las condiciones de baja temperatura y baja densidad del gas de las nubes moleculares para entonces determinar si en efecto se puede formar glicina a partir de esta hidrólisis de la glicinamida.

También nos proponemos analizar diferentes conformaciones tanto de glicinamida como de glicina y conocer cuales son más relevantes a la ruta de reacción. Asimismo, nos interesa saber si existen posibles reacciones alternas a partir de los mismos reactantes en donde el producto no sea la glicina y cuales son sus peculiaridades energéticas.

III.

Métodos Computacionales

LA QUÍMICA CUÁNTICA se dedica a la predicción de las propiedades de los sistemas moleculares. Está basada en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y emplea una variedad de transformaciones y técnicas de aproximación para resolver las ecuaciones fundamentales. Existen tres grupos de métodos en química cuántica: (i) *Semiempíricos*, (ii) *Ab initio*, y (iii) la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

Un estudio en el que los cálculos se desarrollen utilizando sólo las constantes físicas universales como las masas y cargas del electrón y los núcleos, la velocidad de la luz y la constante de Planck constituye un método *ab initio*. Es el carácter de *n*-cuerpos que presentan los sistemas moleculares el que obstruye a estos métodos de obtener total exactitud en los cálculos, por lo que todos ellos son aproximaciones. Además, una descripción tan fina de un sistema molecular, demanda de un gran costo computacional, y es éste el que restringe el intervalo de aplicación de los métodos. No obstante, la aceleración de estos cálculos puede lograrse eliminando un número grande de integrales por simetría, realizando parametrizaciones o utilizando pseudopotenciales. Los métodos semiempíricos se caracterizan principalmente por el uso de los dos últimos recursos y resultan los menos precisos en términos generales.

La Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) mientras tanto, ha llegado a constituirse como una invaluable alternativa a las aproximaciones *ab initio* de alto nivel. Las ventajas que ofrece esta aproximación son: (a) velocidad en los cálculos, (b) altos niveles de teoría, (c) inclusión tácita del concepto de correlación electrónica. Sin embargo, en la TFD aun se desconoce la forma precisa del funcional de intercambio-correlación. El reemplazo de éste por distintos funcionales de prueba ha generado un debate respecto a si los métodos TFD son o no aproximaciones *ab initio*.

1. La Teoría del Funcional de la Densidad

La primera teoría de la energía electrónica en términos de la distribución de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, surgió en 1927 por parte de L.H. Thomas y E. Fermi²¹. Esta teoría ofrece una representación diferente para la resolución de la ecuación de Schrödinger usual ya que fue expresada en términos de la distribución de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, mientras que la ecuación de Schrödinger está en términos de la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Los trabajos que dieron forma a la Teoría del Funcional de la Densidad fueron escritos por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron en 1964²², que la ecuación de Schrödinger, formulada como una ecuación de la función de onda para N -electrones en $4N$ variables (tres espaciales y una de spin para cada electrón), puede ser reformulada como una ecuación de la densidad electrónica que dependa únicamente de tres variables espaciales en todo el sistema. Gracias a este teorema de equivalencia y la resultante simplificación, es que vio su nacimiento la TFD como una invaluable herramienta en química teórica.

Un importante paso hacia la aplicación de la TFD a sistemas reales se dio al siguiente año²³, cuando Kohn y Sham publicaron las ecuaciones que llevan sus nombres (KS), derivadas del teorema Hohenberg-Kohn. Las ecuaciones KS replantean el problema de la ecuación de Schrödinger acerca de los electrones interactuantes que se mueven en un potencial externo, en el problema de electrones que no interactúan y que se mueven en un potencial efectivo. Las contribuciones a la energía total son divididas en dos partes principales. La primera parte contiene energías cinéticas, energías potenciales y las energías de Coulomb clásicas entre electrones y el potencial eléctrico fijado por los núcleos.

La segunda parte, la energía de intercambio-correlación, consiste del resto de las energías y por lo tanto incorpora los efectos de muchos cuerpos y los efectos cuánticos, el funcional de intercambio-correlación exacto es desconocido.

En la formulación de Kohn y Sham de la TFD, para un sistema compuesto de n -electrones, $\rho(\mathbf{r})$ denota la densidad electrónica total en un punto particular \mathbf{r} del espacio. Se dice que la energía electrónica $E[\rho]$, es un funcional de la densidad electrónica, en el sentido de que dada una función $\rho(\mathbf{r})$, existe una sola energía correspondiente.

La energía electrónica exacta en el estado basal de un sistema de n -electrones, bajo la Aproximación Born-Oppenheimer[†], se puede escribir como:

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + E_{IC}[\rho]$$

Donde los orbitales espaciales de un electrón ψ_i , son los orbitales de Kohn-Sham (KS). La densidad de carga exacta $\rho(\mathbf{r})$ en el estado basal es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

donde la suma es sobre todos los orbitales KS ocupados y es conocida una vez que estos orbitales han sido calculados. El primer término de la ecuación (1) representa la energía cinética de los electrones; el segundo término representa la atracción electrón-núcleo con la suma sobre los N núcleos, cada uno de número atómico Z_I ; el tercer término representa la interacción de Coulomb entre la distribución total de la carga -sumada sobre todos los orbitales- en \mathbf{r}_1 y en \mathbf{r}_2 ; el último término es la energía de intercambio-correlación del sistema, la cual también es un funcional de la densidad.

[†] La Aproximación Born-Oppenheimer (ABO) consiste en desacoplar los movimientos nucleares de los movimientos electrónicos.

Los orbitales KS son las soluciones a las ecuaciones KS, las cuales se derivan aplicando el análogo en TFD al *principio variacional*[‡]. Las ecuaciones KS para orbitales de un electrón tienen la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{4\pi m_e} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{II}} + \frac{\hbar^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} + V_{IC} \right] \psi = \epsilon_i \psi$$

donde ϵ_i son las energías de los orbitales KS y el potencial de intercambio-correlación, V_{IC} , es la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación:

$$V_{IC} = \frac{\delta E_{IC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Las ecuaciones KS (3) se resuelven de forma autoconsistente. Inicialmente, se propone una ρ (para moléculas conviene superponer las densidades atómicas). Por medio de una forma aproximada (la cual se mantiene fija durante el cómputo) de la dependencia funcional de E_{IC} sobre la densidad, se calcula V_{IC} como función de \mathbf{r} . El conjunto de ecuaciones KS es entonces resuelto para obtener los orbitales KS. Estos orbitales se emplean para calcular una densidad mejorada ρ' utilizando la ecuación (2), y el proceso se repite tantas veces sea necesario, hasta que la densidad y la E_{IC} convergen dentro de alguna tolerancia establecida. Al final, de la ecuación (1) se calcula $E[\rho]$.

Se acostumbra calcular los orbitales KS en términos de los coeficientes de un conjunto de funciones base, formalmente, el tiempo de cómputo crece a la tercera potencia del número de *funciones base*[§].

[‡] El teorema variacional establece que la energía computada a partir de cualquier propuesta de función de onda es una cota superior de la energía que corresponde a la función de onda real. Por lo que el proceso que se sigue es el de optimizar las funciones de onda a partir de iteraciones, que den cotas cada vez menores.

[§] Los orbitales atómicos utilizados en combinaciones lineales para representar los orbitales KS constituyen lo que se denomina el conjunto de funciones base para el cálculo. En principio una representación exacta sólo se alcanza con un conjunto base infinito

Es costumbre dividir el funcional de la energía de intercambio-correlación en dos partes: la parte de *intercambio*^{**}, para la cual hay una expresión exacta -aunque computacionalmente algo costosa de calcular-, y la parte de *correlación*^{††} la cual es desconocida. El único término desconocido de las ecuaciones KS es entonces el del funcional de intercambio-correlación. Si conociéramos este funcional, todas las propiedades de un sistema pueden ser calculadas explícitamente, tal y como las propiedades de los sistemas pequeños son calculadas con la ecuación de Schrödinger.

El primer paso hacia el funcional desconocido fue la aproximación de densidad local (ADL), donde sólo la densidad electrónica en un punto en el sistema es usada para determinar la contribución de este punto a la energía total de intercambio-correlación del sistema. La ADL asume un gas de electrones homogéneo pero funciona bastante bien para sistemas no homogéneos, por lo que se sigue usando extensivamente. Intentos para determinar por qué el ADL funcionaba tan bien llevaron a un funcional aproximado reforzado: la aproximación del gradiente generalizado (AGG), donde algunos efectos no locales son incorporados por medio de gradientes de densidad electrónica, para determinar así, la contribución de un punto a la energía de intercambio-correlación total. En 1993 Becke propuso^{Z4} la mezcla de la AGG con el intercambio exacto, con lo que nació el primer funcional híbrido (B3LYP es el típico).

Las AGGs y los funcionales híbridos proveyeron de una mayor precisión para los sistemas moleculares. Hoy día se acude a muchos de los funcionales aproximados, lo que es indicativo de la utilidad del método, y depende del sistema el escoger el más conveniente. Conforme la complejidad de los sistemas investigados con TFD crece, esta tarea resulta cada vez más difícil. Aunque la TFD es una herramienta invaluable en las investigaciones de sistemas complicados, no se puede depender únicamente de ella, sino que debe combinarse con datos experimentales, por ejemplo. El problema es que los errores son más complicados de estimar para las contribuciones de la TFD que para las de la ecuación de Schrödinger, lo que dificulta el juicio respecto a cuándo la TFD probablemente no de resultados precisos.

Los esfuerzos por mejorar los cálculos con TFD han sido encaminados principalmente hacia métodos numéricos mejorados y

^{**} Energía que corresponde a la *indistinguibilidad* entre cualesquiera dos electrones.

^{††} Los factores que contribuyen a esta energía tienen que ver con la repulsión instantánea de los electrones con diferente spin que se acercan mucho -llamada *correlación dinámica*- , y con el hecho de que existen otros orbitales de mayor energía que pueden ser ocupados.

algoritmos más rápidos. En la actualidad hay disponibles varios programas eficientes de TFD, que no importando el método numérico, arrojan el mismo resultado para un funcional dado. El error residual recae en el mismo funcional de intercambio-correlación. La investigación actual también se enfoca en el desarrollo de métodos meta-AGG donde la densidad de energía cinética es incorporada, y por supuesto en la búsqueda del funcional exacto de intercambio-correlación. Actualmente, el más eficaz de los funcionales aproximados es el funcional híbrido B3LYP. Como todos los híbridos, se compone de un funcional de correlación aproximado y de la expresión exacta para el intercambio de la teoría Hartree-Fock^{††}. Se sabe que en el marco general el peso del intercambio es mayor que el de correlación, sin embargo el empleo de ambos funcionales, utilizando uno exacto para el intercambio, no funcionó bien porque en realidad estaban actuando individualmente, ignorándose mutuamente. La energía de intercambio-correlación debe considerarse en un mismo funcional. Becke construyó varios híbridos hasta llegar al B3LYP, el funcional de intercambio es el de Becke y se funde con el de correlación de Lee, Yang y Parr²⁵. Los tres parámetros adecuados que dan el peso a cada parte del híbrido fueron trabajo de Becke. Se han desarrollado otros en este mismo sentido pero no han resultado como se esperaba.

2. Estudios *químico-cuánticos* de Reacciones Químicas

La aplicación de los métodos de química cuántica requiere de una especificación de la geometría molecular, ya que es necesaria para la investigación detallada de la ruta química. Con las herramientas anteriormente descritas es ahora posible calcular la energía total del sistema molecular y sus correspondientes parámetros geométricos como son longitudes de enlace y ángulos de enlace.

La geometría de una molécula no lineal con N núcleos está definida por $3N - 6$ coordenadas nucleares independientes y su energía electrónica es una función de esas $3N - 6$ coordenadas. Particularmente la energía de equilibrio de acuerdo con esa configuración nuclear, minimiza la energía molecular electrónica incluyendo la repulsión nuclear. La geometría de equilibrio representa una configuración estable del sistema y de acuerdo con esto a un punto estacionario en la superficie de energía potencial (SEP).

^{††} Hartree-Fock (HF) es un método *ab initio*.

Los puntos críticos de una función dada, son aquellos puntos en el espacio configuracional en los cuales los valores de todas las primeras derivadas de la función con respecto a cualquier variable independiente son iguales a cero. Cualquier punto crítico de una SEP descrito por las coordenadas de las primeras derivadas de la energía relativas a las coordenadas -los gradientes- son iguales a cero.

Para caracterizar la naturaleza de los puntos críticos de un sistema molecular en la SEP se tiene que investigar como es la curvatura en la vecindad de ellos. Esto significa que se tienen que calcular las segundas derivadas. En su forma general el conjunto de segundas derivadas de la energía constituye una matriz, conocida como la matriz Hessiana H .

Suponiendo que la matriz de la ecuación es positiva definida, entonces el punto correlacionado es un mínimo y corresponde a una geometría molecular estable o a un intermediario.

En el caso de que exista un -y sólo un- valor propio negativo en la matriz considerada, entonces el punto es un punto silla de primer orden (el orden del punto crítico está determinado por el número de valores propios negativos). Caracteriza estructuralmente al estado de transición de la reacción pues conecta a dos mínimos.

Teoría del Estado de Transición.

La teoría del Estado de Transición²⁶ está basada en el supuesto de que una reacción procede de uno a otro mínimo de energía vía un máximo intermedio. El Estado de Transición (ET) es el punto configuracional de un sistema molecular en la SEP el cual describe el cambio en la configuración de los reactantes a los productos, mientras que la correspondiente configuración geométrica en el máximo de energía es llamada estructura de transición. Dentro de la teoría del estado de transición estos términos son equivalentes. Esto no es necesariamente el caso para los modelos más refinados aunque frecuentemente se utilizan indistintamente.

La reacción procede vía un coordenado de reacción que conduce de los reactantes al producto a lo largo de una ruta donde la energía es tan baja como sea posible, y el ET es el punto donde la energía tiene un máximo.

Un punto en la SEP de un sistema reactante corresponde a un estado de transición si cumple además con las siguientes condiciones: (i) la matriz de las constantes de fuerza en este punto tiene valores negativos, (ii)

represente la energía más alta a lo largo de una ruta de reacción total que une a los reactantes y productos iniciales en el espacio configuracional y (iii) tiene la energía mínima de entre todos aquellos puntos en la SEP que cumplen con los criterios arriba establecidos. En otras palabras, en el caso multidimensional un ET es un punto silla de primer orden, un máximo en la dirección de la coordenada de reacción, y un mínimo en el resto de las coordenadas.

Optimización de la estructura del estado de transición

Hay que enfatizar que la localización de un estado de transición requiere de una búsqueda excesivamente compleja, en base a lo intrincado del espacio configuracional, que se incrementa a la par del número de núcleos en el sistema molecular. No existe método general que garantice el éxito. Muchas estrategias distintas se han propuesto, muchas de las cuales caen en dos categorías generales, aquellas basadas en la extrapolación entre dos mínimos y aquellas que usan sólo información local.

Existe un grupo de métodos para la localización directa del estado de transición que no requieren del cálculo de la SEP entera. El esquema Newton-Raphson⁷⁷ así como el procedimiento de minimización McIver & Komornicki⁷⁸ que consiste en una optimización no lineal, son métodos que convergen al punto estacionario deseado únicamente si la geometría inicial se encuentra en una región de la SEP suficientemente cerca a el punto de interés. Otro grupo de métodos⁷⁹ inician su búsqueda a partir de un mínimo y proceden cuesta arriba hacia el punto silla. En este caso una evaluación del gradiente de energía así como de la matriz Hessiana son necesarios.

3. Detalles computacionales

Una vez revisada la teoría, señalaremos puntualmente que tipo de cálculos se realizaron en este trabajo. El método de química cuántica del funcional híbrido B3LYP ha demostrado ser de gran conveniencia, por lo que actualmente es el más popular dentro de la TFD, éste método aunado al conjunto base $6-31G++(d,p)$ ^{§§} es el nivel de teoría empleado en este trabajo, la razón de escoger este conjunto base es por un trabajo de Basiuk y colaboradores^{§I} en donde se vio que este conjunto, sin ser de los más grandes, funciona muy bien para este tipo de reacciones.

Los cálculos se llevan a cabo con el programa *Gaussian 98*^{§2}, que incluye este nivel de teoría. Para caracterizar la reacción, se hicieron los los siguientes cálculos:

- 1) Optimización de las estructuras de los reactantes y productos por separado, caracterizándolas como mínimos en la superficie de la energía potencial.
- 2) Construcción de los posibles complejos de reacción (CR) y complejos de productos (CP). De éstos, se escogieron los que convergieron a un punto estacionario, a través de optimización energética.
- 3) Una vez que se tienen los complejos, se armaron parejas CR-CP que tengan un arreglo espacial hasta cierto punto semejante de

^{§§} En el conjunto base $6-31G++(d,p)$ ^{§0}, una función Gaussiana contraída compuesta de seis primitivas se usa para representar cada uno de los orbitales de capas internas, y cada orbital de la capa de valencia es representado por dos funciones, una de ellas es una Gaussiana contraída de tres primitivas y la otra es una primitiva. Las primitivas se optimizan a nivel atómico y las contraídas que resultan se emplean en el cálculo molecular. Cuando los enlaces se forman, los orbitales atómicos se distorsionan (o polarizan) por átomos adyacentes. Esta distorsión se puede tomar en cuenta a través de funciones base con valores más elevados para el número cuántico l . Por ejemplo, funciones tipo p modelan bien las distorsiones de un orbital tipo s , y las tipo d se usan para describir distorsiones en orbitales p . La adición de estas funciones de polarización, se indica con la notación (d,p) . Las llamadas funciones difusas son versiones de mayor tamaño de las funciones tipo s y p donde los orbitales ocupan regiones de espacio más grandes y que resultan particularmente útiles para sistemas con electrones muy alejados de los núcleos, se indican con los símbolos $++$.

- sus átomos, y a partir de las regiones de concordancia o solapamiento se construyó una estructura con el objetivo de que asemeje a la del estado de transición.
- 4) Cada estructura construida de este modo, fue sometida a un proceso de optimización a través de un cálculo de frecuencias para encontrar un punto estacionario que sea un punto silla con un solo máximo, el cual de encontrarse, será un estado de transición (ET). Para este fin se realizan cálculos de frecuencias
 - 5) A partir del ET, se arman parejas CR-ET, y CP-ET y se repiten los pasos 3) y 4) con el fin de hallar los demás ET en el camino de la reacción.
 - 6) Finalmente una vez agotados los ET que se pueden encontrar, se localizan los intermediarios que los conecten. Esto se hace con un proceso de minimización que parte de un ET ligeramente modificado en la dirección del ET contiguo.
 - 7) A partir de los datos obtenidos, se traza la superficie de energía potencial y se dictan las conclusiones al respecto de la plausibilidad de la reacción en la fase gaseosa de las nubes moleculares.

En todos los cálculos de energías, la energía total fue corregida con la energía del punto cero.

IV.

Resultados y Discusión

1. Glicinamida

La glicinamida puede adoptar tres conformeros: A, A' y S. Para la conversión entre ellos se hallaron dos estados de transición: T1 y T2 (Figura 1). Como se verá más adelante, los conformeros más estables: A y S, son los que forman complejos de reacción (Figura 2). Para facilitar el manejo de las cifras, se tomó a la suma de las energías del radical $\bullet\text{OH}$ más la glicinamida A como el nivel cero de energía, todos los valores de energía presentados más adelante, tanto en texto como en figuras, están en kcal/mol y son relativos a este nivel cero, por lo que aquellas estructuras con un valor positivo de energía no deberían ser favorecidas en el gas de las nubes moleculares.

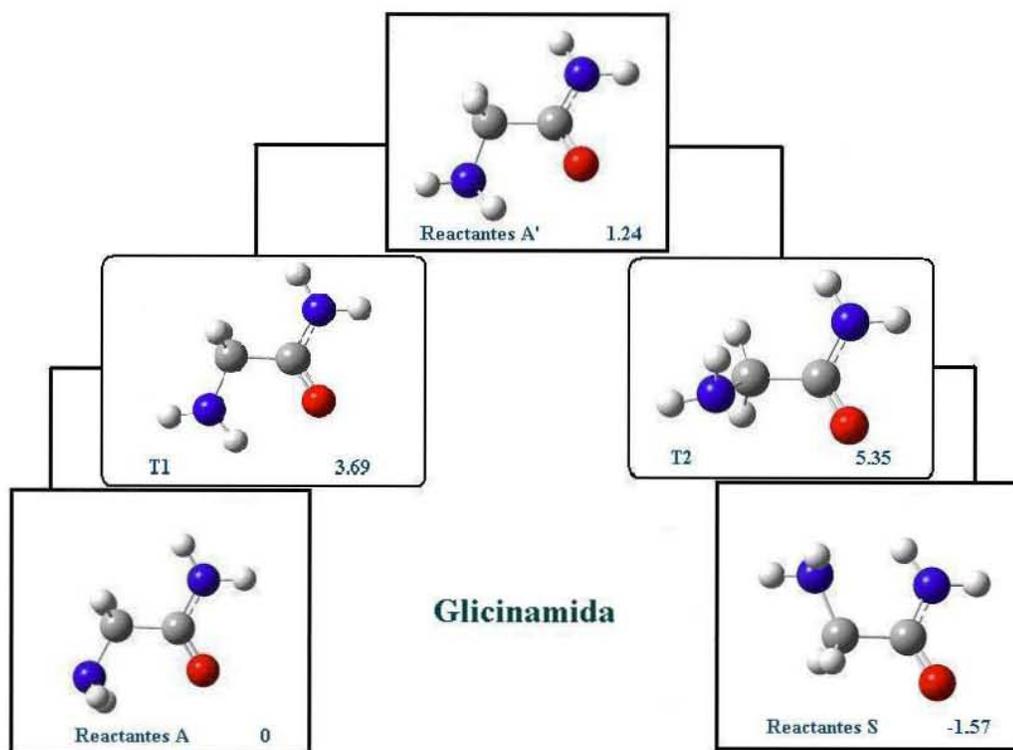


FIGURA 1. Confórmeros de glicinamida y los estados de transición que los conectan, los valores de energía corresponden a la suma de las energías de los reactantes por separado, la glicinamida más el radical $\cdot\text{OH}$ -, éste último que no se muestra a fin de no confundir con los complejos de reacción. Código de colores: azul-nitrogeno; rojo-oxígeno; blanco-hidrógeno; gris-carbono. Valores de energía en kcal/mol.

2. Complejos de Reacción

El radical $\cdot\text{OH}$ puede localizarse en varias posiciones estables alrededor de la glicinamida, pero no todos los complejos de reacción llevan directamente a un estado de transición propio de la reacción –en el sentido de la química clásica-. Hallamos una serie de diez CR, sin embargo, éstos CR son equivalentes por pares, es decir, de acuerdo a la posición que adquiera el radical $\cdot\text{OH}$, el carbono con hibridación sp^2 adquiere una *especie de asimetría* que conduce a CR *equivalentes*; en el sentido de que los intermediarios a que van a dar lugar sí contienen un carbono asimétrico y

poseen la misma energía. Restringiéndonos a uno sólo de estos dos conjuntos equivalentes de CR, se encontró que únicamente dos de los cinco complejos: CR1 y CR2 intervienen directamente en rutas de reacción. En la Figura 2 se muestran los complejos de reacción, -no se muestran aquellos que son *equivalentes*-

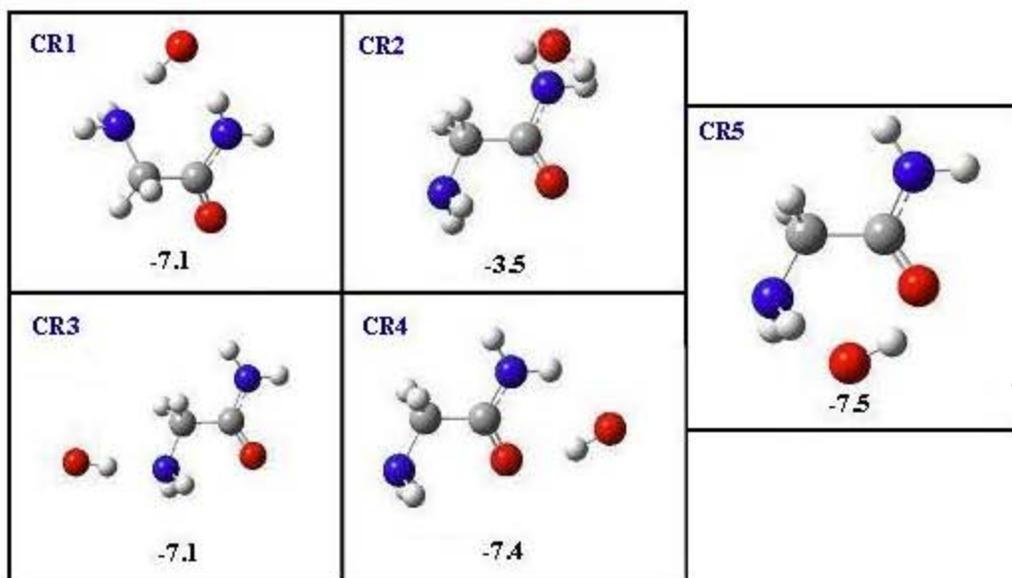


FIGURA 2. Complejos de reacción con sus energías.

La interconversión entre complejos de reacción se lleva a cabo fácilmente, siempre y cuando la glicinamida permanezca en el mismo conformero, sea éste A ó S (nótese la ausencia del conformero A'); por ejemplo, la interconversión entre los complejos CR5 y CR2 (Fig. 3) muestra un estado de transición de energía negativa (ET = -2.95 kcal/mol)

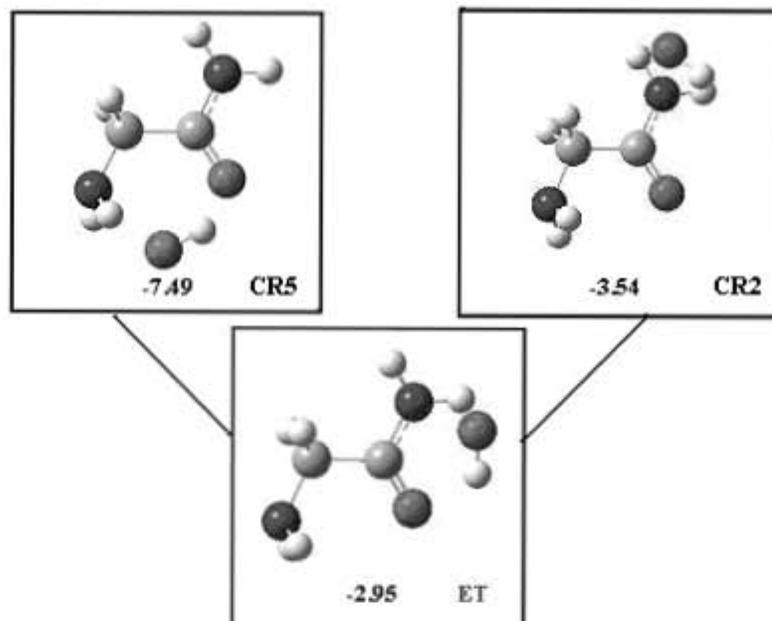


FIGURA 3. Estado de Transición ET y los mínimos que conecta: CR5 y CR2.

3. Estados de Transición e Intermediarios

De los complejos de reacción, sólo los primeros dos: CR1 y CR2, con energías respectivas de -7.1 y -3.5 kcal/mol, conducen a estados de transición de la reacción: ET1 y ET3 respectivamente; y de ahí derivan en distintos destinos. En la Figura 4 se esquematiza lo que llegamos a conocer de la superficie de energía potencial para la reacción en estudio.

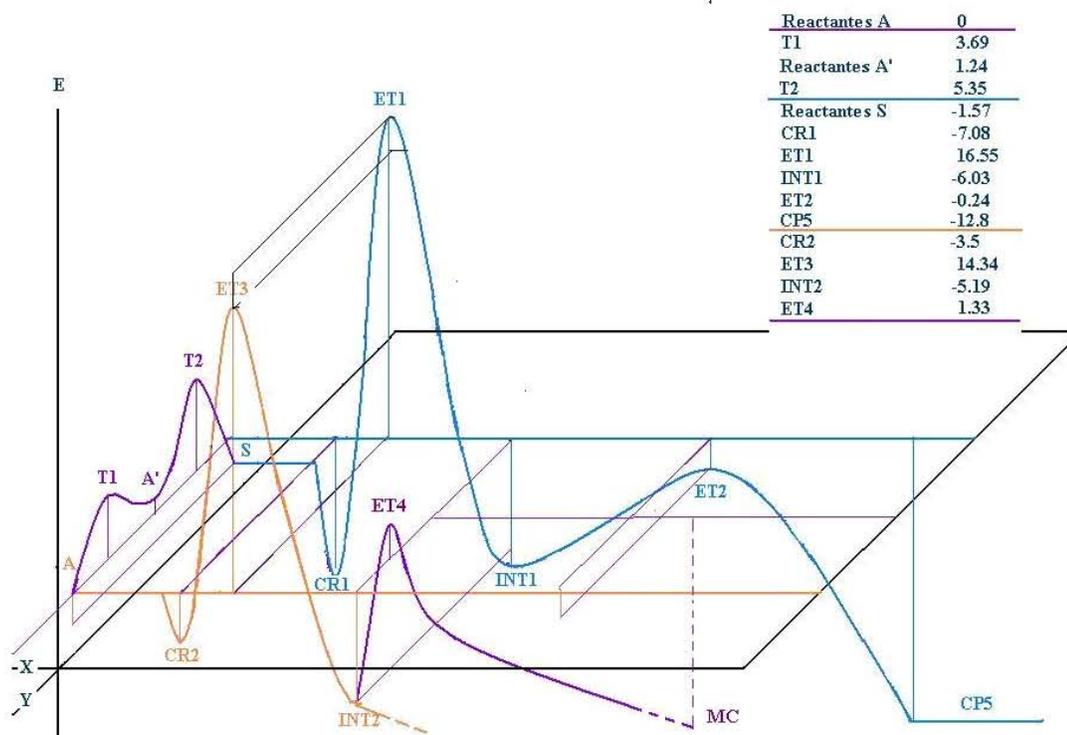


FIGURA 4. Perfil energético de la Superficie de Energía Potencial estudiada. En el recuadro se indica la energía asociada a cada estructura. Valores de energía en kcal/mol.

En la figura 4, el eje vertical, E , representa los valores de energía relativos a los reactantes A; los ejes X y Y no representan ninguna coordenada en particular del sistema, sino que indican que los movimientos para las transiciones entre los distintos puntos estacionarios que se encuentran sobre un misma recta, son hasta cierto punto *semejantes* -más adelante aclararemos este punto-. Será de utilidad regresar a ésta figura para complementar a las siguientes.

El producto es CP5 (-12.8 kcal/mol) y para llegar a él se encontró que el camino de reacción que parte de CR1 es el indicado, en este camino existen dos estados de transición: ET1 y ET2 y un intermediario: INT1 que los conecta, ET1 cuyo energía es positiva (16.55 kcal/mol), mientras que ET2 no (-0.24 kcal/mol), por lo que este camino no se seguiría en condiciones del medio interestelar. El paso de CR1 a INT1 (Figura 5) consiste de un ataque nucleofílico del oxígeno del radical OH al carbono del carbonilo de la glicinamida, el puente de hidrógeno entre el OH y el grupo

amino tiene que desaparecer para así poder colocarse cerca del carbonilo e inducir la ruptura parcial del enlace C-N en el carbonilo del ET1, es importante notar la direccionalidad que mantiene el radical, ya que ésta se preservará hasta los productos. Ya en el INT1, el enlace C-N se reestablece, pero además el carbono pierde su carácter de carbonilo y toma la geometría tetrahédrica y asimétrica que se mencionó anteriormente en referencia a la *equivalencia de estructuras*.

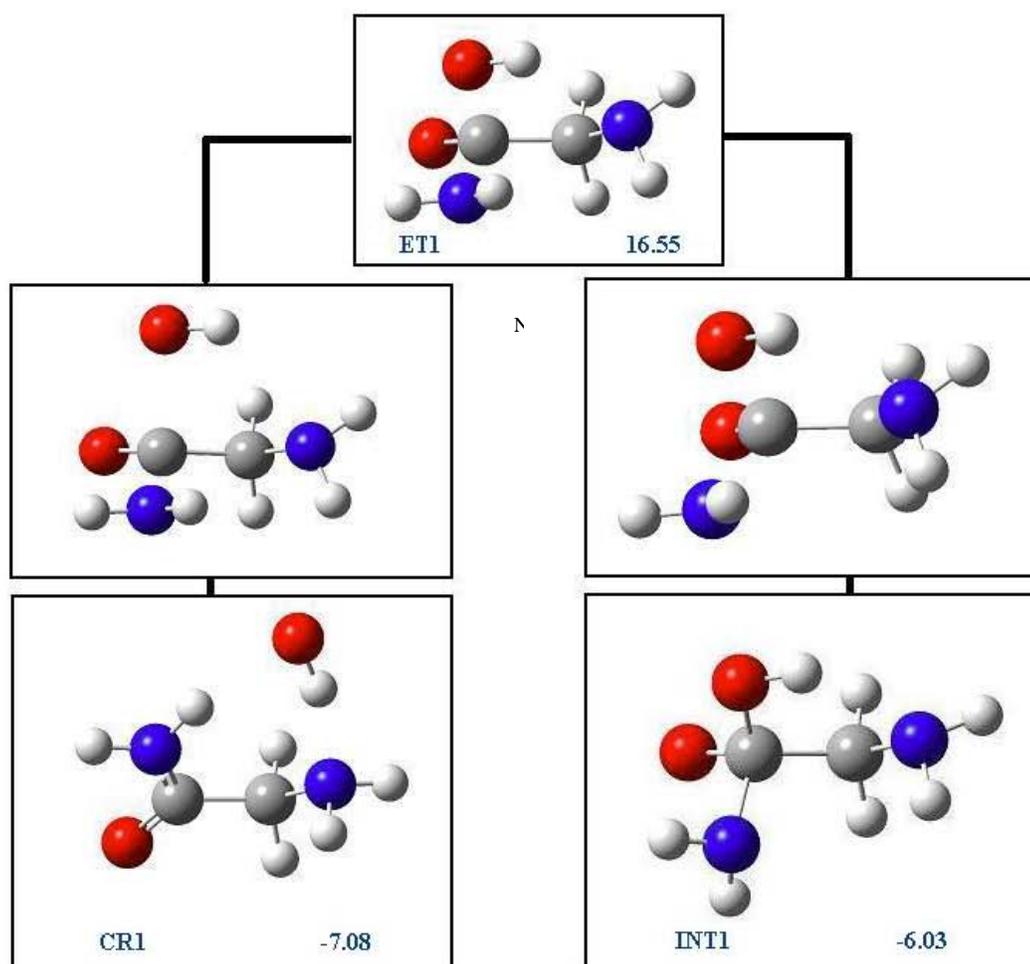


FIGURA 5. Estado de Transición ET1 y los mínimos que conecta: CR1 e INT1.-Las estructuras intermedias corresponden a puntos en la vecindad del estado de transición-.

La transformación de INT1 a CP5 (Figura 6) pasa por ET2, un estado de transición con energía negativa (-0.24 kcal/mol) en el que el enlace C-N ya no existe y se forma el grupo carboxilo de la glicina. La glicina del CP5 presenta un puente de hidrógeno O-H...N, esta estructura, como se verá más adelante, corresponde al conformero más estable de glicina.

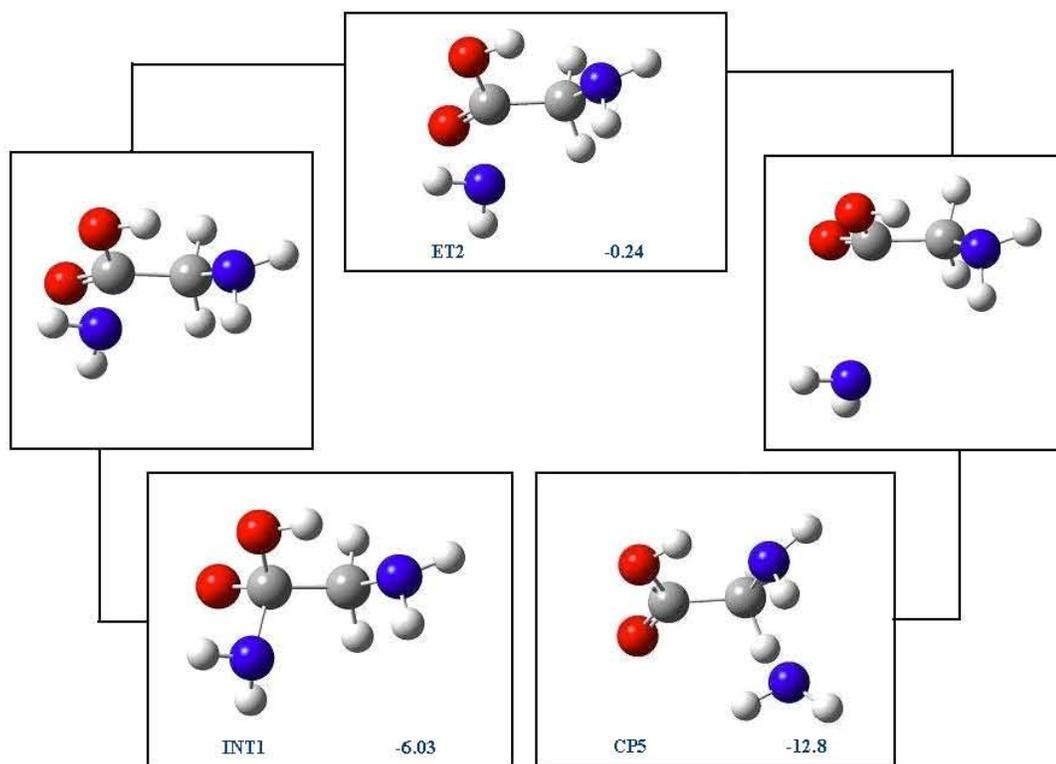


FIGURA 6. Estado de Transición ET2 y los mínimos que conecta: INT2 y CP5.-Las estructuras intermedias corresponden a puntos en la vecindad del estado de transición-.

Sin embargo, partiendo de CR2 se nos presenta otro escenario (Figuras 7): el estado de transición ET3 de energía positiva (14.34 kcal/mol), en él uno de los grupos amino está rotado aproximadamente $2\pi/3$ respecto del grupo amida, esta rotación es análoga a la del estado de transición T2 entre las glicinamidas A' y S (y análoga también a dos estados de transición

entre conforméros de glicina). Además en este camino de reacción el $\cdot\text{OH}$ tiene una direccionalidad opuesta a la del camino de reacción que parte de CR1. De ET3 se llega a INT2, un intermediario en donde al igual que en INT1 se forma el carbono tetrahédrico asimétrico.

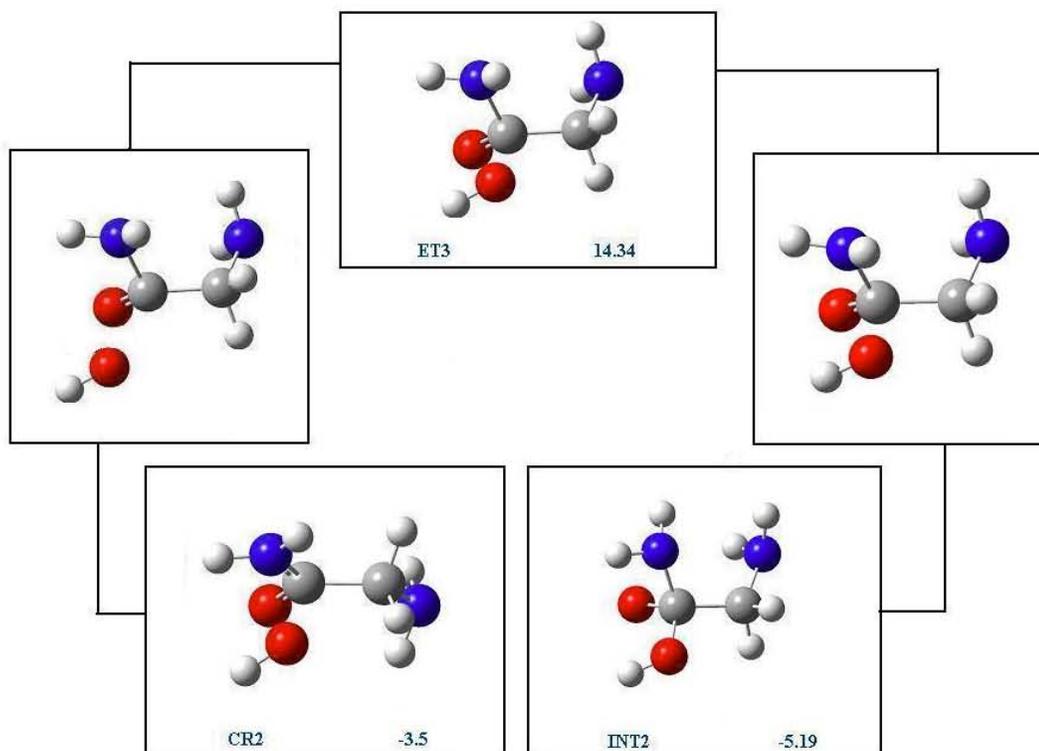


FIGURA 7. Estado de Transición ET3 y los mínimos que conecta: CR2 e INT2. -Las estructuras intermedias corresponden a puntos en la vecindad del estado de transición-.

Se podría prever que en INT2 el grupo amino unido a éste carbono sea liberado y entonces obtener la glicina, sin embargo es una rotación del enlace C-C la que se presenta en el siguiente estado de transición: ET4 (Fig. 8), el cual es ligeramente positivo (1.33 kcal/mol). Esta rotación es confirmada por la vibración principal de INT2. Finalmente, la estructura ET4 deriva en la ruptura del enlace C-C y con esto la formación de ácido carbámico y radical de metilamina (MC) como productos, el arreglo de estos productos no

convergió a ningún mínimo correspondiente a algún complejo entre ellos, sino que durante la optimización ambas moléculas continuaban apartándose. La estructura de ET4 se asemeja a la de INT1 (por eso se representa como un trayecto a lo largo del eje *Y* en la Fig. 4), la mayor diferencia entre ellos es la direccionalidad del $\bullet\text{OH}$ que probó ser fundamental para la formación de glicina y el radical $\bullet\text{NH}_2$.

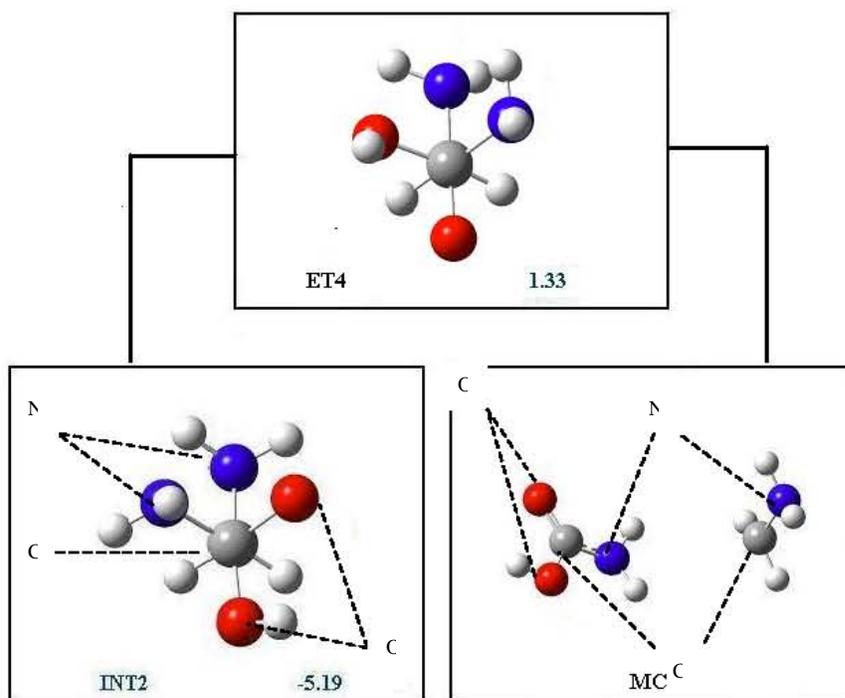


FIGURA 8. Estado de Transición T3 y los mínimos que conecta: INT2 y MC.
-A diferencia de las otras figuras, aquí se visualizan a las moléculas de canto para una mejor apreciación de la rotación-.

4. Complejos de Productos y Glicina

Por último mencionaré que se obtuvieron cinco complejos de los productos glicina más radical $\cdot\text{NH}_2$ (Figura 9). Como ya se vio, de ellos sólo CP5 interviene en la ruta de reacción.

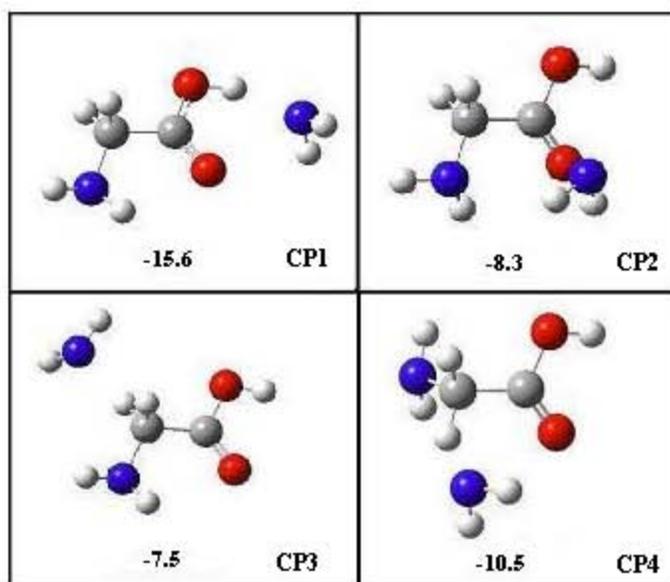


FIGURA 9. Complejos de productos. -No se incluye el ya mostrado CP5-.

En nuestro análisis de la glicina, se encontraron cuatro confórmeros (Figs. 10), el de menor energía: S2 (-8.78 kcal/mol, -sumándole la energía del radical $\cdot\text{NH}_2$ -), coincide con aquél de CP5, y sólo las rotaciones del enlace C-C presentan estados de transición con energía negativa: T1 y T3. Mientras que la rotación del enlace C – OH involucra la ruptura del puente de hidrógeno $\text{N}\cdots\text{OH}$ a través de estados de transición de energía positiva: T2 y T4 (Fig. 11)

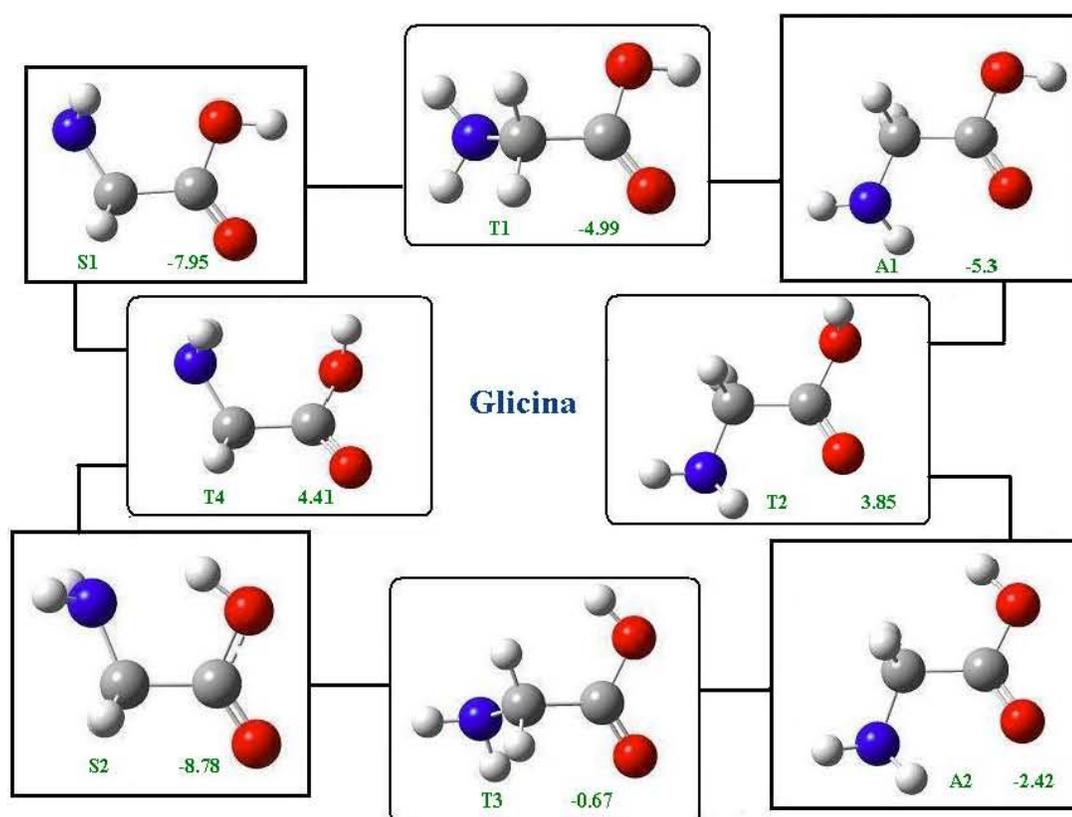


FIGURA 10. Confórmeros de glicina y los estados de transición que los conectan. -los valores de energía incluyen la suma de la energía del radical $\cdot\text{NH}_2$, mismo que no se muestra a fin de no confundir con los complejos de reacción-.

Glicina

S1	-7.95
T1	-4.99
A1	-5.3
T2	3.85
A2	-2.42
T3	-0.67
S2	-8.78
T4	4.41

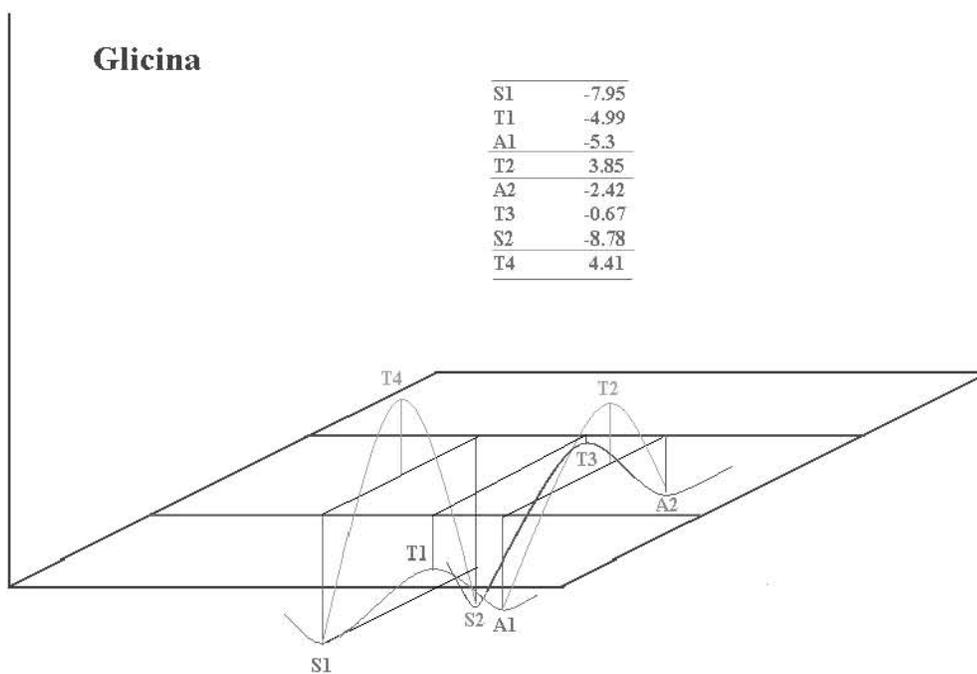


FIGURA 11. Perfil energético de la superficie de energía potencial para los conformeros de glicina. Valores de energía en kcal/mol.

V.

Conclusiones y Perspectivas

LA REACCIÓN $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C(=O)-NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{C(=O)-OH} + \cdot\text{NH}_2$ es exotérmica (-8.78 kcal/mol) y presenta dos estados de transición principales: ET1, el cual tiene una energía positiva (16.55 kcal/mol) y ET2 que es negativo (-0.24 kcal/mol), el primero concierne el ataque nucleofílico del radical $\cdot\text{OH}$ al carbonilo de la glicinamida y el segundo a la disociación definitiva del radical NH_2 . Los conecta un intermediario INT1 (-6.03 kcal/mol) el cual se distingue por tener un carbono cuaternario. El hecho de que ET1 sea positivo prohíbe a esta reacción de llevarse a cabo en la fase gaseosa de las nubes moleculares del medio interestelar.

Sólo dos conformeros de glicinamida: A y S dan origen a complejos de reacción, y sólo dos complejos de reacción conducen a caminos de reacción: CR1 y CR2.

El camino de reacción que parte de CR2 deriva en carboxiamida y metilamina como productos. En este camino hay dos estados de transición: ET3 (14.34 kcal/mol) y ET4 (1.33 kcal/mol) conectados por un intermediario INT2 (-5.19 kcal/mol). Esta reacción tampoco es viable en las condiciones gaseosas de las nubes moleculares.

De los cuatro conformeros de glicina, sólo uno: S2, está conectado directamente a la reacción. El conformero A1 forma complejos de productos pero ninguno de éstos se deriva inmediatamente de la reacción en estudio.

La formación de glicina interestelar seguirá siendo un tema atractivo en astroquímica. Si bien, de acuerdo a los resultados obtenidos la formación de glicina a partir de glicinamida y el radical $\cdot\text{OH}$ en fase gaseosa no es permisible, el siguiente paso es investigar su formación con otros reactantes, un ejemplo es el estudio paralelo realizado en nuestro grupo de trabajo en donde se utilizó la molécula de agua para hidrolizar la glicinamida, en ese trabajo se encontró que la reacción era impedida por una barrera de cerca de 30 kcal/mol para la transferencia del grupo hidroxilo del agua al carbonilo de la glicinamida.

Por eso es necesario seguir explorando con otras reacciones que pudieran producir glicina en fase gaseosa, pero también es importante iniciar una investigación sobre qué podría ocurrir en la fase sólida de los hielos interestelares.

Se sabe que existe una forma de disminuir la altura de las barreras sin tener que acudir a la compleja química catalítica que se lleva a cabo sobre los granos de polvo. Como ya se ha demostrado⁸³ para algunas reacciones de síntesis que involucran formaldehído, amoníaco, HCN, etc., el introducir un pequeño número de moléculas de agua en el sistema de reacción disminuye las energías de activación, esto podría funcionar para nuestro caso. Sin embargo al aumentar el tamaño del sistema, intervienen las consideraciones prácticas asociadas con el tamaño del conjunto base a emplearse.

Apéndice

Significado de siglas y algunos términos empleados.

Acrecentación	Proceso de formación planetaria ocasionado por colisiones entre planetésimos.
ABO	Aproximación Born-Oppenheimer.
B3LYP	Funcional híbrido desarrollado por Becke, en el cual se mezcla el funcional de intercambio de Becke y el de correlación de Lee, Yang y Parr.
Bariónica, masa	El protón y el neutrón son bariones (partículas con 3 quarks), por lo que masa bariónica se refiere a la masa compuesta de estas dos partículas.
Basalto	Roca volcánica, generalmente compuesta de fedespalto y piroxeno.
CR	Complejo de reacción.
CP	Complejo de productos.
DPP	Discos protoplanetarios.
Diastereoisómero	Isómero que difiere en el arreglo espacial de sus átomos, pero que no es imagen especular.
Eon	Unidad temporal correspondiente a mil millones de años, también se denominan así a las divisiones del tiempo geológico más fundamentales.
EPC	Energía del punto cero, en inglés “zero-point energy” (ZPE), se refiere a la energía vibracional de una molécula a 0°K.
ET	Estado de transición, definido como un punto silla de primer orden en la superficie de energía potencial.
Flujo bipolar	Durante la formación estelar, las protoestrellas expelen gran cantidad de masa a través de flujos en ambos sentidos del eje de rotación.

Gneis	Roca metamórfica, típicamente de estructura bandeada de composición cuarzo, feldespatos, piroxenos, anfíboles, micas y opacos (similar al granito).
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos.
INT	Intermediario.
Komatiitas	Lavas procedentes de la fusión de las peridotitas (rocas ígneas de olivino, piroxeno, sin cuarzo y sin fedespaltos) del manto.
KS, ecuaciones orbitales	Ecuaciones de Kohn-Sham. Orbitales de Kohn-Sham.
MA	Millones de años.
MI	Medio Interestelar.
NM	Nubes moleculares, también llamadas nubes densas, nubes frías ó nubes oscuras.
OEJ	Objeto estelar joven.
Pergelisuelo	Capa de suelo situada a cierta profundidad, que permanece helada a lo largo de todo el año.
SEP	Superficie de energía potencial.
T-Tauri	Protoestrellas que emiten en el infrarrojo
TFD	Teoría del funcional de la densidad, en inglés <i>Density Functional Theory</i> (DFT)
UA	Unidad astronómica.

VI.

Referencias

1. Aston, B. *Nature* **114** (1924), 786.
2. Rubey, W. *Geol. Soc. Am. Bull.* **62** (1951), 1111.
3. Safronov, V. *Protostars and Protoplanets II* (Univ. Arizona Press; 1986), 959. Wetherill, G. *Science* **228** (1985), 877.
4. Newsom, H., et al. *Science* **252** (1991), 926.
5. Wilde, S., et al. *Nature* **409** (2001), 175.
6. Stern, R., et al. *Geosci. Can.* **25-1** (1998), 27-31.
7. Matsui, T., et al. *Nature* **409** (2001), 175-178. Zahnle, J., et al. *Icarus* **74** (1988), 62.
8. Dreibus, G. *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres* (Univ. Arizona Press; 1989), 268.
9. Hunten, D. *Science* **259** (1993), 905.
10. Ozima, M., et al. *Nature* **284** (1980), 313. Zahnle, J., et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (1990), 2577.
11. Zahnle, J., et al. *Icarus* **84** (1990), 502.
12. Canuto, V., et al. *Nature* **296** (1982), 816.
13. Walker, J. *Orig. Life* **16** (1985), 117. Kasting, J. *Orig. Life* **20** (1990), 199.
14. Ronov, A., et al. *Geochemistry* **11** (1967), 1041.
15. Kasting, J., et al. *Science* **234** (1986), 1383.
16. Anders, E., et al. *Science* **198** (1977), 453. Cyba, F. *Nature* **330** (1987), 632.
17. Chameides, W., et al. *Orig. Life* **11** (1981), 291. Fegley, B., et al. *Nature* **319** (1986), 305.
18. Buick, R., et al. *Alcheringa* **5** (1981), 161.
19. Miller, S. *Science* **117** (1953), 528. Miller, S., Urey, H. *Science* **130** (1959), 245.
20. Holland, H. *The Chemical evolution of Atmospheres and Oceans* (Princeton Univ. Press; 1984).
21. Levine, J. *J. Mol. Evol.* **18** (1982), 161.
22. Hunten, D. *Science* **259** (1993), 915.
23. Watson, A., et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **68** (1984), 1.
24. Carr, M. *Water on Mars* (Cambridge Univ. Press; 1996).
25. Rieder, R., et al. *Science* **278** (1997), 1771.
26. Carr, M. *Nature* **391** (1998), 363.
27. Belton, M. *Science* **274** (1996), 277.
28. Raulin, F. *The Molecular origins of Life: assembling pieces of the puzzle* (Cambridge Univ. Press; 1998), 365.

29. Cronin, J., et al. *Meteorites and the Early Solar System* (Univ. Arizona Press; 1998), 819.
30. Oparin, A. *The Origin of Life* (MacMillan Publishing; 1938).
31. Miller, S., et al. *Origin of Life* (Reidel; 1981), 135.
32. Shapiro, R. *Orig. Life Evol. Biosph.* **25** (1995), 83.
33. Lindahl, T. *Nature* **362** (1993), 709.
34. Corliss, J., et al. *Oceanologica Acta* **4**, Suppl (1981), 4.
35. Lahav, N., et al. *Science* **201** (1978), 67.
36. Miller, S., et al. *Science* **334** (1988), 609.
37. Chyba, C., et al. *Science* **249** (1990), 366.
38. Crick, F. *Life Itself* (Simon and Schuster; 1981).
39. Bernstein, M., et al. *Nature* **416** (2002), 401. Muñoz, G., et al. *Nature* **416** (2002), 403.
40. Messenger, S. *Nature* **404** (2000), 968.
41. Klisch, E., et al. *Astronom. Astrophys.* **304** (1995), L5.
42. Turner, B. *Astrophys. J.* **542** (2000), 837.
43. Ikeda, M., et al. *Astrophys. J.* **527** (1999), 59.
44. Schilke, P., et al. *Astronom. Astrophys.* **294** (1995), L17.
45. Herbst, E., et al. *Astrophys. J.* **269** (1983), 329.
46. Lai, S., *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **128** (2000), 271.
47. Numelin, A., et al. *Astronom. Astrophys.* **341** (1999), L59.
48. Teixeira, T., et al. *Astronom. Astrophys.* **347** (1999), L19.
49. Gibb, E. *Astrophys. J.* **536** (2000), 347.
50. Koerner, D., et al. *Icarus* **106** (1993), 2.
51. Dutrey, A., et al. *Astronom. Astrophys.* **31** (1997), L55.
52. Ausloos, P. (ed.) *Kinetics of Ion-Molecule Reactions* (Plenum Press; 1979).
53. Bardsley, J., et al. *Adv. Atom. And mol. Phys.* **6** (1970), 1.
54. Phillips, L., et al. *J. Chem Phys.* **36** (1962), 1509.
55. Herbst, E., et al. *Astrophys. J.* **185** (1973), 505.
56. Herbst, E., et al. *Astrophys. J.* **310** (1986), 378.
57. Herbst, E., *Astrophys. J.* **237** (1980), 462.
58. Herbst, E., et al. *Astrophys. J.* **329** (1988), 410.
59. Herbst, E., *Astrophys. J.* **313** (1987), 867.
60. McCarthy, M., et al. *Astrophys. J. Suppl.* **113** (1997), 105.
61. Bates, D., et al. *Astrophys. J.* **113** (1951), 441.
62. Bates, D., et al. *Rate Coefficients in Astrochemistry* (Kluwer Academic Publishers; 1988), 17.
63. Williams, D. *Astrophys. Lett.* **10** (1972), 17.
64. Goldanskii, V. *Nature* **279** (1979), 109.
65. Cronin, J., et al. *The Chemistry of Life's Origin* (Kluwer Academic; 1993), 209-258.

66. Chakrabarti, S., et al. *Astronom. Astrophys.* **354** (2000), L6.
67. Charnley, S., et al, *The Bridge Between the Big Bang and Biology* (Rome:Consiglio Nazionale delle Ricerche; 2000).
68. Ehrenfreund, P., Bernstein, M. *Astrophys. J.* **550** (2001), L95-L99.
69. Arnaund, R., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), 324.
70. Basiuk, V. *J. Phys. Chem A.* **105** (2001), 4252.
71. Lieb, E. *Rev. Mod. Phys.* **53** (1981), 603. Spruch L. *Rev. Mod. Phys.* **63** (1991), 151.
72. Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* **136** (1964), B864.
73. Kohn, P., Sham, L. *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133.
74. Becke, A. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1372.
75. Lee, C., *Phys. Rev. B* **37** (1988), 785.
76. Eyring, S., et al. *Basic Chemical Kinetics* (Wiley; 1980).
77. Himmelblau, D. *Applied Nonlinear Programming* (McGraw Hill; 1972).
78. McIver, J., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1672), 2625.
79. Basilevsky, M., et al. *Chem. Phys.* **60** (1981), 347. Cerjan, C., et al. *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 2800.
80. Hariharan, P., et al. *Chem. Phys. Lett.* **66** (1972), 217. Binkley, J., et al. *Int J. Quantum Chem.* **9** (1975), 299. Krishnan, R., et al. *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 4244.
81. Basiuk, V., et al., *Int. J. Quantum Chem.* **87** (2002), 101.
82. Firsich, M., et al. *Gaussian 98W, revision A.7*, Gaussian Inc., Pitt. PA, 1998.
83. Woon, D. *Icarus* **142** (1999), 550. & *Icarus* **149** (2001), 277.