



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**INSTITUTO DE GEOLOGÍA
BIOLOGÍA EXPERIMENTAL**

MUNDO DEL RNA-PÉPTIDOS, NANOTUBOS QUIRALES Y EL MEDIO INTERESTELAR

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

HUGO IVAN CRUZ ROSAS

**TUTOR PRINCIPAL DE TESIS:
DR. GERMINAL COCHO GIL
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.**

**COMITÉ TUTOR:
DR. PEDRO EDUARDO MIRAMONTES VIDAL
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM.
DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM.**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Dr. Isidro Ávila Martínez
Director General de Administración Escolar, UNAM
P r e s e n t e

Me permito informar a usted, que el Subcomité de Biología Experimental y Biomedicina del Posgrado en Ciencias Biológicas, en su sesión ordinaria del día 13 de febrero de 2017, aprobó el jurado para la presentación de su examen para obtener el grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** del alumno **CRUZ ROSAS HUGO IVAN** con número de cuenta **300048052** con la tesis titulada **"MUNDO DEL RNA- PÉPTIDOS, NANOTUBOS QUIRALES Y EL MEDIO INTERESTELAR"**, realizada bajo la dirección del **DR. GERMINAL COCHO GIL**:

Presidente: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA
Vocal: DR. THOMAS WERNER BUHSE
Secretario: DR. PEDRO EDUARDO MIRAMONTES VIDAL
Suplente: DRA. PATRICIA SANTIAGO JACINTO
Suplente: DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, Cd. Mx., a 18 de abril de 2017.

DRA. MARÍA DEL CORO ARIZMENDI ARRIAGA
COORDINADORA DEL PROGRAMA



AGRADECIMIENTOS.

Al Posgrado en Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser pieza fundamental en mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo por medio de la beca de manutención número 233810.

A mi tutor, Dr. Germinal Cocho Gil: por todo su apoyo, enseñanzas y tiempo dedicado para realizar la presente tesis.

A mi comité tutor: Dr. Pedro Miramontes Vidal y Dr. Arturo Becerra Bracho, por apoyarme siempre y por sus consejos y guía.

A los miembros del jurado: Dr. Thomas Buhse, Dra. Alicia Negrón y Dra. Patricia Santiago: por su tiempo en la revisión de este escrito, sus comentarios y sus sugerencias gracias a las cuales se tiene esta versión final.

AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL.

El insecto va volando, dejándose acariciar gustoso por la dulzura dorada del sol que seca los murmullos de azúcar, que la luna ha puesto en su cuerpo durante la noche. Va volando y mira el rodar sin sentido de los rayos del alba, como avalancha crujiente en la ladera de las montañas. Ellas, allá a lo lejos, nunca sabrán que el insecto las sueña en sus mil corazones que se diluyen por todo su cuerpo... Diminuto cuerpo.

Y vuela construyendo diptongos con los terrones del tiempo. En cada uno ha depositado una flor: flores de humo, manantiales del bullicio de las aves. Te dije que estaríamos aquí: y ya ni recuerdo por qué te lo dije... Te fuiste ayer y llegaste hoy, volando en un espacio cóncavo, pensando en los colores del fuego que respira como el vientre de un reptil. ¿Recuerdas que ayer la noche era panza negra de serpiente? ¿recuerdas que se arrastraba tallando nuestros ojos, incrustando sus astillas hirvientes, fulgurantes? Ahora eres parte de la mañana, flotando al compás de tus sueños: pequeño insecto.

Sé que contarás lo que viste. Sé que tus ojos aún tienen al rojo vivo las estrellas. Espérame a escucharlo, espera a que llegue: yo también quiero oír tu melodía... Me maravillaré con cada palabra que salga de tu hocico de insecto, con cada imagen que sea puesta a girar por tus piezas bucales... Siempre me ha gustado escucharte, que me acaricies con tus patas ásperas y termines siempre del mismo modo el mismo cuento.

Te conozco: eres ese abismo oscuro, esa sensación que se describe sólo con el silencio. Fuera de los márgenes del firmamento eres ese mundo azul con su agua azul, sus pulmones azules. Más allá, donde ya ni siquiera hay estrellas, eres el pasto, el musgo, la historia de un caracol que llegó demasiado lejos... Eres el primer día que recuerdo haber estado aquí... Todo iba mal: el bosque no reía, las montañas se desmigajaban... Tú no venías y el agua era salobre... Entonces, creo que algo cambió: una hormiga tomó forma quién sabe de donde y mi aliento le causó cosquillas.

Eres siempre el vidrio que hiere mis pies, porque dices, según tú, que así comenzó el Universo. ¿Y la vida? ¿cómo es posible que te hayas distraído, cuando debías verla nacer? Conozco la danza con la que invocas al cielo, para que baje a beber de tu mano llena de lluvia: eres la fábula que vuela dibujando el mundo de una forma extraña, eres la perspectiva de un insecto: no su cuerpo, no sus sueños... Ni siquiera sus alas...

ÍNDICE

Página

1. Resumen	2
2. Planteamiento del problema y justificación	6
3. Introducción	10
4. Hipótesis	17
5. Objetivos	18
6. Desarrollo	
6. 1. A. Primera parte	20
6. 1. B. Manuscrito	27
6. 2. A. Segunda parte	50
6. 2. B. Artículo	58
7. Discusión	71
8. Conclusiones	74
9. Bibliografía	75



1. RESUMEN

Esta tesis es un trabajo teórico donde se aborda el problema del origen de la vida desde el origen de la homociralidad biológica. Esta característica de la biohomociralidad es una propiedad ubicua en los sistemas vivos, a tal grado que se considera una característica propia y distintiva de ellos. Esta homociralidad se encuentra presente en los principales polímeros biológicos (péptidos y ácidos nucleicos). Históricamente se han definido dos posturas para explicar su origen. La primera considera que la homociralidad es una propiedad completamente restringida a la vida, es decir, tuvo un origen biótico, por lo que los sistemas vivos iniciaron recémicos; la segunda considera que la homociralidad biológica tuvo su origen en la química prebiótica. Como se muestra en esta tesis, hay varios argumentos que permiten considerar un origen prebiótico para la biohomociralidad. Uno de ellos es la asimetría quiral en meteoritos, la cual se ha descrito ampliamente en la literatura especializada: los L-aminoácidos dominan sobre los D-aminoácidos detectados en los meteoritos carbonáceos, siendo el único sistema abiótico con asimetría quiral, producido naturalmente, que se ha descrito hasta ahora; y que coincide con el mismo sentido en el exceso enantiomérico para el mismo tipo de moléculas en los sistemas biológicos. Este hallazgo ha permitido a muchos investigadores considerar la existencia de un vínculo entre la química interestelar y el origen de la vida. Lo anterior valida los escenarios que se han propuesto para el origen de la vida partiendo del origen de la asimetría quiral en la Tierra prebiótica y, por lo que se ha mencionado, partiendo de explicar el origen de la asimetría quiral en las condritas carbonáceas. En el trabajo que aquí se presenta se aborda el problema del origen de la vida estudiándolo desde el problema de la ruptura de la *simetría quiral* en el medio interestelar. Así, la tesis se divide en dos partes: la primera, trata el problema de la ruptura de la simetría en los aminoácidos meteoríticos; mientras que la segunda, trata el origen de la vida suponiendo una asimetría quiral en la Tierra prebiótica.

En la primera parte se describe el hallazgo de nanotubos de carbono multipared y tipo bambú en muestras del meteorito Allende, empleando microscopía de transmisión electrónica de alta resolución. No hay informes previos en la bibliografía que notifiquen la presencia de estas estructuras en alguna otra muestra de condrita carbonácea, por lo que este resultado representa en sí mismo un aporte relevante de esta tesis. La propuesta teórica que se hace en esta primera parte es que estos nanotubos de carbono pueden estar definiendo una superficie de reacción con dominios quirales, los cuales son

capaces de sesgar la dinámica interestelar sobre el meteorito a favor del L-enantiómero. Esta hipótesis plantea la existencia de una fuente de asimetría interna a la dinámica meteorítica, capaz de actuar de manera sinérgica con procesos fotosensibles que se han propuesto en los escenarios basados en los efectos asimétricos inducidos por la luz circularmente polarizada (LCP). En la segunda parte de este trabajo se presenta un escenario teórico para el origen de la vida partiendo del supuesto de que la asimetría quiral (no sólo de los L-aminoácidos) proveniente de los meteoritos durante la fase acreción, fue capaz de desviar la química prebiótica para definir sistemas con alta pureza enantiomérica. Dentro de esta hipótesis se realizan dos propuestas novedosas en este campo de estudio: la primera radica en afirmar que el reconocimiento espacial entre moléculas (interacciones supramoleculares) constituye un sistema de información, aparte de la *información codificada en secuencias de polímeros* que tradicionalmente es el tipo de información que se considera en los sistemas vivos y que está presente en los ácidos nucleicos. Debido a que con ese criterio de la *información codificada en secuencias* se ha querido interpretar la posible información contenida en los péptidos, se considera aquí que el *tipo* de información que los péptidos *manejan* es la *información espacial*. La segunda propuesta se construye sobre la afirmación de que la alta pureza enantiomérica en un polímero posibilita el flujo de información espacial entre moléculas (y estructuras) quirales, por lo que se argumenta que el sistema biogénico que emergió en la Tierra prebiótica, fue un sistema capaz de mantener un flujo de información espacial.

Finalmente, cabe mencionar que con las dos propuestas teóricas que se presentan, esta tesis aporta al campo de estudio del origen de la vida escenarios que abren nuevas vías de investigación, tanto teóricas como experimentales. Del mismo modo, avanza sobre los presupuestos de que la vida es una propiedad emergente de la materia (auto)organizada, no representa un evento completamente azaroso ni aislado en el Universo, tiene como base fundamental su organización interna (como lo propone la teoría de la autopoiesis), más que estar definida por las propiedades de reproducción y evolución. En este trabajo se afirma que la vida y la homoquiralidad son dos consecuencias del mismo proceso: aquel que dio origen a un sistema con elevada pureza enantiomérica que permitió el establecimiento de un flujo de información espacial que posibilitó la emergencia de una dinámica biogénica.

Palabras clave: *Origen de la vida, homoquiralidad biológica, ruptura espontánea de la simetría, meteorito Allende, información espacial.*

ABSTRACT

This work is a theoretical proposal about the origin of life. The approach is made from the origin of the biohomochirality in living being. Biohomochirality is a ubiquitous property in all living systems and it is considered as a fundamental and distinctive signature for life. This homochirality is observed in the main biological polymers (nucleic acids and peptides). Two outlook has been historically defined to explain its origin. The first outlook is considering that homochirality is a property completely restricted to life process, i.e., it had a biotic origin, as a consequence, life started racemic; meanwhile, the second one is considering that biological homochirality had its origin under prebiotic scenarios. As it is shown in the current investigation, there are several arguments in favor to the prebiotic origin for the biohomochirality. One of these arguments is the meteoritic chiral asymmetry which has been deeply described in the specialized literature: in meteoritic amino acids, the L- enantiomers dominate over the D-enantiomers, being the only one naturally originated abiotic system that has been described hitherto, and it is also in the same sense of enantiomeric excess for these kind of molecules as in biological systems. This finding has allowed to many researchers to consider the existence of a causal relation between the interstellar chemistry and the origin of life. The above is justifying to propose scenarios for the approaching to the origin of life regarding from the origin of the chiral asymmetry on Earth and, because of the already mentioned, approaching the origin of homochirality from the explanation of the origin of the chiral imbalance on carbonaceous chondrites. The here presented investigation is a theoretical study of the origin of life from the approach of the origin of the *chiral-symmetry* breaking in the interstellar medium. Thereby, this manuscript is divided in two sections: the first is about the symmetry breaking in meteoritic amino acids; meanwhile the second one is about the origin of life assuming the chiral asymmetry on prebiotic Earth.

Employing high resolution transmission electron microscopy, the first section describes the finding of multiwall and bamboo-like carbon nanotubes in samples of Allende meteorite. There is no previous references of these structures in some other sample of carbonaceous chondrite, thus, this finding is a relevant contribution by itself from the present research to the investigation field. The theoretical proposal presented in this section is that the carbon nanotubes can be working as a reaction surface with chiral domains, which are able to bias the interstellar dynamic on the meteorite in favor to the L-enantiomer. This hypothesis states the existence of an inner source of asymmetry to the meteoritic

dynamics, which is able to work in synergistic manner with the photosensitive processes. The scenarios based on the asymmetric effects provoked by the circularly polarized light (CPL) are the main currently accepted explanations. In the second section is presented a theoretical scenario for the origin of life, assuming the existence of (not only in the L-amino acids) chiral asymmetry coming from meteorites which was able to bias the prebiotic chemistry to give rise to systems with high enantiomeric purity. As part of this hypothesis, two novel proposals are made for this research field: the first one lies in to the acceptance that the spatial molecular recognition (supramolecular interactions) is a true kind of information, different to the *sequence-coded information* which traditionally has been considered as the only kind of information in the living beings and it is found in the nucleic acids. Considering that it has been attempted to understand the information in peptides using the above criteria to define information, here is assumed that the *kind* of data that the peptides are able to manage is the *spatial information*. The second proposal is made on the basis of the affirmation that the high enantiomeric purity in a polymer allows the flux of spatial information between chiral molecules (and chiral structures), so it is argued that the biogenic system who emerged in the prebiotic Earth, was a system able to self-sustain an inner flux of spatial information.

Finally, worth mentioning that with both current theoretical proposals, this investigation are contributing to the study of the origin of life to opening new directions to be both theoretically and experimentally explored. In the same way, the current study advances on the assumption that life is an emergent property of the (self-)organized matter, which is not representing neither a completely random nor isolated event in the Universe, and it is essentially based on its inner organization (as states the autopoiesis theory) rather than by its properties of reproduction and evolution. In this study is stated that both life and the homochirality are the consequence of the same process: that one which gave origin to a system with high enantiomeric purity, allowing the setting of a flux of spatial information that gave way to the emergence of a biogenic dynamic.

Key words: *Origin of life, biological homochirality, spontaneous symmetry breaking, Allende meteorite, spatial information.*

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

El campo de investigación del origen de la vida ha generado modelos que han permitido un avance importante en el entendimiento de dicho fenómeno natural. Sin embargo, aún quedan abiertas muchas preguntas clave, una de ellas es el origen de la homoquiralidad biológica. Esta propiedad es distintiva de todos los sistemas vivos y consiste en el uso de aminoácidos *levógiros* (L-aminoácidos) para la síntesis de proteínas y el uso de ribosa y desoxirribosa *dextrógiros* (D-ribosa y D-desoxirribosa) para sintetizar el RNA y el DNA. Existen argumentos que validan la idea de que sea asumido un origen prebiótico de la homoquiralidad en los sistemas vivos (los cuales son presentados en el de *Desarrollo* esta tesis). Más aún, estos argumentos validan que se asuma dicho origen de la biohomoquiralidad como una condición necesaria para la emergencia de la vida.

Aunque muchos autores han planteado que la asimetría inicial que condujo a la condición homoquiral en los organismos actuales fue un paso fundamental para el inicio de la vida, en esta tesis se va más allá al no sólo afirmar dicha hipótesis, sino además proponer un escenario general para dicho proceso (los modelos existentes presentan escenarios donde una dinámica molecular asimétrica puede emerger o autoorganizarse, pero no se explica cómo esto puede desembocar en un sistema biogénico). En este trabajo se presenta una hipótesis para el origen de la vida partiendo del origen de la homoquiralidad biológica. La propuesta *novedosa* de esta investigación es considerar que la asimetría quiral se encuentra relacionada con el flujo de *información espacial* en un sistema molecular. Este modelo se presenta en la *Segunda parte* del presente documento. Cabe hacer notar que al hablar del *origen de la homoquiralidad biológica*, no se está asumiendo que dicho origen fue también homoquiral. Aquí se considera que la biohomoquiralidad es consecuencia de la evolución de los sistemas vivos, por lo que ésta propiedad es producto de la actividad biológica, sin embargo, su origen fue prebiótico e inició con un *ligero pero significativo* desbalance quiral (exceso enantiomérico), favoreciendo particularmente a los L-aminoácidos.

Esta última afirmación constituye otro problema teórico-experimental, el cual ha sido también abordado en esta tesis: la ruptura de la simetría en la síntesis de moléculas quirales.

Se encuentra ampliamente documentado que los meteoritos del tipo condritas carbonáceas presentan aminoácidos de origen interestelar, cuyas proporciones enantioméricas no son simétricas, presentando un sesgo consistente a favor de los L-aminoácidos. Esta asimetría demuestra que los sistemas naturales *ordenados* en cuanto al parámetro de la simetría quiral no se restringen a la Tierra y que el sesgo quiral hacia los L-aminoácidos no es exclusivo de la biósfera. Ha sido planteado por varios investigadores (Shapiro 2000; Brack 2007; Pizzarello 2007; Ehrenfreund y Cami 2010) que esta asimetría quiral proveniente del espacio interestelar, pudo influir de manera determinante en la química prebiótica de la Tierra al incorporarse a ella mediante la caída de meteoritos, polvo cósmico u otros cuerpos extraterrestres. Esto no implica que todo el material que posibilitó la emergencia de la vida fue depositado mediante los meteoritos: sólo se está proponiendo que dicho material pudo influir en la química terrestre nativa. Aquí cabe mencionar que los aminoácidos no son los únicos componentes moleculares asimétricos en los meteoritos: Kawasaki y colaboradores (2006) detectaron un componente querogénico en el material orgánico insoluble al agua de los meteoritos Murchison, Murray y Allende que se encuentra en excesos D-enantioméricos; mientras tanto, Arteaga y colaboradores (2010) obtuvieron mediciones asimétricas provenientes de un índice de doble refractancia por parte de la matriz mineral del meteorito Murchison. Estos son los componentes asimétricos en las condritas carbonáceas que hasta ahora han sido detectados.

Para explicar la asimetría en los aminoácidos de las condritas, que es la que parece estar directamente relacionada con la asimetría que permitió la emergencia de la vida, se ha propuesto un escenario de ruptura espontánea de la simetría causada por el efecto anisotrópico producido por la irradiación de LCP en el medio interestelar. Esta hipótesis propuesta por Bonner y Rubenstein (Rubenstein et al. 1983; Bonner & Rubenstein 1987; Bonner 1991), es la explicación que actualmente se acepta y ha conseguido soporte experimental (Bernstein et al. 2002; Muñoz Caro et al. 2002; de Marcellus et al. 2011). Pese a esto, existen algunos puntos de la teoría que no han podido resolverse: comenzando con que aun no se tiene confirmación de una fuente de LCP (o su remanente) cercana al sistema solar, que emita en el intervalo de longitud de onda a la cual absorben los aminoácidos; otro problema es el del dicroísmo circular, donde la irradiación de una mezcla racémica de aminoácidos sufre efectos simétricos (síntesis o degradación) si tiene lugar en el espectro completo de absorción de la luz por parte de los aminoácidos (Vandenbussche *et al.* 2011), por lo que estos efectos son simétricos en ambientes no controlados, como los que se considera que existieron sobre las condritas carbonáceas o

sus cuerpos parentales; un tercer problema es el de la racemización, es decir, el regreso a la condición simétrica en las proporciones de los enantiómeros por parte de una mezcla asimétrica de éstos. Adicionalmente puede incluirse el hecho de que los efectos causados por la luz circularmente polarizada son muy bajos (menores al 1.5% de exceso enantiomérico), por lo que se necesitaría de un mecanismo accesorio que amplifique esta asimetría inicial, pues los excesos L-enantioméricos en aminoácidos de condritas alcanzan el 15% de exceso L-enantiomérico e incluso existe un trabajo que da cuenta de un 60% de exceso enantiomérico en un meteorito que fue hallado en la Antártida (Pizzarello et al. 2012). Pese a esto, los procesos fotosensibles de síntesis de moléculas quirales a partir de precursores aquirales es una vía que está siendo confirmada de manera experimental (De Marcellus et al., 2011), pero tiene efectos de baja magnitud, por lo que se requeriría incorporar al modelo propuesto un mecanismo de amplificación.

Ante este panorama, es lícito proponer algún mecanismo viable que pueda actuar de manera sinérgica con el efecto de la LCP o, incluso, que pudiera ser el mecanismo directamente responsable de dicha anisotropía. El mecanismo que se propone en esta tesis representa una fuente de asimetría quiral interna a la dinámica meteorítica, por lo que se puede reducir o retardar el efecto de la racemización. El material querogénico asimétrico descrito por Kawasaki y colaboradores (2006), además de lo obtenido por Arteaga y colaboradores (2010), son resultados que sugieren que dicha fuente de asimetría puede estar conformando una superficie quiral, lo que permite resolver además el problema de los bajos valores en los excesos enantioméricos obtenidos experimentalmente usando LCP, pues una superficie de reacción quiral puede amplificar el exceso enantiomérico, además de provocarlo. La hipótesis de una superficie quiral capaz de dirigir la síntesis de aminoácidos meteoríticos a favor del L-enantiómero no consiste solamente en trasladar el problema de la ruptura de la simetría a otro componente molecular, sino que es el tratar de caracterizar los componentes meteoríticos y el tipo de relación entre ellos que posibilitó el fenómeno de la emergencia de un sistema con asimetría quiral, que condujo a los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos de las condritas.

Así, de acuerdo con lo que aquí se ha delineado, en la presente tesis se propone un escenario teórico para el origen de la vida partiendo desde el origen de la quiralidad biológica. Previo a este modelo, se presenta una hipótesis teórico-experimental para la ruptura espontánea de la simetría en aminoácidos meteoríticos mediada por una superficie orgánica quiral. Las propuestas se hacen con el objetivo de

coadyuvar en la explicación del origen del exceso L-enantiomérico en aminoácidos meteoríticos y, como consecuencia, en la asimetría quiral relacionada con el origen de la vida.

3. INTRODUCCIÓN

La ciencia moderna es más que maravillarse de los fenómenos en la naturaleza o ser curiosos como niños. Esta idea actualmente está rebasada y el trabajo científico es, además de eso, un campo laboral y por lo tanto tiene implicaciones económicas; forma parte de la cultura y del desarrollo de un pueblo o de un país y por ello tiene implicaciones políticas; es una estructura del pensamiento humano y por ello coadyuva en el comportamiento y prácticas de los sujetos. Lo que quiero expresar con esto y sin dar una definición de *ciencia* es la idea, quizás obvia, de que la ciencia y sus modelos son una construcción social. Varias veces he escuchado al profesor Germinal Cocho decir que las personas explicamos a la naturaleza *a la luz* de las herramientas con las que trabajamos. Con esta idea, podemos interpretar la historia de las hipótesis que se han propuesto para abordar el problema del origen de la vida.

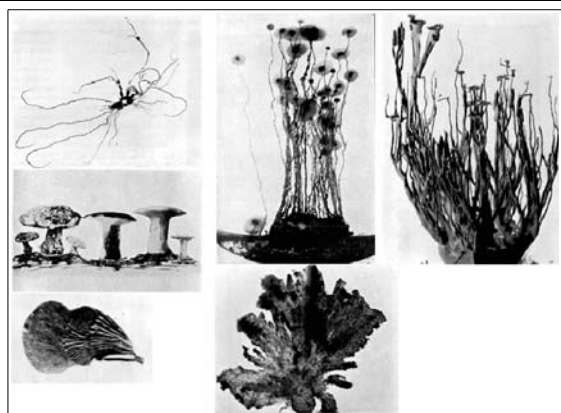


FIGURA 1. *Plantas metálicas y paisajes osmóticos* obtenidos por Leduc. Se muestran *imitaciones* de célula nerviosa, de cuerpos fructíferos, algas y otras *germinaciones*; todas ellas debidas al crecimiento de cristales de sales en medio acuoso. (Imágenes tomadas de “Stéphane Leduc. 1912. *La Biologie Synthétique*. A. Poinat, France”).

Con el desarrollo de las máquinas y la industria, la *mecanización* de los procesos biológicos fue común en las descripciones y modelos generados. La noción empírica de *vida* en este contexto era la de una entidad capaz de nacer, crecer, alimentarse, reproducirse y morir. Con esta noción de vida, los resultados experimentales alcanzados por Stéphane Leduc en 1912 de la síntesis de *plantas metálicas* y demás *vegetales osmóticos*, puede interpretarse como un esfuerzo por lograr la síntesis de una *máquina* basada en mecanismos fisicoquímicos, dándole mayor énfasis a los flujos osmóticos que son los responsables del crecimiento (*germinación*) de sus *plantas metálicas* (Figura 1). Otro ejemplo de búsqueda por sintetizar un sistema vivo partiendo de los mecanismos que lo caracterizan (nacer, crecer, etc.) está en la teoría de la plasmogenia de Alfonso Luis Herrera, quien en 1924 la propone no sólo como una hipótesis del origen de la vida, sino como toda una ciencia, constituyendo esto un gran salto

conceptual en su pensamiento. Aquí, la obtención de *células artificiales* (crecimiento de cristales de cobre, azufre, hierro, sodio, sulfatos, etc.) también se consigue teniendo como base los procesos osmóticos (Figura 2). Me detendré un poco en este ejemplo, pues Herrera, quien vivió la primera guerra mundial, la revolución mexicana de 1910 y fue testigo del proceso que llevó a la segunda guerra mundial, incorporó implícitamente este contexto histórico a su pensamiento científico, siendo ejemplo claro de que la ciencia es una construcción social. En una cartilla publicada en 1932, Herrera escribió:

DEFINICIÓN PLASMOGÉNICA DE LA VIDA. La vida es la actividad fisicoquímica del protoplasma, sistema coloidal de origen natural, a base de carbono, oxígeno, nitrógeno o ázoe, hidrógeno, azufre, fósforo y otros elementos conocidos, y fuerzas naturales (...)

(...) En una serie de publicaciones, el autor de esta cartilla intenta demostrar que el Drama Universal ha sido representado por todo lo que existe y que reina en todo el desastre, la lucha, el exterminio, el choque, la destrucción, el dolor, siendo insignificantes los goces, que exagera la filosofía optimista. Tal vez lo que existe proviene de una catástrofe ultracósmica, y todo va hundiéndose (...)

(...) La situación actual de la Humanidad, millones de sin trabajo, la guerra pasada (y la futura) comprueban la naturaleza dramática de la Naturaleza (...)

Cuando enuncia las leyes que definen a la plasmogenia abstracta, la quinta afirma:

Ley de la fraternidad universal.- Todos los entes o seres del Universo derivan de la niebla eléctrica o Éter y son hermanos, pero la lucha por la vida los hace enemigos y domina sobre la mutua ayuda, que exagera Kropotkín, y está nulificada por las guerras, los odios religiosos, etcétera.

Y en la tercera ley de la plasmogenia concreta, se lee:

Ley de las vidas planetarias.- Cuando las condiciones fisicoquímicas de un planeta en vías de enfriamiento son favorables para la producción de soluciones de coloides y cristaloides nitrogenados, inestables, etc., se formarán células en evolución, con todas las transiciones entre el cristal y el organismo, llegando a seres tan complejos y sensibles como el hombre,

tal vez los superhombres y otros, desconocidos. Pero es posible que, aumentando la sensibilidad y los sufrimientos, las humanidades se extingan por medios anticoncepcionales, corrigiendo así el error de una Naturaleza que se equivoca y reforma sus obras continuamente, sin que el hombre pueda ni deba considerarse como la última y más perfecta, no habiendo podido llegar, por otra parte, incompatible con sus pérfidos atavismos animales.

Tal vez algún descubrimiento inesperado e insospechable reforme del todo la Humanidad, o la Plasmogenia logre producir huevos fecundados, sintéticos, artificiales, que produzcan hombres muy perfeccionados, en un porvenir que no puede fijarse con exactitud.

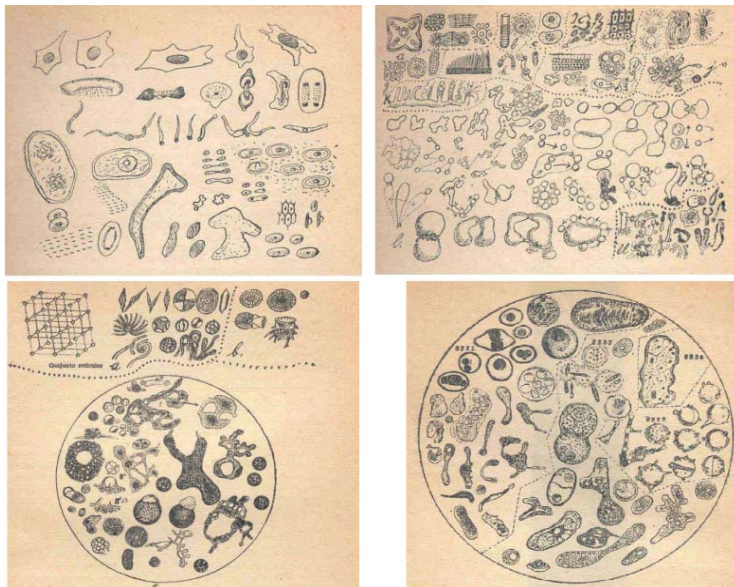


FIGURA 2. Imitaciones de formas celulares y dinámicas de crecimiento, movimiento y división de las estructuras obtenidas por Herrera. Estas formas se obtienen por el crecimiento de cristales de diversas sales en disolución. (Tomado de “Alfonso L. Herrera. 1932. *La plasmogenia, nueva ciencia del origen de la vida. Cuadernos de cultura LXIX México*”).

Con la fundación de la *Teoría de la Información*, iniciada por Claude E. Shannon en 1948, y el desarrollo de las telecomunicaciones (que tuvieron un papel relevante durante la Segunda Guerra Mundial con trabajos como los de Alan Turing sobre criptografía, quien colaboró con el ejército británico; y de John von Neumann durante la guerra fría en colaboración con el ejército estadounidense), los sistemas vivos comienzan a ser explícitamente estudiados como sistemas de información, cuya propiedad fundamental es la reproducción y evolución del sistema, es decir, la propagación de la información biológica, y su variación en tiempo y espacio. Esto permitió que fueran propuestas la mayoría de las teorías modernas para explicar el origen de la vida.

La teoría de los hiperciclos propuesta por Manfred Eigen (1971, 1977) o las diversas teorías que conforman el escenario del mundo del RNA o el mundo del DNA (Woese 1967; Gilbert 1986), enfatizan la propiedad de reproducción y propagación de la información en un sistema (Jheeta 2015). Sin embargo, estas hipótesis tienen de manera implícita la idea de la existencia de un orden interno a la entidad capaz de almacenar y transferir la información, una organización en los componentes de dicha entidad que le dan un *sentido*, y que le permite *hacer* copias de sí misma (y de su *orden*). Esto puede verse en las teorías del mundo del hierro-azufre de Günter Wächtershäuser (1990) o la de los conjuntos colectivamente autocatalíticos de Stuart Kauffman (1986, 1993, 2011), donde a pesar de que en última instancia lo que se busca es justificar la aparición de un sistema autorreplicante, se pone explícitamente énfasis en la necesidad de que exista un orden, una organización básica entre los componentes que constituyen el ciclo *metabólico* o el conjunto colectivamente autocatalítico. Tanto en los hiperciclos como en el mundo del RNA y del DNA se acepta la necesidad de un orden en las secuencias de los polímeros, pero el énfasis está en la reproducción y la evolución del sistema.

Cuando el énfasis se pone en la estructura interna de las entidades capaces de mantener el flujo de información, las hipótesis para el origen de la vida, así como la noción misma de *vida*, adoptan un rumbo que va en dirección de ser entendida en términos de su organización básica, como lo propone la teoría de la autopoiesis presentada por Francisco Varela, Humberto Maturana y Ricardo Uribe en 1974. En su formulación, la autopoiesis afirma que lo que permite a un sistema vivo estar vivo es su organización interna, la cual se mantiene independientemente de si el sistema se está reproduciendo o no; por lo que ésta propiedad de reproducción y la propiedad de *evolución* serían propiedades derivadas del establecimiento de dicha organización que, para estos autores, debe ser una organización en forma de una red autopoietica molecular.

Hacer explícito este supuesto de que la reproducción y la evolución presumen la existencia de una estructura (una configuración) en el sistema, sobre la cual se pueden efectuar copias y sufrir variación, no fue trivial, como lo afirmaron Varela, Maturana y Uribe (1974):

Sin importar su diversidad, todos los sistemas vivos deben compartir una organización común que implícitamente reconocemos al llamarles “vivos”. Hasta ahora no existe una formulación acerca de esta organización, principalmente debido al gran desarrollo de las nociones moleculares en genética y en evolución dentro de la biología contemporánea, que

ha conducido a sobre-enfatizar a los componentes aislados, es decir, a considerar a la reproducción como una característica necesaria de la organización de la vida y, por lo tanto, no se ha preguntado algo sobre la organización que permite a un sistema vivo completo, ser una unidad autónoma que está viva sin importar si se reproduce o no.

Se dice que actualmente estamos en una *sociedad de la información*, y tanto la reproducción como la evolución, así como la organización de los sistemas, presuponen la existencia de información basada en su orden interno. Este contexto de una *sociedad de la información* posiblemente está permitiendo hacer explícito este supuesto de la existencia de información, en las teorías del origen de la vida. Desde mi punto de vista, el debate actual en el problema del origen de la vida está centrado en el origen del primer sistema molecular *capaz de manejar información*. Tradicionalmente se ha entendido a la información dentro un sistema, mediante secuencias de símbolos y, en el caso de los sistemas vivos, mediante secuencias en los polímeros; lo que hace al material genético la entidad encargada de manejar este tipo de información. Sin embargo, el concepto de *información* aún no está claramente definido, por lo que sólo tenemos criterios y aproximaciones que la han intentado caracterizar (esto se discute en la *Segunda Parte* de esta tesis). Actualmente es claro que la información no sólo está presente en secuencias de símbolos, sino también en referencias espaciales de las entidades físicas e incluso también en referencias temporales. Los sistemas vivos son capaces de manejar referencias temporales y espaciales, además de las contenidas en secuencias de polímeros. Para el manejo de las referencias temporales, los sistemas combinados de proteínas y ácidos nucleicos permiten el establecimiento de asas de retroalimentación que dotan a los seres vivos de un orden temporal. El ciclo celular o los ritmos biológicos (estos últimos en cianobacterias y en todos los eucariontes) son ejemplos del manejo de este tipo de información temporal, empero, ésta no será considerada en la presente tesis.

Por su parte, las referencias espaciales son manejadas por todos los sistemas vivos en muy diversos procesos durante toda su existencia. El reconocimiento de sustratos, de geometrías externas y propias, el reconocimiento (supra)molecular, todos estos son ejemplos del manejo de la información espacial que es claramente mostrado en los modelos presentados en todos los libros de biología celular y bioquímica, donde las moléculas son representadas por figuras geométricas y las entidades con las que interactúan (otras moléculas, sustratos, superficies, etc.), son representadas por geometrías complementarias. Ejemplos evidentes de esto son los modelos de llave-cerradura para la formación del

complejo enzima-sustrato, o para el reconocimiento de ligandos por parte de receptores moleculares (Figura 3).

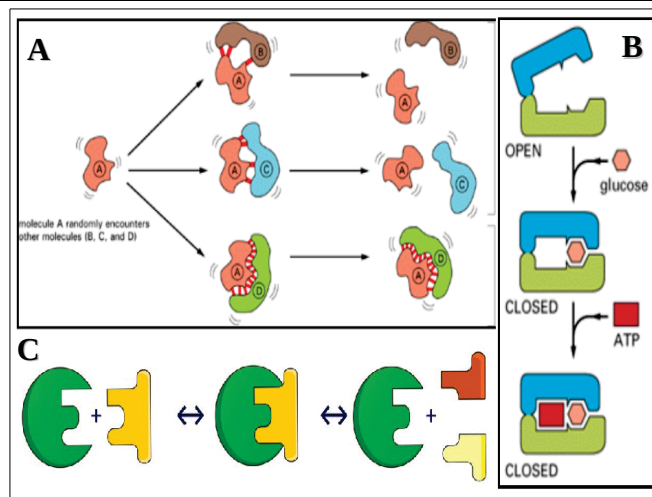


FIGURA 3. Modelos del reconocimiento de geometrías entre moléculas. En **A**, se representa el emparejamiento y acoplamiento entre estructuras. En **B**, se observa el reconocimiento de moléculas y cambio de conformación por parte de un receptor molecular. En **C**, se esquematiza el modelo de “llave-cerradura” para la formación del complejo enzima-sustrato. (A y B fueron tomados de “Bruce Alberts, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts y Peter Walter. 2002. *Molecular Biology of the Cell*, 4ª edición. New York: Garland Science. ISBN-10: 0-8153-3218-1”.

C fue tomado de:

<http://www.slideshare.net/clairebloom/enzymes-and-digestion2>).

De este modo, en la tesis que aquí se presenta se aborda el problema del origen de la vida desde el enfoque de la emergencia de un sistema capaz de manejar *información espacial*. Así, la dicotomía que aquí se considera es, por un lado, la emergencia de un sistema capaz de manejar *información codificada en secuencias* y por el otro, la emergencia de un sistema capaz de manejar la *información de tipo espacial*. Los planteamientos que tradicionalmente se han explorado se basan en la emergencia de un sistema de información codificada en secuencias, mientras que los planteamientos basados en la información espacial apenas comienzan a ser estudiados como una posibilidad viable (Ogayar y Sánchez-Pérez 1998; Maury 2009; Carroll 2009; Woolf 2015). En esta tesis se argumenta que la información espacial fue el tipo de referencia molecular (*datos*) que permitió el establecimiento de una dinámica biogénica en la Tierra prebiótica. Para esto, se construye un escenario teórico que intenta describir lo más claro posible (sin olvidar que es un modelo) el *tipo de orden* en un sistema molecular prebiótico que posibilitó la emergencia de una dinámica basada en la *información espacial*.

El aporte de este trabajo es caracterizar lo que se llamará aquí como el *orden quiral* como el determinante para el establecimiento de sistemas biogénicos, siguiendo la propuesta hecha por James

D. Carroll (2009) cuando propone una definición de vida en los términos siguientes: “*vida es aquello que autorreproduce un ambiente homoquiral*”, argumentando criterios del flujo de información supramolecular (*información espacial*). Para esto, en la primera parte de la tesis se presentan las primeras observaciones de nanotubos de carbono en muestras del meteorito Allende, empleando microscopia de transmisión electrónica de alta resolución; con el objetivo de dar sustento experimental a la primera propuesta teórica de la presente investigación: la existencia de una superficie quiral sobre los meteoritos carbonáceos, capaz de sesgar la dinámica interestelar a favor de los L-aminoácidos. Esta primera parte pretende abordar el problema de la ruptura espontánea de la simetría en el medio interestelar, sobre las condritas carbonáceas para posteriormente vincular este fenómeno ampliamente descrito en la literatura, con la química prebiótica terrestre y el origen de la vida. En la segunda parte de la tesis se presenta un escenario teórico para la emergencia de sistemas biogénicos, partiendo del supuesto de la existencia de una asimetría quiral en los aminoácidos, inducida por la asimetría proveniente de los meteoritos que impactaron la Tierra prebiótica, aportando de este modo una de las condiciones necesarias (y fundamentales, según nuestra hipótesis) para la emergencia de un sistema vivo basado inicialmente en el flujo de *información espacial*.

Avanzar en el problema del origen de la vida desde este tipo de información, y ésta desde el orden quiral vinculándolo con la química interestelar es el aporte de la tesis que aquí se presenta. Finalmente, cabe mencionar que en un folleto distribuido en 1973 por el Colectivo Ciencia y Sociedad de la Facultad de Ciencias (U. N. A. M.), del cual el profesor Germinal Cocho, entre otros, formaba parte, puede leerse la siguiente afirmación:

Las diferentes concepciones al respecto del origen de la vida son parte, en cada etapa histórica de la sociedad, de la concepción biológica global que cada clase social históricamente dominante ha tenido o tiene.

4. HIPÓTESIS

General:

La fisicoquímica interestelar y el origen de la vida son procesos relacionados por medio del flujo de información espacial en los sistemas moleculares con elevada asimetría quiral.

Primera parte:

Existe una superficie orgánica con asimetría quiral sobre las condritas carbonáceas, la cual es responsable de provocar los excesos L-enantioméricos observados en los aminoácidos de origen interestelar. Esta superficie asimétrica puede estar formada por nanotubos de carbono originados en la nebulosa solar.

Segunda parte:

El origen de la vida en la Tierra es producto de la emergencia de una dinámica (biogénica) basada en el flujo de información espacial mantenido por un elevado orden quiral (pureza enantiomérica) en las moléculas implicadas. Este orden quiral prebiótico fue provocado por la asimetría proveniente de meteoritos y otros cuerpos interestelares que impactaron la Tierra en su etapa de acreción y enfriamiento. Los péptidos formados en un ambiente prebiótico con prevalencia de los L-aminoácidos son las estructuras que posibilitaron este flujo de información espacial.

5. OBJETIVOS

Generales:

- 1.- Presentar un escenario teórico que vincule los procesos fisicoquímicos interestelares que dan paso a los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos meteoríticos, con el origen de la vida en la Tierra.
- 2.- Presentar la evidencia experimental que justifique el escenario interestelar donde la ruptura espontánea de la simetría en los aminoácidos meteoríticos sea debida a una superficie asimétrica.
- 3.- Presentar un escenario teórico para el origen de la vida desarrollado a partir del problema del origen de la homquiralidad biológica.

Particulares:

- 1.- Formular una hipótesis para el origen de la vida partiendo de la asimetría quiral contenida en los meteoritos carbonáceos.
- 2.- Buscar nanotubos de carbono u otras estructuras alotrópicas de carbono en muestras del meteorito Allende.
- 3.- Formular una hipótesis para la formación de dichos nanotubos de carbono en ambientes interestelares, bajo influencia de alguna fuerza quiral.
- 4.- Presentar un planteamiento teórico donde los nanotubos de carbono puedan representar una superficie de reacción quiral, capaz de afectar asimétricamente la dinámica de los aminoácidos en el medio interestelar.
- 5.- Formular un planteamiento teórico para el origen de la vida que describa, de la manera más clara posible, el tipo de dinámica que debió de estar fundamentada sobre la base de la pureza enantiomérica presente en un sistema molecular (*biogénico*).

6.- Caracterizar la dinámica de reconocimiento supramolecular como un sistema de información en los organismos vivos.

6. DESARROLLO

6. 1. A. Primera Parte

En el trabajo que precede a éste (durante el desarrollo de la tesis de maestría), se realizó una investigación de los escenarios viables que pudieron dar lugar a la ruptura espontánea de la simetría en la superficie de las condritas carbonáceas. De ese trabajo se concluyó que es necesario desarrollar un escenario que considere un sustrato asimétrico capaz de desviar la síntesis de aminoácidos meteoríticos a favor del L-enantiómero. En dicha tesis de maestría se presentó por primera vez la hipótesis, propuesta originalmente por el profesor Germinal Cocho, de la existencia de nanotubos de carbono quirales adheridos a la superficie meteorítica, los cuales serían responsables de la asimetría en los aminoácidos o, en su caso, responsables de la amplificación de un inicial exceso enantiomérico. Allí se presentó la evidencia del por qué se esperaban dichas estructuras alotrópicas del carbono y por qué podrían ser las responsables de los excesos L-enantioméricos de los aminoácidos.

Cuando se inició el trabajo de la presente tesis, se consideró solicitar a la *Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio* (NASA, E. U. A.), muestras del meteorito Murchison, para poder analizarlas mediante microscopia en la búsqueda de nanotubos de carbono. Se preparó el protocolo y se comenzó a buscar algún intermediario para dicha solicitud. Sin embargo, durante ese proceso se planteó la posibilidad de solicitar al Instituto de Geología (U. N. A. M.) una muestra de la condrita carbonácea Allende, por lo que se acordó una reunión con el curador de la colección de meteoritos en dicho instituto (Dr. Fernando Ortega), quien facilitó algunos fragmentos del espécimen que allí se preserva. Con la Dra. Patricia Santiago y el profesor Luis Rendón (del Instituto de Física, U. N. A. M.) se realizó el análisis de las muestras mediante microscopia de transmisión electrónica de alta resolución, donde se obtuvieron las imágenes que evidencian la presencia de nanotubos de carbono en las muestras referidas.

Dicho resultado obtenido dentro de esta tesis mediante el análisis de microscopia es relevante por sí mismo, pues hasta la fecha sólo hay una observación documentada de nanotubos de carbono, hecha en muestras del meteorito del lago Tagish por Garvie y Buseck en el 2004. Estos investigadores describen el hallazgo de dichos nanotubos huecos con un grosor cercano a los 100 nm. En los nanotubos que

fueron observados por nosotros empleando nuestras muestras del meteorito Allende, el diámetro de estas estructuras está entre los 10 y los 15 nm; lo que estaría sugiriendo un proceso de nucleación rápida que conduce a la formación de tubos delgados. Además, los nanotubos observados en la muestra que se analizó para esta tesis presentan una estructura de paredes múltiples, así como algunas formas con paredes interiores a manera de bambú. Este último tipo de nanotubos de carbono bambú son poco frecuentes y se sintetizan en ambientes donde hay fluctuaciones periódicas de temperatura o presión, las cuales provocan defectos en la red de átomos de carbono y la formación de pentágonos en lugar de los hexágonos que caracterizan a la malla de grafito que, enrollada sobre sí misma, conforma a los nanotubos de carbono. Una descripción más detallada de los resultados obtenidos, así como su interpretación, implicaciones y las imágenes de los nanotubos de carbono presentes en las muestras analizadas del meteorito Allende pueden encontrarse en el *Manuscrito* que es presentado en la sección 6. 1. B., de esta tesis, el cual es el borrador que se ha preparado para el artículo donde se reportan estos resultados. Este borrador es una primera redacción completa del artículo que será presentado en la revista internacional *Geochemica et Cosmochemica Acta*, el cual se encuentra ya en su etapa final de revisión para tener la versión lista para someterla al proceso de evaluación y arbitraje de la revista.

En esta primera parte de la tesis no presentaremos la descripción de los nanotubos hallados en las muestras del meteorito Allende, ni describiremos el modelo teórico que proponemos para justificar su posible quiralidad axial así como el papel propuesto en la generación de los excesos L-enantioméricos de los aminoácidos; debido a que éste se encuentra de manera detallada en la citada sección 6. 1. B. Aquí sólo daremos una descripción general, algunas consideraciones que no se encuentran en dicho manuscrito y presentaremos algunas posibles críticas que son previsibles que se hagan durante el proceso de publicación.

De este modo, en el *Manuscrito* (ver 6. 1. B.), se da un modelo para la formación de estos nanotubos de carbono. Se está proponiendo un ambiente de formación interestelar, sobre la superficie del asteroide del que se desprendió el meteorito Allende y demás condritas carbonáceas del tipo CV3. Este modelo está justificado debido a que en el asteroide se encontraban ya todos los componentes del meteorito Allende, además de que hay evidencia de fluctuaciones de temperatura durante largos periodos en dicho cuerpo parental (Krot *et al.* 2007; Amelin y Krot 2007; Le Guillou *et al.* 2012). Estas fluctuaciones validan la formación de pentágonos en la red de carbonos del grafito y el consecuente

cierre para formar los nanotubos bambú mientras el proceso de crecimiento del tubo persiste sobre la superficie externa, formando las subsecuentes paredes. Otro componente del escenario que se ha propuesto es que dicho crecimiento de los nanotubos se llevó a cabo por medio de la nucleación de átomos de carbono en fase gaseosa, pues en las imágenes que se obtuvieron no se observa alguna partícula atrapada dentro del nanotubo que pudiera haber servido como catalizador, por lo que estas estructuras debieron de haberse formado a partir de la apertura de fullerenos ya existentes, formados éstos a su vez por pliegues en la hoja de grafito sintetizada sobre el asteroide. La existencia de fullerenos en el meteorito Allende fue observada también en las muestras que se analizaron para esta tesis y corroboran los resultados previamente obtenidos por el equipo de Becker y otros investigadores (Becker *et al.* 1999; Becker *et al.* 2000; Harris *et al.* 2000; Le Guillou 2012). La ausencia de alguna partícula catalítica y el posible mecanismo de crecimiento de los nanotubos a partir de la nucleación de átomos de carbón en fase gaseosa permite ampliar el modelo que se propone aquí para ser susceptible al efecto magnetoquiral como una fuente de asimetría que provocó la formación de dominios quirales en la estructura de los nanotubos de carbono. Este modelo, como se ha mencionado ya, se encuentra descrito en el *Manuscrito*, en la sección de *discusión* del mismo texto (*discussion*); aquí sólo se mencionará que existe bibliografía donde se informa que la combinación de campos magnéticos en combinación con luz de polarización arbitraria es capaz de orientar las moléculas que participan en un proceso de agregación, como lo es la nucleación, para formar estructuras quirales con preferencia de uno de los enantiómeros (Thiemann y Jarzak 1981; Wagniere y Meier 1983; Rikken y Raupach 1997, 2000; Kitagawa *et al.* 2011; Bordacs *et al.* 2012). La evidencia presentada por Elkins-Tanton y colaboradores (2011) demuestra que en el asteroide parental del meteorito Allende existió un campo magnético generado por la existencia de un núcleo rotatorio (dínamo) que duró más de 10 Ma., por lo que es plausible incorporar en nuestro esquema de la formación de los nanotubos observados en muestras del meteorito Allende, la nucleación asimétrica de átomos de carbono para formar dominios quirales con excesos enantioméricos en su retícula.

De confirmarse la presencia de dominios quirales con preferencia de uno de los arreglos enantioméricos en los nanotubos de carbono, mediante trabajos que se desprendan de esta tesis, éstos estarían representando un sustrato asimétrico sobre la superficie del meteorito, lo que significaría un recurso de asimetría quiral intrínseco a la química meteorítica en el medio interestelar. La existencia de este sustrato quiral en la superficie de los meteoritos y el mecanismo mediante el cual podría provocar

los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos es la propuesta general de esta primera parte, la cual se encuentra desarrollada en la ya mencionada sección 6. 1. B. Estos nanotubos de carbono con dominios quirales estarían imponiendo una restricción espacial en la síntesis de moléculas como los aminoácidos, provocando la síntesis asimétrica de éstos o la amplificación de un exceso inicial generado por la LCP. Este mecanismo evita el problema del dicroísmo circular, el cual consiste en la anulación de algún efecto asimétrico sobre una mezcla racémica de un compuesto quiral cuando éste es irradiado con LCP (luz quiral) en un espectro de absorción completo (al cual absorbe dicho compuesto) y que es el que se espera en un ambiente no controlado, como lo es el medio interestelar. Sin embargo, aunque este problema del dicroísmo circular ha representado un verdadero obstáculo de la teoría basada sólo en la LCP (al menos en cuanto a los escenarios partiendo de mezclas racémicas), los procesos de fotodestrucción o fotosíntesis asimétrica de moléculas quirales son escenarios donde el dicroísmo circular en un espectro amplio de irradiación no anula los excesos enantioméricos (Bonner *et al.* 1999) y estos procesos tienen soporte experimental (de Marcellus *et al.* 2011), donde se han alcanzado excesos L-enantioméricos de hasta 1.34% en aminoácidos sintetizados a partir de hielos análogos a los interestelares. Debido a esto, los nanotubos de carbono pueden estar representando un mecanismo que actúa de manera sinérgica con la LCP o, en dado caso, representar un mecanismo de reforzamiento o amplificación que opera una vez que se rompe la simetría quiral en la síntesis de aminoácidos como consecuencia del efecto de esta luz quiral (ver el *Manuscrito* de la sección 6. 1. B., para los detalles de esta propuesta).

El mecanismo general puede verse representado en la Figura 4, donde se esquematiza que, al ser la quiralidad una propiedad geométrica en los objetos que la presentan, el acomodo en la red de carbonos de los nanotubos permite el acoplamiento espacial de las moléculas que puedan interactuar con ésta superficie. Si el nanotubo presenta un arreglo quiral en su entramado de átomos de carbono, la dinámica molecular que se desarrolle sobre éste va a tener dicha restricción asimétrica dependiendo de en qué sentido se da la quiralidad estructural del nanotubo de carbono. Teniendo este sesgo estructural que provoca un desequilibrio en la dinámica molecular, la síntesis de aminoácidos puede verse afectada ya sea durante algún mecanismo de síntesis parecido a la ruta de Strecker, o uno debido a la reacción química entre precursores ionizados. En ambas vías de síntesis, un inicial desajuste quiral debida a la LCP puede ser reforzada o protegido por la geometría en los nanotubos de carbono. Sobre la base de los resultados experimentales logrados por de Marcellus y colaboradores (2011), proponemos que la

asimetría inicialmente provocada por la LPC a favor de los L-aminoácidos puede ser reforzada por el sustrato quiral representado por los nanotubos de carbono, actuando de manera sinérgica para lograr los excesos enantioméricos medidos en los trabajos clásicos (Cronin y Pizzarello 1983; Pizzarello y Cronin 2000; Pizzarello *et al.* 2003).

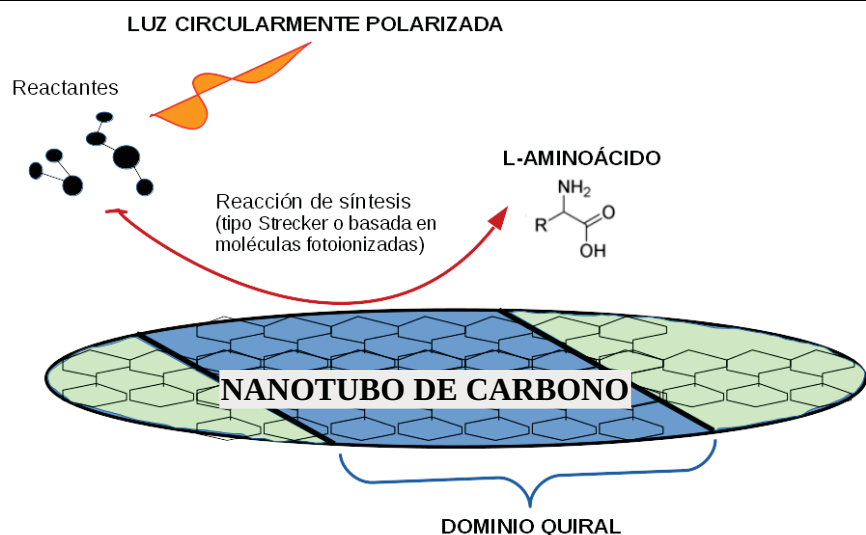


FIGURA 4. Representación esquemática del mecanismo combinado de LCP y nanotubos de carbono quirales, mediante el cual se propone que pueden generarse los excesos L-enantioméricos medidos en los aminoácidos meteoríticos.

Aunque las primeras mediciones que se hicieron del material orgánico soluble de las condritas carbonáceas tenían una alta probabilidad de error debido a contaminación terrestre, los trabajos de Cronin y Pizzarello de 1983 lograron demostrar que los aminoácidos detectados son de origen interestelar, pues presentan un enriquecimiento de deuterio (^2H) que no se encuentra en algún tipo de material terrestre, pero que coincide con el enriquecimiento del mismo isótopo del hidrógeno por parte del material orgánico insoluble de los meteoritos carbonáceos. Trabajos posteriores (Pizzarello *et al.*, 1994; Pizzarello *et al.*, 2004) lograron demostrar que los aminoácidos y el MOI en las condritas carbonáceas no sólo están enriquecidos con deuterio, sino también con los isótopos ^{13}C y ^{15}N , por lo que actualmente es aceptado que los aminoácidos meteoríticos son de origen interestelar. Otro debate inicial en estos estudios fue la detección de los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos de las condritas, pues tampoco había certeza para descartar la posibilidad de contaminación terrestre. El debate se fue resolviendo al detectar L-EE en aminoácidos que no están presentes en los sistemas biológicos, como la isovalina o la norvalina, además de que en ambos enantiómeros se repitieron los mismos resultados que evidencian el enriquecimiento ya sea por ^2H , ^{13}C o ^{15}N (Pizzarello y Huang,

2005; Pizzarello *et al.* 2006), lo que confirma que no sólo los aminoácidos, sino también sus L-EE son de origen interestelar.

La edad del meteorito Allende se ha calculado que es un poco mayor a los 4500 millones de años, por lo que su formación inició poco antes de que lo hiciera el Sistema Solar, cuyos condruos representan los primeros materiales que condensaron a partir del disco protoplanetario. Su caída sobre la superficie terrestre se registró aproximadamente a la 1:05 horas de la madrugada del 8 de febrero de 1969, en el pueblito de Allende, al sur del estado de Chihuahua. Se narra que a esa hora, algunos pobladores observaron una luz intensa que se acompañó por un fuerte estruendo en el cielo que rompió vidrios de ventanas en muchas casas. Cuando amaneció, la gente salió a averiguar qué había sucedido y poco a poco fueron encontrando rocas de color negro que estaban dispersas en un terreno más o menos plano lleno de matorrales espinosos (Sánchez-Rubio, 1992). Jaime Urrutia, del Instituto de Geofísica (UNAM) narra que cuando llegaron los investigadores a recolectar los fragmentos, pidieron ayuda a los habitantes pagándoles un dólar por cada fragmento, lo que provocó que la gente rompiera las rocas que encontraba para poder cobrar más hasta que los investigadores se dieron cuenta y empezaron a pagar más de un dólar por los fragmentos de mayor tamaño (Torres, 2016). Los diversos fragmentos fueron llevados a distintos laboratorios del mundo, pues ese año ya estaba todo preparado para analizar las rocas lunares que traerían los tripulantes de la misión Apolo 11, lanzada por la NASA y que conseguiría dicho objetivo el día 20 de julio.

Es importante decir que la propuesta teórica de este trabajo se hace como una primera interpretación de nuestras observaciones, pues las estructuras que se describen son los primeros resultados empleando sólo un ejemplar de un tipo de meteorito, faltando aún repetir estos hallazgos en otras muestras y en otras condritas carbonáceas. Debido a lo anterior, este planteamiento se hace como una primera generalización con el fin de ampliar el panorama teórico y experimental que contribuya a la comprensión de este fenómeno, pero que requiere de más trabajo experimental. Aunado a esto, el meteorito Allende pertenece a una clasificación que se caracteriza por tener poco contenido de materia orgánica. De hecho, en los primeros análisis que se hicieron se llegó a informar que no había aminoácidos en este meteorito (Cronnin y Moore, 1971), los cuales posteriormente fueron encontrados (Harada y Hare, 1980). Este problema también necesita resolverse con trabajos que se desprendan de esta tesis, por lo que aquí se está presentando la teoría suponiendo que se logrará un buen desarrollo en

la búsqueda de nanotubos de carbono en otras muestras del Allende y en otras condritas carbonáceas.

Otra de las posibles críticas a la hipótesis que aquí se presenta, además de la ya referida respecto de la generalización que se está haciendo a partir de este primer resultado, es que pareciera que se está *exportando* el problema de la ruptura espontánea de la simetría en los aminoácidos hacia los nanotubos de carbono y, por lo tanto, el problema no se resuelve realmente. Sin embargo, el trabajo teórico que aquí se presenta es un intento por caracterizar el tipo de componente molecular capaz de ser influenciado por un tipo particular de recurso de asimetría; por lo tanto, la emergencia de un sustrato quiral asimétrico (los nanotubos de carbono) provocado por el efecto magnetoquiral sobre el asteroide parental de las condritas carbonáceas (ver sección 6. 1. B.) es un escenario viable que debe de ser explorado para ampliar la explicación que se tiene del origen de los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos meteoríticos y establecer el escenario particular donde estos excesos pueden producirse. Como consecuencia, ésto permitirá dilucidar el posible vínculo que existió entre los procesos físicos y químicos interestelares con el origen de la vida en la Tierra. Por ahora, es lícito suponer que la asimetría en los meteoritos influyó de manera determinante en la química prebiótica para dar paso a los sistemas vivos, como lo han sugerido ya varios autores (por ejemplo, Shapiro 2000; Brack 2007; Pizzarello 2007; Ehrenfreund y Cami 2010; Meinert *et al.* 2016). El escenario que intenta delinear este posible vínculo y la manera en cómo la asimetría quiral posibilitó la emergencia de una dinámica biogénica terrestre es presentado en la segunda parte de esta investigación, la cual sucede a esta que finaliza.



6. 1. B.

MANUSCRITO

MULTIWALL AND BAMBOO-LIKE CARBON NANOTUBES FROM THE ALLENDE METEORITE: IMPLICATIONS FOR THE ORIGIN OF LIFE

Hugo I. Cruz-Rosas^{1,2}, Francisco Riquelme³, Patricia Santiago², Luis Rendón², Germinal Cocho², Thomas Buhse⁴ and Fernando Ortega-Gutiérrez⁵

¹ Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP. 04510, Cd. Mx., Mexico. e-mail: hcruz@fisica.unam.mx

² Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP. 04510, Cd. Mx., Mexico. e-mail: paty@fisica.unam.mx

³ Paleobiología, Escuela de Estudios Superiores del Jicarero, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Jicarero CP. 62909, Morelos, Mexico.

⁴ Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca CP. 62209, Morelos, Mexico.

⁵ Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP. 04510, Cd. Mx., Mexico.

Abstract. The ultrastructural organization of insoluble carbonaceous material from the Allende meteorite has been analyzed using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results revealed a number of multiwall and bamboo-like carbon nanotubes, as well as fullerenes-like nanospherules. These nanostructures were presumably formed in the interstellar medium (ISM) on the parent asteroid, at high and fluctuating temperature by a catalytic process of aggregation of carbon from vapor phase. Our aim for searching these carbon nanotubes is to advance in the comprehension of the well documented L-enantiomeric excess (L-EE) in amino acids of meteorites. We suggest that such nanotubes work as templates during processes of interstellar (IS) chemistry, triggering the handedness imbalance. This hypothesis could represent a synergistic mechanism to those based on the circularly polarized light (CPL), or even more, it could be the directly responsible mechanism for the L-EE in amino acids. We advance on the assumption that meteoritic chiral imbalance was a very important

component for the emergence of life. At in sight of the above, the IS processes and the origin of biochirality might be linked.

Key words: *Allende meteorite, carbon nanotubes, enantiomeric excess, biohomochirality.*

Introduction

Homochirality is a ubiquitous signature for living systems. This makes reference to the almost exclusive use of L-amino acids for protein synthesis and the unique use of D-ribose and D-deoxyribose for structuring the RNA and DNA (Kauffman 2011). Many authors have proposed that this homochiral condition is a fundamental requirement for existence of life (Meierhenrich 2008; Carroll 2009; Flügel 2011; Pavlov & Klabunovskii 2014) and a key process to understand its origin (Bonner 1991 and 1995; Wu *et al.* 2012; Cruz-Rosas *et al.* 2016). In this context, current biohomochirality is the result of the biological evolution, which was started from an initial but sufficient enantiomeric excess (EE) in prebiotic conditions. To avoid explanations based on completely chance-events, it has been hypothesized the existence of a source of chiral-asymmetry operating over the terrestrial chemistry causing a constant handedness-imbalance. Terrestrial sources have been dismissed due to they cannot provide a net chiral-asymmetry (Bonner *et al.* 1999). The above assumption has taken relevance due to the observed meteoritic asymmetry. In carbonaceous chondrites (CC), hitherto there are three molecular components that have been identified in asymmetric proportions: 1] the inorganic matrix has been measured by means of a birefringence index where it is observed a bias to the negative values (Arteaga *et al.* 2010); 2] in the water-insoluble organic material, a macromolecular like-kerogen component is favoring the R-enantiomer (Kawasaki *et al.* 2006); and 3] in the water-soluble organic material, the methylated α -amino acids are present in L-EEs ranging from 1.2% to up to 15% (Cronin & Pizzarello 1997; 1999; Pizzarello & Cronin 2000; Pizzarello *et al.* 2003; Meierhenrich 2008). The above shows that (natural) chiral-asymmetric systems are also found outside the Earth, and the L-EE in amino acids (AA) is not restricted for the biosphere.

Within this framework, the problem of the origin of biohomochirality has been approached from the problem of the (meteoritic) IS asymmetry. The hypothesis which asserts that a source of CPL of one handedness from a neutron star is the responsible for the symmetry breaking on meteorites is the most accepted explanation for the L-EE in AAs (Rubenstein *et al.* 1983; Bonner & Rubenstein 1987; Bonner 1991). Although this Bonner-Rubenstein (BR) hypothesis has experimental support (Bernstein *et al.* 2002; Muñoz Caro *et al.* 2002), there are some theoretical and practical facts that the hypothesis does not solve, such as the absence until now of a report of some UV-CPL resource (or its remnant) near to our Solar System, the circular dichroism problem (Vandenbussche *et al.* 2011), or the fact that the experiments using IS ice analogues have attained maxima EE values up to 1.34% (de Marcellus *et al.* 2011). In this sense, there is a report of EE up to 60% in antarctic CC (Pizzarello *et al.* 2012). The authors of this study argue for a pristine and previous-to-the-parent-body-processes origin, therefore, in our point of view, all the above justify to propose an alternative mechanism that, acting in synergistic manner to the BR hypothesis or even that it could be the direct responsible, be able to explain the meteoritic L-EE in AAs.

CCs are IS bodies with ages of ~4.6 Gyr ago (Sephton 2002; Connelly *et al.* 2012), so they are ancient systems which give information about the development of processes in our Solar System. They have a high content and diversity of organic molecules (Ehrenfreund & Charnley 2000; Pizzarello 2007; 2011; Ehrenfreund & Cami 2010). Complex organics have been reported and its IS origin is accepted (Sephton 2002 & 2005; Pizzarello *et al.* 2006). This carbonaceous meteorites are the result of multiple and complex processes: the formation of calcium-aluminum-rich inclusions and the chondrules was carried out in separated environments at times of the protosolar nebula (Connelly *et al.* 2012), meanwhile the whole parent bodies were accreted from remnant material from the planetesimals under forming process in the protoplanetary disk (Maurette 2006). After its formation, post accretional processes have occurred in its parent body, such as aqueous and thermal alteration. The insoluble organic material (IOM) is a kerogenic and heterogeneous mixture, where several allotropes of carbon are found such as fullerenes, nanodiamonds, graphite, glassy carbon and onion-like nanostructures who indicate multiple locations and processes that have operated to form them (Le Guillou *et al.* 2012).

The Allende meteorite is a CV3 chondrite with low degree of recrystallization and metamorphism (Sánchez-Rubio 1992), showing poorly graphitized carbon (Harris & Vis 2003). The meteorite fell in 1969 near to the Pueblito de Allende, Chihuahua, Mexico (Lozano-Santa Cruz 1992). Thermal processing and metasomatism on CV3 parent bodies has been estimated over the 500°C (Huss *et al.* 2003). Prolonged thermal metamorphism on Allende parent body is suggested by Krot *et al.* (2007) and Amelin & Krot (2007). Furthermore, in Raman spectroscopy analysis, the carbonaceous material in Allende shows a high degree of structural organization, possibly caused by heating events of long-term over millions of years on the parent body (Le Guillou *et al.* 2012). Several carbon nanostructures are present in Allende chondrite (Smith & Buseck 1981) and other CCs (Garvie & Buseck 2004). In this sense, the presence of fullerenes is well documented (Becker *et al.* 1999; Becker *et al.* 2000; Ehrenfreund & Foing, 2010). Because of this, our searching was motivated: although many authors have pointed out to the possibility of the presence of carbon nanotubes (CNTs), nowadays there is only one observation of nanotubes made in Tagish Lake meteorite (Garvie & Buseck 2004). The synthesis of CNTs from opened fullerenes (Rümmeli *et al.* 2011) allow us to consider the Allende meteorite as a very suitable system to find CNTs.

Taking as evidence our current findings of bamboo-like and multiwall carbon nanotubes (MWNT), in the present paper we propose an alternative hypothesis whereby some meteoritic-chiral surface (possibly composed by CNTs) can bias the IS chemistry to the L-EE for the case of the AAs. In this sense, we present the first observation of CNTs in Allende meteorite. The implications for the origin of life are also discussed.

Materials and methods

We used samples from Allende meteorite provided by the Colección Nacional de Meteoritas at Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). A large piece of the meteorite sample was broken with a diamond knife and a small spatula was used to perforate the piece in order to avoid any superficial and external contamination. An agate mortar and pestle exclusively acquired to this method, were used to do a gentle disaggregation of the chondrite sample. A small quantity of

powder was dispersed in high-purity ethanol and put onto a lacey carbon grid for HRTEM observation. The grid was observed previously to be used, in order to rule out previous contamination.

HRTEM images were acquired with a JOEL JEM-2200FS field emission transmission electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage, placed in the Instituto Mexicano del Petróleo. The images were acquired by manually shifting the field on the edges of the sample. The Fourier analysis was made with the software provided by the microscope's company (JOEL).

Results

The HRTEM observations indicate that meteoric sample is essentially composed by amorphous carbon, polyhedral graphite structures, poorly graphite carbon zones, and fullerene-like structures with diameters between 2-10 nm of size capped by layers of poorly graphite carbon zones, which were already reported (Brearley 1999; Harris *et al.* 2000; Harris & Vis 2003). **Figure 1** shows a general view of the observed field, wherein the fullerene-like structures and large nanotubes can be seen. We focus our attention on the nanotubes because we will argue that they may be implicated to causing the L-EE in AAs. Furthermore, in order to generate a model for the origin of meteoritic nanotubes, we also put attention on the nanospheres. Fullerene-like nanospheres has an onion structure with diameter no greater than 10 nm and no more than 10 graphite walls. No particle inside the nanospheres is observed. Additionally, MWNTs are also present in this regions. Both fullerene-like nanospheres and nanotubes show a lattice distance of 0.36 nm in average for the layers spacing, which fits with the interplanar distance for disordered graphite (Hashimoto *et al.* 2005).

MWNTs are present in the amorphous and polyhedral carbon zone. **Figure 2** shows this CNTs. In a closer view (Figure 2 D, E, F) it is possible to observe 14 to 16 highly defective graphite walls, showing a dangling bond at the surface area of the nanotube. The corresponding fast Fourier transform (FFT) shows the hollow structure of the nanotube and its corresponding (002) carbon reflection. The root of the MWNTs is

embedded in the polyhedral carbon and is not opened. The highly defective graphene sidewalls found in these tubes suggest that the surface is already modified to attach other molecules or that already a small organic or inorganic molecule is attached (Wipasnick *et al.* 2010). This highly disordered lattice suggest the existence of chiral domains (axial chirality): the roll-up vector $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ describes the structural properties in a graphene sheet, where n and m are integers and \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are the basal vectors of the graphene lattice (Odom *et al.* 1998; Meyer *et al.* 2003). When $n = m$, the achiral armchair CNTs arise, when $m = 0$, the achiral zig-zag CNTs are formed; but when $n \neq m \neq 0$, the result is the formation of chiral CNTs (Dresselhaus *et al.* 1995). The disordered lattice allow us to assume that our observed MWNTs do not have a unique structural property, but it is possible that chiral domains are present. The above does not imply that all the nanotube is chiral, but only in some regions (the putative chiral domains).

Figure 3 shows an unusual kind of CNTs. Here it can be observed a bamboo-like MWNTs with 50-60 nm length and 16-20 nm width found in the chondrite sample. The bamboo-like MWNTs are with 6 to 8 concentric walls, where the tube appears to be capped with amorphous carbon (Figure 3 B). Bamboo-like MWNTs are immersed in a polyhedral graphite zone. They consist of hollow compartments with closed tips and without any encapsulated (catalytic) particle, so we propose a growth model from opened fullerenes (see below). This kind of large and thick nanotubes suggest an environment for its formation with high and fluctuating temperatures (Andrews *et al.* 2002; Alekseev 2006). Likewise, the presence of chiral domains on the external wall is hypothesized.

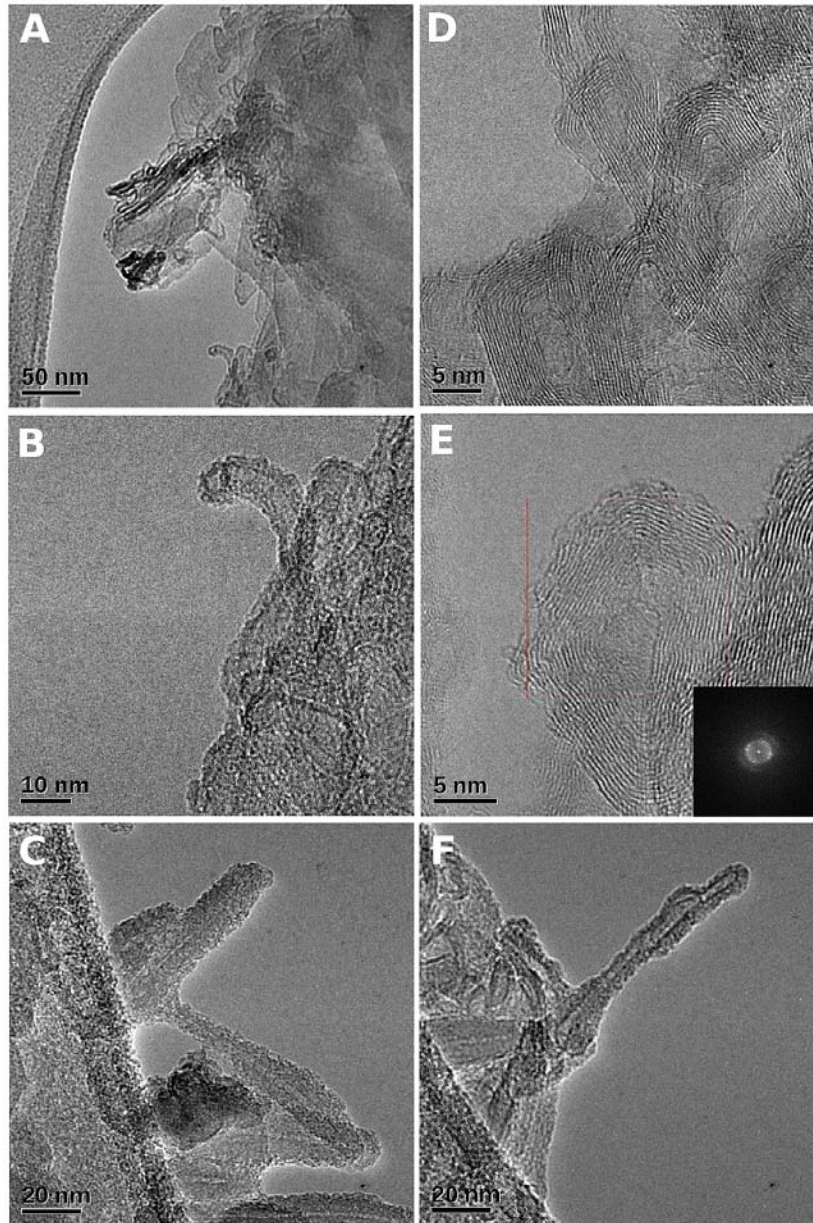


Fig. 1. (A) Observed field, (D, E) fullerene-like nanospheres and (B, C, F) carbon nanotubes. The amorphous and polyhedral carbon is the species most abundant in the sample. The large CNTs have diverse deformations such as curvatures (B), bifurcations (C) and disordered elongations (F). Fullerene-like nanospheres and nanotubes are sharing the same regions. There is no visible single nanoparticles in this field.

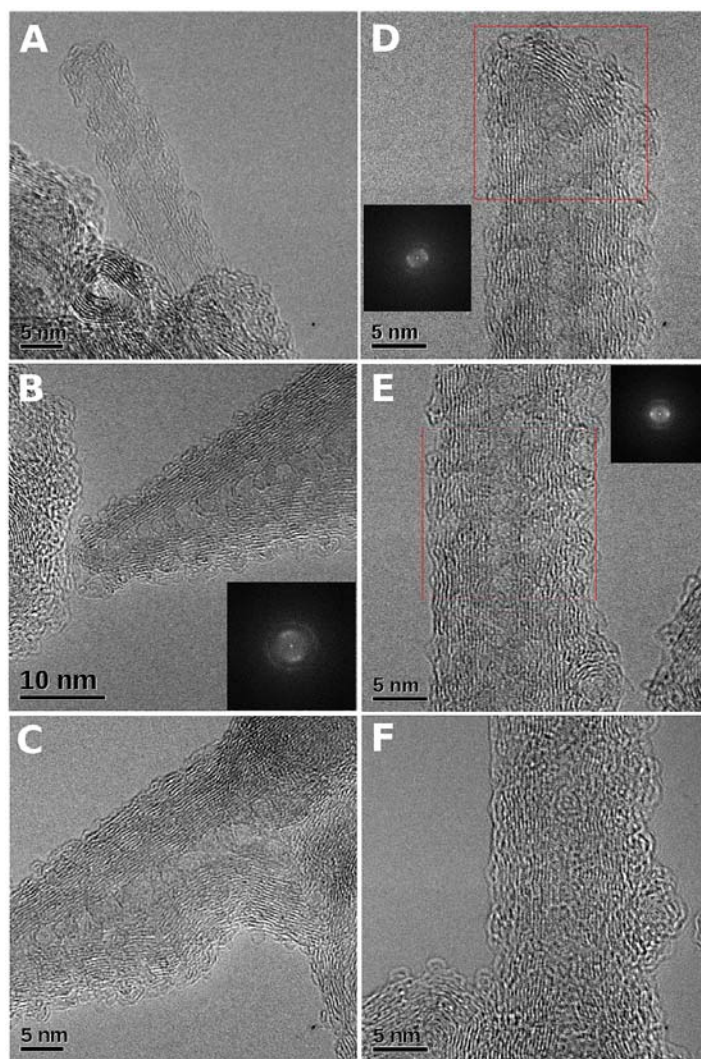


Fig. 2. Multiwall carbon nanotubes. (A) MWNT and fullerene-like onion are present in the same region. (B, C) A conical nanotube is observed. (D, E, F) Apical, middle and basal sections of the same MWNT. Note that the tube's root is completely embedded in the amorphous carbon and it is seen that there is a continuity between the tube and amorphous carbon (C and F).

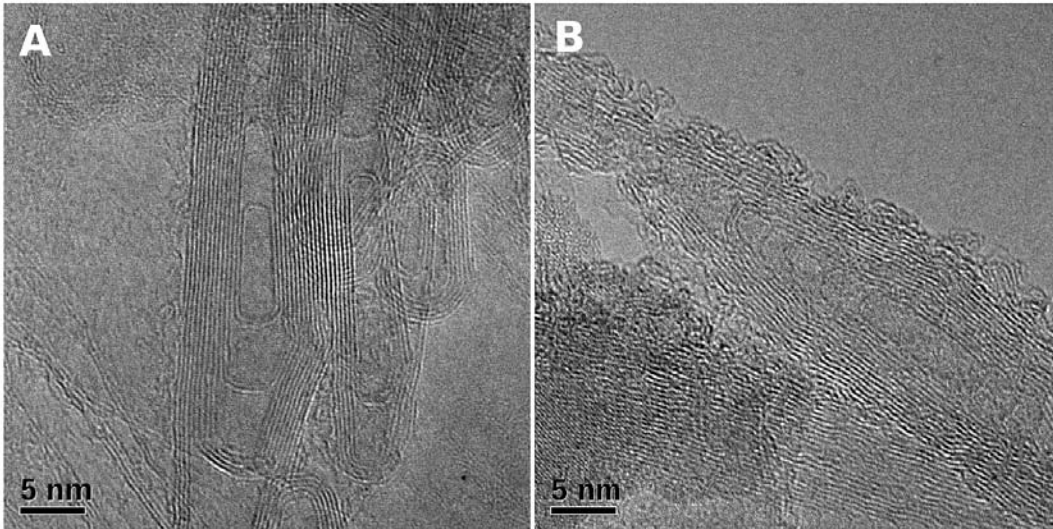


Fig. 3. Bamboo-like MWNTs. The internal concentric organization is observed and it is visible the absence of any trapped single-particle inside.

Discussion

The currently observed fullerene-like onions are in agreement with previous reports (Becker *et al.* 1999; Becker *et al.* 2000; Harris *et al.* 2000; Le Guillou 2012). The CNTs are the second report for CCs (Garvie & Buseck 2004) and the first one for Allende chondrite. The CNTs in Tagish Lake meteorite reported by Garvie and Buseck are similar to the here reported ones in the sense that there is no observed particle inside the tubes and its root is embedded in the polyhedral carbon and it is not opened. However, our results reveal new data: the multiwall structure and the uncommon bamboo-like MWNTs.

The multiwall structure for both the fullerene-like nanospheres and CNTs is evidence for a common process whereby the first 3D formed surface of graphite is coated by the later ones. The absence of any trapped particle suggest a process for its formation without catalytic particle (Rümmeli *et al.* 2011). In this model, the formation of fullerenes from humps on the graphite sheets is attained and, through thermal processes (pyrolysis), they are opened to work as nucleation structures, giving rise to CNTs. Another possibility is the scenario proposed by Le Guillou and coworkers (2012), where

the graphitization of nanodiamonds during thermal events, gives rise to onion-like spherules at temperatures below to 300 °C during millions of years. Assuming this formation of fullerene-like nanospheres and thermal scenarios, the origin of MWNTs from opened fullerenes suggest a high temperature and rich in carbon environment. Harris and coworkers (2000) state that macromolecular carbon from Allende meteorite has experienced temperatures between 2000 – 2200 °C to form their observed multiwall carbon nanospheres. The above temperatures are consistent with Le Guillou scenario. Another possible way is the formation of MWNTs due to the heating of graphite by collision of meteorites with the crust Earth (Ohara *et al* 2010). The formation of septum in bamboo-like MWNTs is obtained by deformation of the lattice, either by means of thermal fluctuations (Louchev 2002) or by incorporation of other atoms (e.g. N, O, H) to the carbon sheet (Sumpter *et al.* 2007). In this sense, there is evidence that Allende parent body experienced fluctuating thermal metamorphism on large time scales (Krot *et al.* 2007; Amelin & Krot 2007; Le Guillou *et al.* 2012), as a result, it is possible that MWNTs were formed at ISM rather than by sudden heating due to collision. Consequently, we propose that the MWNTs arise from opened fullerenes by heat treatment on the chondrites parent bodies. The septum formation is explained by the evidence of fluctuating temperature or by incorporation of another atoms to the carbon lattice, as is evidenced by its highly disordered surfaces (Wepasnick 2010).

The disorganized surface of our observed MWNTs makes difficult to assume a unique structural property for the carbonaceous lattice, thus it is possible that the roll-up vector C_h can describe chiral arrangements at local level on the MWNTs. The above is consistent with the common and well documented emergence of (axial) chirality from achiral surfaces (González-Campo & Amabilino, 2013). Structural properties in some wall of a MWNT are independent at each layer so, either the chirality or the achirality in a particular sheet, does not determine the chirality (or achirality) in the remaining walls (Koziol *et al.* 2005). In this sense, the emergence of chiral domains in a MWNT is a plausible assumption. Furthermore, the emergence of this putative local chirality was under control of the IS conditions, as a consequence, if the surrounding was symmetric or achiral then the racemic whole structure is expected in the MWNTs. Nevertheless, it is known that forces traditionally considered as *pseudochiral* sources (Barron, 1985)

can provoke *true* chirality and enantioselectivity on molecular assemblages, such as unidirectional vortex (Ribó *et al* 2001) or magnetic fields (Micali *et al.* 2012).

Magneto-chiral effect is relevant in this context due to it has been observed that magnetic fields in combination with arbitrarily polarized light (or even with unpolarized light) can cause enantioselectivity on chiral macromolecules (Thiemann & Jarzak 1981; Wagniere & Meier 1983; Rikken & Raupach 1997, 2000; Kitagawa *et al.* 2011; Bordacs *et al.* 2012). This experimental results show that photosensitive systems under influence of magnetic fields, can experience the spatial orientation of molecules which are going to the aggregation processes, leading to chiral-asymmetry. Khasanov and Gladyshev proposed in 1980 that the chiral asymmetry in the biosphere had its origin at extraterrestrial scenarios by direct influence of magnetic fields. In this sense, Barron (2000) asserts that scenarios whereby the complex organics are formed by magneto-chiral photochemistry are very possible explanations for the origin of the biohomochirality, considering that combinations of magnetic fields and light are more common in the cosmos than the CPL resources. Allende and some other CCs have a record of unidirectional magnetization which is explained by the (ancient) existence of a core dynamo in the parent body of chondrites, generating a magnetic field which lasted more than 10 Ma. (Elkins-Tanton *et al.* 2011). In this context, it is plausible that the formation of MWNTs by some aggregation process was under asymmetric (magneto-chiral) influence on the parent asteroid.

Harris and Vis (2003) propose that the formation of multiwall fullerenes from Allende chondrite was by deposition of carbon atoms onto surfaces from vapor phase at temperatures below to 2000 °C. Pizzarello and coworkers (2006) assert that catalytic gas-solid reactions could be possible in the nebula over the surfaces of planetesimals. Consequently, it is feasible the scenario for the formation of MWNTs by a catalytic process of aggregation of carbon from vapor phase (nucleation onto opened fullerenes), under magneto-chiral influence on the parent asteroid of the Allende chondrite. Accordingly, it is permissible to assume the formation of a preferred handedness in the lattice of the MWNTs. Within this hypothesis, the putative chiral domains are not symmetric, so the MWNTs represent an intrinsic source of asymmetry for native meteoritic chemistry.

The asymmetric influence by chiral CNTs on the synthesis of chiral molecules in the autocatalytic Soai reaction has been attained by Rance and coworkers (2013) and later by Hitosugi and coworkers (2014). Here, the intrinsic helicity of the tubes can bias the reaction in favor to one enantiomer. Similarly, by means of a quantum mechanical model has been shown that an external magnetic field can provide of anisotropic behavior to chiral CNTs during the (electric) charge transport through the tube (Krstić *et al.* 2002; 2004) or during absorption of chiral light (Wagniere and Rikken 2009). The above results allow us to assert that chiral CNTs represent an asymmetric source able to drive physicochemical dynamics in favor to one sense of handedness. In this regard, it is relevant the model of molecular dynamic made by Az'hari and Ghayeb (2014), whereby they show that CNTs can absorb the 20 standard AAs. However, in this model no enantioselective effect was evaluated (only the L-AAs were considered). We can say that CNTs not only can bias the chemical reactions of chiral molecules, but also they can interact with the molecular products of this reactions.

Hence, in the scope of all these results we propose the following hypothesis to contribute to the explanation for the origin of the L-EE in meteoritic AAs: *The chiral domains in the MWNTs are not in symmetrical proportions. This represent a source of inner chiral-imbalance on the parent body of CCs. This asymmetrical lattice of the MWNTs constitute a chiral surface capable to bias the IS chemistry of AAs in favor to the L-enantiomer. The cases in which the MWNTs might work are i) to biasing the synthesis of the AAs towards the L-enantiomer, or ii) through the enantioselective absorption of L-AAs.* There are two scenarios where the hypothesis could work: in a synergistic manner with the CPL or, in the otherwise, it could be the directly responsible mechanism for the spontaneous symmetry breaking. In the first scenario of synergistic association with CPL, preferential photochemical synthesis of L-AAs could be amplified by the MWNTs. In the case of preferential photodestruction of the D-AAs, the MWNTs could protect the L-AAs by enantioselective absorption resulting in reinforcement of the effect. In the second scenario where the MWNTs are the directly responsible, both cases (synthesis or absorption) are similar but CPL takes part in the process only with very low capacity of incidence.

The here presented hypothesis is not only the *transference* of the problem from AAs to MWNTs, but it is an attempt for characterize the most plausible meteoritic component interacting with a particular kind of asymmetric source to generate a consistent scenario, which can be experimentally tested. In this sense, Arteaga and coworkers (2010) have proposed that meteoritic mineral surfaces might have had a relevant role in the origin of the observed L-EEs in AAs. We advance on a similar idea, but considering our findings of the WMNTs. Of course, this is a speculative proposition, but opens new possibilities to reach experimental results. Finally, it seems quite feasible that the chiral asymmetry in CCs prepared the prebiotic chemistry on Earth for emergence of biogenic systems organized on the base of a high chiral-order. A theoretical scenario for the latter has been proposed in Cruz-Rosas *et al.* (2016).

Conclusions

We have presented the observations of fullerene-like nanospheres and the first observations of CNTs in Allende meteorite sample. The multiwall and bamboo-like organization of these nanostructures has been described here. A model has been presented to explain the origin of the nanostructures at IS scenario on the parent body. We propose that MWNTs were originated by gas-solid nucleation process from opened fullerenes. The highly disordered lattice suggest the existence of chiral domains in the MWNTs. Our model for its formation consider the magnetochiral effect during nucleation of carbon atoms, as a consequence, a chiral imbalance is expected. In this hypothetical scenario, the MWNTs represent an inner asymmetric source on meteorites, influencing the IS synthesis of AAs and causing its L-EEs. The effect could be amplified by association among this asymmetric surface and CPL.

With the here presented hypothesis we advance in the effort to characterize the specific molecular components susceptible to a particular chiral influence. This allows to explain the spontaneous symmetry breaking at IS scenarios and, as a result, to understand the prebiotic steps for the emergence of life. The possible link between IS chemistry and the emergence of biogenic systems makes feasible the assumption that life is a phenomenon common in the Universe.

Acknowledgments

H. I. Cruz-Rosas wishes to thank the academic support from the Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) and financial support (number 233810) from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, Mexico). The authors acknowledge financial support by the Mexican-French bilateral research grant CONACYT (188689) - ANR (12-IS07-0006).

References

Alekseev, N. I. (2006). On the morphology of carbon nanotubes growing from catalyst particles: Formulation of the model. *Physics of the Solid State*, 48(8), 1605-1615.

Amelin, Y., & Krot, A. (2007). Pb isotopic age of the Allende chondrules. *Meteoritics and Planetary Science*, 42, 1321-1335.

Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., & Rantell, T. (2002). Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), 1008-1017.

Arteaga, O., Canillas, A., Crusats, J., El-Hachemi, Z., Jellison Jr, G. E., Llorca, J., & Ribó, J. M. (2010). Chiral biases in solids by effect of shear gradients: A speculation on the deterministic origin of biological homochirality. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 40(1), 27-40.

Az'hari, S., & Ghayeb, Y. (2014). Effect of chirality, length and diameter of carbon nanotubes on the adsorption of 20 amino acids: a molecular dynamics simulation study. *Molecular Simulation*, 40(5), 392-398.

Barron, L. D. (1986). True and false chirality and absolute asymmetric synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 108(18), 5539-5542.

Barron, L. D. (2000). Chemistry: Chirality, magnetism and light. *Nature*, 405(6789), 895-896.

Becker, L., Bunch, T. E., & Allamandola, L. J. (1999). Higher fullerenes in the Allende meteorite. *Nature*, 400(6741), 227-228.

Becker, L., Poreda, R. J., & Bunch, T. E. (2000). Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(7), 2979-2983.

Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W., & Allamandola, L. J. (2002). Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879), 401-403.

Bonner, W. A. (1991). The origin and amplification of biomolecular chirality. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21(2), 59-111.

Bonner, W. A. (1995). Chirality and life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 25(1-3), 175-190.

Bonner, W. A., & Rubenstein, E. (1987). Supernovae, neutron stars and biomolecular chirality. *Biosystems*, 20(1), 99-111.

Bonner, W. A., Greenberg, J. M., & Rubenstein, E. (1999). The extraterrestrial origin of the homochirality of biomolecules—rebuttal to a critique. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 29(2), 215-219.

Bordacs, S., Kezsmarki, I., Szaller, D., Demko, L., Kida, N., Murakawa, H., ... & Miyahara, S. (2012). Chirality of matter shows up via spin excitations. *Nature Physics*, 8(10), 734-738.

Brearley, A. J. (1999). Origin of graphitic carbon and pentlandite in matrix olivines in the Allende meteorite. *Science*, 285(5432), 1380-1382.

Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B., Segovia, A. A., Rosenbauer, H., ... & Greenberg, J. M. (2002). Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879), 403-406.

Carroll, J. D. (2009). A new definition of life. *Chirality*, 21(3), 354-358.

Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, Å., Wielandt, D., & Ivanova, M. A. (2012). The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*, 338(6107), 651-655.

Cronin, J. R., & Pizzarello, S. (1997). Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science*, 275(5302), 951-955.

Cronin, J. R., & Pizzarello, S. (1999). Amino acid enantiomer excesses in meteorites: origin and significance. *Advances in Space Research*, 23(2), 293-299.

Cruz-Rosas, H. I., Riquelme, F., Maldonado, M., & Cocho, G. (2016). Critical role of spatial information from chiral-asymmetric peptides in the earliest occurrence of life. *International Journal of Astrobiology*, 1-12. doi:10.1017/S147355041500049X

De Marcellus, P., Meinert, C., Nuevo, M., Filippi, J. J., Danger, G., Deboffe, D., Nahon, L., d'Hendecourt L. L. S. & Meierhenrich, U. J. (2011). Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light. *The Astrophysical Journal Letters*, 727(2), L27.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883-891.

Ehrenfreund, P., & Cami, J. (2010). Cosmic carbon chemistry: from the interstellar medium to the early Earth. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2(12), a002097.

Ehrenfreund, P., & Charnley, S. B. (2000). Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38(1), 427-483.

Ehrenfreund, P., & Foing, B. H. (2010). Fullerenes and cosmic carbon. *Science*, 329(5996), 1159-1160.

Elkins-Tanton, L. T., Weiss, B. P., & Zuber, M. T. (2011). Chondrites as samples of differentiated planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(1), 1-10.

Flügel, R. M. (2011). *Chirality and Life: A Short Introduction to the early phases of chemical evolution*. Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-642-16976-2

Garvie, L. A., & Buseck, P. R. (2004). Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3), 431-439.

González-Campo, A., & Amabilino, D. B. (2013). Biomolecules at interfaces: chiral, naturally. In *Biochirality* (pp. 109-156). Pedro Cintas (ed.) Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-37625-2 (Print) 978-3-642-37626-9 (Online).

Harris, P. J. F., Vis, R. D., & Heymann, D. (2000). Fullerene-like carbon nanostructures in the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(3), 355-359.

Harris, J. F., & Vis, R. D. (2003, August). High-resolution transmission electron microscopy of carbon and nanocrystals in the Allende meteorite. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 459, No. 2036, pp. 2069-2076). The Royal Society.

Hashimoto, A., Suenaga, K., Urita, K., Shimada, T., Sugai, T., Bandow, S., Shinohara, H. & Iijima, S. (2005). Atomic correlation between adjacent graphene layers in double-wall carbon nanotubes. *Physical review letters*, 94(4), 045504.

Hitosugi, S., Matsumoto, A., Kaimori, Y., Iizuka, R., Soai, K., & Isobe, H. (2014). Asymmetric autocatalysis initiated by finite single-wall carbon nanotube molecules with helical chirality. *Organic letters*, 16(3), 645-647.

Huss, G. R., Meshik, A. P., Smith, J. B., & Hohenberg, C. M. (2003). Presolar diamond, silicon carbide, and graphite in carbonaceous chondrites: Implications for thermal processing in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(24), 4823-4848.

- Kauffman, S. (2011). Approaches to the origin of life on Earth. *Life* 1(1), 34–48.
- Kawasaki, T., Hatase, K., Fujii, Y., Jo, K., Soai, K., & Pizzarello, S. (2006). The distribution of chiral asymmetry in meteorites: An investigation using asymmetric autocatalytic chiral sensors. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(21), 5395-5402.
- Khasanov, M. M., & Gladyshev, G. P. (1980). Optical activity and evolution. *Origins of life*, 10(3), 247-254.
- Kitagawa, Y., Segawa, H., & Ishii, K. (2011). Magneto-Chiral Dichroism of Organic Compounds. *Angewandte Chemie*, 123(39), 9299-9302.
- Koziol, K., Shaffer, M., & Windle, A. (2005). Three-dimensional internal order in multiwalled carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. *Advanced materials*, 17(6), 760-763.
- Krot, A. N., Yurimoto, H., Hutcheon, I. D., Libourel, G., Chaussidon, M., Tissandier, L., Petaev, M. -i., MacPherson, G. J., Paque-Heather, J. & Wark, D. (2007). Type C Ca, Al-rich inclusions from Allende: Evidence for multistage formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4342-4364.
- Krstić, V., Roth, S., Burghard, M., Kern, K., & Rikken, G. L. J. A. (2002). Magneto-chiral anisotropy in charge transport through single-walled carbon nanotubes. *The Journal of chemical physics*, 117(24), 11315-11319.
- Krstić, V., Wagniere, G., & Rikken, G. L. J. A. (2004). Magneto-dynamics of chiral carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 390(1), 25-28.
- Le Guillou, C., Rouzaud, J. N., Bonal, L., Quirico, E., Derenne, S., & Remusat, L. (2012). High resolution TEM of chondritic carbonaceous matter: metamorphic evolution and heterogeneity. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(3), 345-362.
- Louchev, O. A. (2002). Formation Mechanism of Pentagonal Defects and Bamboo-Like Structures in Carbon Nanotube Growth Mediated by Surface Diffusion. *Physica status solidi (a)*, 193(3), 585-596.

Lozano-Santa Cruz, R. (1992). La clasificación de los meteoritos. *Boletín de Mineralogía*, 5(1): 56-64.

Maurette, M. (2006). Classification of Meteorites and Micrometeorites. In *Micrometeorites and the Mysteries of Our Origins*, ed. Maurette M., pp. 54-71. Springer Berlin Heidelberg.

Meierhenrich, U. (2008). *Amino acids and the asymmetry of life: caught in the act of formation*. Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-540-76885-2.

Meyer, R. R., Friedrichs, S., Kirkland, A. I., Sloan, J., Hutchison, J. L., & Green, M. L. H. (2003). A composite method for the determination of the chirality of single walled carbon nanotubes. *Journal of microscopy*, 212(2), 152-157.

Micali, N., Engelkamp, H., Van Rhee, P. G., Christianen, P. C. M., Scolaro, L. M., & Maan, J. C. (2012). Selection of supramolecular chirality by application of rotational and magnetic forces. *Nature chemistry*, 4(3), 201-207.

Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B., Segovia, A. A., Rosenbauer, H., W. H.-P. Thiemann, A. Brack & Greenberg, J. M. (2002). Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879), 403-406.

Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P., Ouyang, M., & Lieber, C. M. (1998). Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of single wall carbon nanotubes. *Journal of materials research*, 13(09), 2380-2388.

Ohara, S., Tan, Z., Noma, J., Hanaichi, T., Sato, K., & Abe, H. (2010). Collision synthesis of unique carbon nanomaterials inspired by the Allende meteorite. *Solid State Communications*, 150(3), 198-200.

Pavlov, V. A., & Klabunovskii, E. I. (2014). Homochirality origin in nature: possible versions. *Current Organic Chemistry*, 18(1), 93-114.

Pizzarello, S. (2006). The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective. *Accounts of Chemical Research*, 39(4), 231-237.

Pizzarello, S. (2007). The chemistry that preceded life's origin: A study guide from meteorites. *Chemistry & biodiversity*, 4(4), 680-693.

Pizzarello, S. (2011). Prebiotic chemical evolution: a meteoritic perspective. *Rendiconti Lincei*, 22(2), 153-163.

Pizzarello, S., & Cronin, J. R. (2000). Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 329-338.

Pizzarello, S., Cooper, G. W., & Flynn, G. J. (2006). The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites and the early solar system II*, 1, 625-651.

Pizzarello, S., Schrader, D. L., Monroe, A. A., & Lauretta, D. S. (2012). Large enantiomeric excesses in primitive meteorites and the diverse effects of water in cosmochemical evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(30), 11949-11954.

Pizzarello, S., Zolensky, M., & Turk, K. A. (2003). Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: chiral distribution and mineral association. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8), 1589-1595.

Rance, G. A., Miners, S. A., Chamberlain, T. W., & Khlobystov, A. N. (2013). The effect of carbon nanotubes on chiral chemical reactions. *Chemical Physics Letters*, 557, 10-14.

Ribó, J. M., Crusats, J., Sagués, F., Claret, J., & Rubires, R. (2001). Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions. *Science*, 292(5524), 2063-2066.

Rikken, G. L. J. A., & Raupach, E. (1997). Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature*, 390(6659), 493-494.

Rikken, G. L. J. A., & Raupach, E. (2000). Enantioselective magneto-chiral photochemistry. *Nature*, 405(6789), 932-935.

Rubenstein, E., Bonner, W. A., Noyes, H. P., & Brown, G. S. (1983). Supernovae and life. *Nature*, 306, 118.

Rümmeli, M. H., Bachmatiuk, A., Börrnert, F., Schäffel, F., Ibrahim, I., Cendrowski, K., Simha-Martynkova, G., Plachá, D., Borowiak-Palen, E., Cuniberti, G. & Büchner, B. (2011). Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles. *Nanoscale research letters*, 6(1), 1.

Sánchez-Rubio, G. (1992). Allende, una piedra extraordinaria. *Boletín de Mineralogía*, 5(1): 38-43.

Sephton, M. A. (2002). Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural product reports*, 19(3), 292-311.

Sephton, M. A. (2005). Organic matter in carbonaceous meteorites: past, present and future research. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 363(1837), 2729-2742.

Smith, P. P., & Buseck, P. R. (1981). Graphitic carbon in the Allende meteorite: a microstructural study. *Science*, 212(4492), 322-324.

Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-Herrera, J. M., Cruz-Silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., Smith, D. J. & Terrones, M. (2007). Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation. *ACS nano*, 1(4), 369-375.

Thiemann, W., & Jarzak, U. (1981). A new idea and experiment related to the possible interaction between magnetic field and stereoselectivity. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 11(1), 85-92.

Vandenbussche, S., Reisse, J., Bartik, K., & Liévin, J. (2011). The search for a deterministic origin for the presence of nonracemic amino-acids in meteorites: A computational approach. *Chirality*, 23(5), 367.

Wagniere, G., & Meier, A. (1983). Difference in the absorption coefficient of enantiomers for arbitrarily polarized light in a magnetic field: a possible source of chirality in molecular evolution. *Experientia*, 39(10), 1090-1091.

Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Bitter, J. L., & Fairbrother, D. H. (2010). Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396(3), 1003-1014.

Wu, M., Walker, S. I., & Higgs, P. G. (2012). Autocatalytic replication and homochirality in biopolymers: is homochirality a requirement of life or a result of it?. *Astrobiology*, 12(9), 818-829.

6. 2. A. Segunda Parte

Como se ha mencionado en la sección del *Planteamiento del problema*, varios autores han sugerido que la asimetría quiral en los meteoritos pudo desviar la química terrestre prebiótica para permitir una dinámica que condujo al origen de la vida. Particularmente, los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos meteoríticos han sido considerados para estas hipótesis, sugiriendo que, en general, moléculas quirales presentes en proporciones no racémicas en los meteoritos pudieron provocar el ensamble espontáneo de polímeros con elevada pureza enantiomérica. Sin embargo, y pese a las hipótesis que plantean los diferentes escenarios para el origen de la quiralidad biológica, no se tenía, al menos de manera explícita, un escenario general que explicara de qué modo esta asimetría en los polímeros prebióticos pudo desembocar en la emergencia de un sistema biogénico. Lo que puede verse en dichas hipótesis es el planteamiento de las diversas propuestas que consideran que la polimerización entre enantiómeros de la misma quiralidad se da con una mayor velocidad que con respecto a una polimerización heteroquiral, lo que sugiere una *ventaja* que conduciría a una mayor abundancia de polímeros enantiopuros, los cuales serían *seleccionados*. Sin embargo, restringir la condición homoquiral de los sistemas vivos actuales solamente a la velocidad de polimerización es una aproximación inicial, pues hay investigadores que proponen que esta homoquiralidad se encuentra relacionada con una propiedad de mayor relevancia para la vida, como lo argumenta James D. Carroll en su trabajo ya citado de 2009, donde relaciona la homoquiralidad en un polímero con el flujo de información en el sistema mediante interacciones supramoleculares. No obstante, la idea de Carroll aún tiene implícita la noción de un tipo de información encriptada: aquella codificada por el orden (la secuencia) de los monómeros en el polímero. Empero, la homoquiralidad no aporta elementos para justificar la emergencia espontánea del orden en dichas secuencias, que pueda tener algún *significado* para el sistema (que pueda contener información). Más aún, la emergencia espontánea de este tipo de información codificada en las secuencias de los polímeros es tan poco probable, que algunos autores sugieren que es imposible a menos de que exista un factor externo al sistema que pueda generar estas secuencias que contengan algún *significado* (Abel y Trevors, 2005; Abel, 2009).

La relevancia de esta *segunda parte* de la tesis radica precisamente en que se está proponiendo un escenario teórico que caracteriza el tipo de *información espacial* como un tipo de información explícita (Radu 2004) contenida en el acomodo geométrico de las moléculas, donde la homoquiralidad juega un

papel determinante al *facilitar* el reconocimiento de dicho arreglo durante las interacciones supramoleculares en un sistema prebiótico. De este modo, la secuencia en un polímero ya no es el criterio principal, al menos en un inicio, para la emergencia de una dinámica biogénica basada en el flujo de información espacial. Los detalles de esta hipótesis se encuentran en el *Artículo* de la sección 6. 2. B., de esta tesis, así como las nociones de información espacial y los argumentos que justifican esta hipótesis presentada para el origen de la vida. Dicho documento es el artículo que ha sido publicado en la revista *International Journal of Astrobiology*, en enero del año 2016. Aquí, se parte del supuesto de que la asimetría quiral en los meteoritos carbonáceos pudo influir de manera relevante para la emergencia de una dinámica biogénica. Pueden ser resaltados dos componentes de ésta hipótesis: El primero es el que ya se ha mencionado y radica en considerar el reconocimiento espacial entre moléculas (interacciones supramoleculares) como un sistema de información, a diferencia de la tradicionalmente considerada *información codificada en secuencias de polímeros* que, para el caso de los sistemas vivos, está presente en los ácidos nucleicos y con ese criterio se ha querido interpretar la posible información contenida en los péptidos; precisamente en esta propuesta se considera que el *tipo* de información que las proteínas pueden manejar *mejor*, es la *información espacial*. El segundo componente de la propuesta se construye sobre la afirmación de que la alta pureza enantiomérica posibilita el flujo de información espacial entre moléculas (y estructuras) quirales.

Así, la dicotomía considerada en este trabajo no es el dilema de la aparición del primer polímero autorreplicante: RNA o Péptidos, sino la oposición entre los tipos de información: *codificada en secuencias* y la *espacial*. Aquí se propone que primero emergió un sistema basado en el flujo de información espacial, que antecedió al flujo de información codificada en secuencias presente en los ácidos nucleicos en los sistemas vivos actuales. Debido a que la extensa bibliografía sobre el tema demuestra la existencia de excesos L-enantioméricos en los aminoácidos de meteoritos, la propuesta de este trabajo se basa en un escenario donde los péptidos constituyen las unidades capaces de contener información espacial en los sistemas prebióticos, motivo por el cual puede encasillarse esta hipótesis dentro de las llamadas *primero los péptidos*. Esto es debido a que se está siguiendo la propuesta de Carroll (2009) quien define a los sistemas vivos como aquellos capaces de automantener una condición homoquiral, afirmación que no dice algo sobre la naturaleza del o de los componentes moleculares que deben cumplir esa condición. No obstante, cabe hacer énfasis en que lo que se está planteando en este

trabajo es que *el primer* sistema vivo estuvo basado en el flujo de información espacial gracias a su elevado orden quiral.

Otro elemento que puede encontrarse en la propuesta que se encuentra en el *Artículo* (sección 6. 2. B.) y que aquí se describe de manera general, es que se presentan los argumentos para considerar la emergencia de sistemas biogénicos a partir de una colección amplia de sistemas basados en un orden quiral equivalente, a los cuales se les da un papel importante al asumir que estuvieron formando una *clase de sistemas equivalentemente enantiopuros* en la Tierra prebiótica. La *elección* de alguno de los sistemas en dicha clase es un evento arbitrario, pero no es único, por lo que se considera el origen de la vida como un fenómeno probable dentro de esta hipótesis. Dicha elección arbitraria está determinada por las restricciones ambientales pero principalmente por la *capacidad* del propio sistema de *expresar* de manera activa (ya no potencial) una dinámica basada en el flujo de información espacial. Y debido a que se trata de una clase de sistemas equivalentemente enantiopuros, más de uno presenta estructuras peptídicas capaces (en potencia) de establecer un flujo de información supramolecular acerca de su arreglo geométrico, mediante el emparejamiento y ajuste de dichas estructuras equivalentemente enantiopuras.

Esta hipótesis (ver sección 6. 2. B., de esta tesis) se basa además en la teoría de la *inversión de la tendencia termodinámica*, presentada por Vladimir Kompanichenko (2008, 2009, 2012a, 2012b, 2014). En dicho escenario se plantea que el paso de un sistema inanimado a uno vivo se dio debido a que el ensamble de sistemas prebióticos posibilitó que alguno de ellos fuera capaz de almacenar más energía libre que la cantidad de entropía que producía, por lo tanto, la tendencia termodinámica en esos sistemas químicos se invirtió, permitiendo el mantenimiento de un orden interno e información acerca de éste. Tal escenario es una propuesta general, por lo que en la presente investigación se plantea una hipótesis que representa un caso particular para que ocurra dicha inversión de la tendencia termodinámica, al considerar la pureza quiral en los sistemas prebióticos como el *parámetro de orden*, que va desde la condición completamente simétrica (racémica) a la homoquiral. Las dinámicas con pureza quiral que oscila entre estos dos extremos constituye la hipótesis que aquí se presenta. Con base en este modelo de la inversión de la tendencia termodinámica, los aportes originales de esta tesis, además de enmarcar la teoría dentro del origen de la biohomoquiralidad, están en la ya mencionada dinámica biogénica basada en la información espacial, la incorporación de la noción de las clases de

sistemas equivalentemente enantiopuros y el énfasis puesto en la configuración del sistema biogénico que posibilitaría las subsecuentes propiedades de *reproducción* y de *herencia*, características de los sistemas vivos.

Teniendo en consideración que en el *Artículo* se presenta el escenario teórico de manera detallada, aquí sólo se esbozará en términos generales la hipótesis propuesta: en la Figura 5 se esquematiza cómo bajo condiciones ambientales inestables, los sistemas moleculares sufren un ensamble y desensamble constante de sus estructuras. De este modo, los sistemas basados en aminoácidos presentan oscilaciones regulares en cuanto a la asimetría (orden) quiral. Conforme el periodo de acreción se mantiene, la entrada de los componentes asimétricos de los meteoritos provoca que las oscilaciones en el nivel del orden quiral de los sistemas aumenten, tensando las configuraciones que son capaces de mantenerse entre los dos extremos que cada vez se separan más, yendo de los niveles de bajo orden quiral a los de elevada asimetría. Mientras las condiciones inestables de la Tierra prebiótica se mantienen, el rápido ensamble y desensamble de las estructuras moleculares hace que los sistemas alternen rápidamente entre configuraciones basadas en un bajo orden quiral y aquellas basadas en el predominio de interacciones homoquirales. En el escenario que proponemos, estas interacciones son polimerizaciones entre aminoácidos. En el periodo de mayor velocidad en el ensamble y desensamble de péptidos (zona crítica), el sistema sufre una bifurcación que da origen, por un lado, a una configuración con bajo orden quiral (predominio de las estructuras heteroquirales); y por el otro lado, la configuración que mantiene un elevado orden quiral (predominio de péptidos con elevada pureza L-enantiomérica).

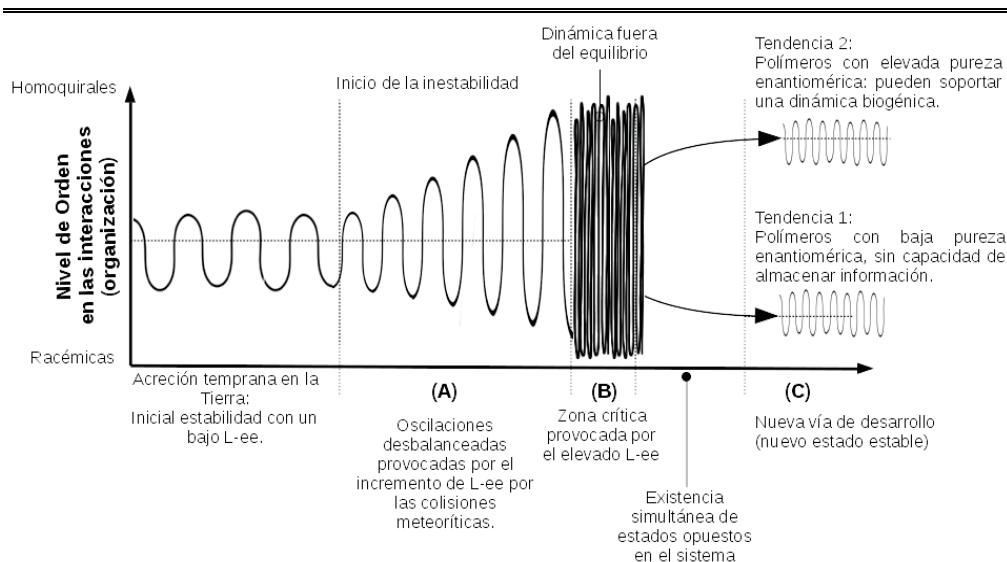


FIGURA 5. Bifurcación en la configuración de un sistema. Ante condiciones ambientales inestables, el ensamble y desensamble de péptidos permite que los sistemas oscilen entre configuraciones de bajo y elevado orden quiral hasta que sucede una bifurcación en sus configuraciones.

Siguiendo la vía de desarrollo de los sistemas basada en un elevado orden quiral (predominio de péptidos con elevada pureza enantiomérica), tenemos que en la Figura 6 se representa la existencia de eventos espontáneos y abruptos de autoorganización donde los sistemas son capaces de acumular un elevado orden quiral. Cuando los sistemas salen de estos eventos de acumulación de un elevado orden quiral en sus estructuras, los péptidos que fueron ensamblados se van separando pero mientras lo hacen mantienen la configuración de los sistemas aún por arriba del orden quiral promedio por lo que se hace más probable un segundo evento de autoorganización que permita ganar una elevada pureza enantiomérica. La idea de las clases de sistemas equiprobables es relevante aquí debido a que estos eventos de autoorganización no se presentan en un sólo sistema ni siempre en el mismo, sino en una clase de sistemas con equivalente orden quiral.

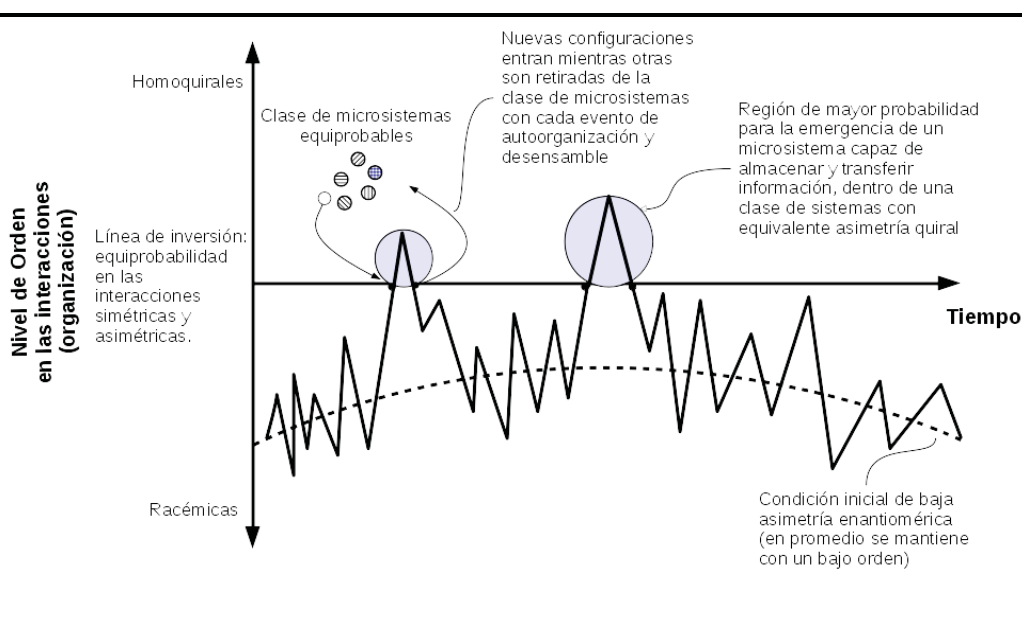


FIGURA 6. Eventos de autoorganización. Se representan dos eventos donde los sistemas son capaces de ganar orden quiral (pureza enantiomérica) por medio del ensamble de péptidos enantiopuros.

En la Figura 7 se incorpora en el esquema de nuestra hipótesis el efecto de las restricciones ambientales. Como todo sistema real, el ambiente en el que se desenvuelve lo afecta de tal modo que se restringen dinámicas y demás propiedades a la vez que se promueven otras (en una relación dialéctica). Cuando las perturbaciones ambientales operan sobre los sistemas se provoca que las estructuras moleculares se desensamblen. Sin embargo, la constante construcción y destrucción de las estructuras moleculares permite la aparición regular de polímeros resistentes a las condiciones del medio. Estos polímeros resistentes son mantenidos en la configuración de los sistemas de tal modo que mantienen el orden quiral y la estabilidad estructural en la configuración del sistema. En el caso donde los sistemas

están experimento un evento de autoorganización y se están definiendo péptidos enantiopuros, es donde incorporamos a la hipótesis nuestra propuesta de la transferencia de información espacial: mediante una dinámica donde las referencias espaciales son el recurso para intercambiar arquitecturas moleculares, puede darse una dinámica como la que sucede en los priones actuales mediante los péptidos resistentes (Ogayar y Sánchez-Pérez 1998; Maury 2009). El acoplamiento entre péptidos con elevada pureza enantiomérica puede darse más fácil que aquellos con bajo orden quiral, de tal modo que la transferencia de conformaciones resistentes (transferencia de información espacial) será favorecida para los péptidos enantiopuros en un contexto de inestabilidad en el medio prebiótico. De este modo los péptidos con baja pureza enantiomérica serán paulatinamente desensamblados al no poder transmitir su conformación con otros con similar pureza enantiomérica (baja). Esto hará más probable que suceda un nuevo evento de autoorganización donde los péptidos enantiopuros y con configuraciones resistentes van a estabilizar estructuralmente a los nuevos péptidos enantiopuros que sean ensamblados. Esto permitirá almacenar y aumentar el orden quiral en los sistemas, así como ganar estabilidad estructural en sus configuraciones, por lo que se definirá lo que consideramos es una dinámica biogénica que es la que proponemos que condujo a la aparición del primer sistema vivo y su condición homoquiral.

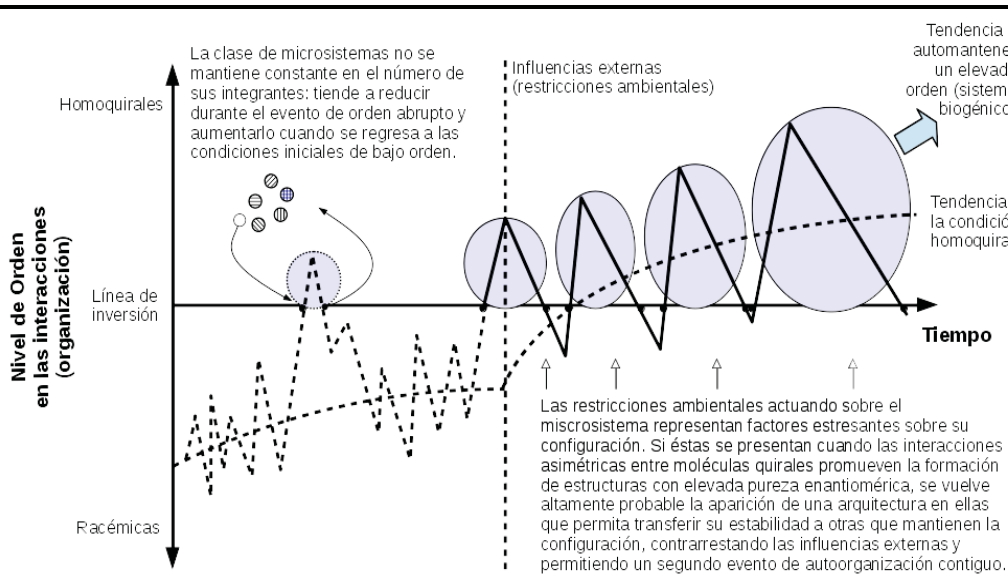


FIGURA 7. Establecimiento de una dinámica biogénica. Se representa cómo la interacción del ambiente prebiótico inestable con los sistemas prebióticos propicia la aparición de estructuras resistentes enantiopuras; las cuales son la base para una dinámica de transferencia de información espacial.

Por el contrario, cuando los sistemas se encuentran en una dinámica que los está alejando del evento de autoorganización, la influencia que ejercen las perturbaciones ambientales no pueden ser contrarrestadas mediante la transferencia de conformaciones resistentes entre los péptidos, debido a que entre éstos

comienzan a dominar aquellos con bajo orden quiral, lo que provoca que requieran de más tiempo para poder emparejarse y servir como moldes para transmitir la información espacial (Figura 8). En este caso el ambiente provoca la inestabilidad en la configuración de los sistemas más rápido de lo que éstos son capaces de disipar alguna conformación peptídica que sea estable y resistente; tendiendo a desacoplar al sistema y provocando que no pueda mantener su configuración.

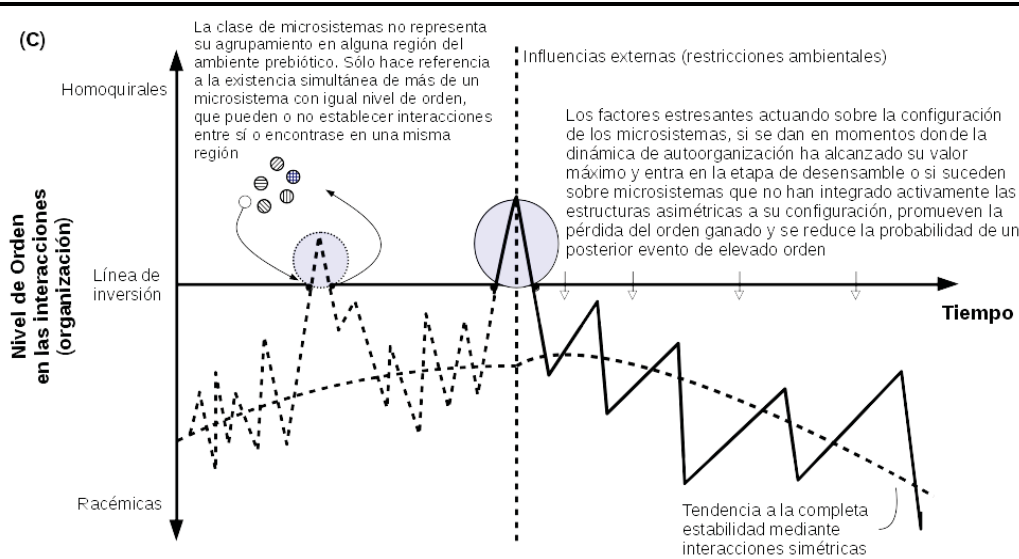


FIGURA 8. Desensamble del sistema prebiótico debido a que su salida del evento de autoorganización no le permite el suficiente orden quiral como para establecer un flujo eficiente de información espacial. Las perturbaciones ambientales terminan por destruirlo.

Como hemos mencionado ya, en la sección 6. 2. B., puede encontrarse esta hipótesis mejor presentada. Aquí sólo queremos enfatizar que, como se ha presentado, estamos proponiendo que el primer sistema vivo en la Tierra fue uno capaz de manejar la información espacial, no así la información basada en secuencias de monómeros (información genética). Debido a que precisamente el origen de la homoquiralidad ha sido abordado desde la perspectiva de la información codificada en secuencias, sustituir el énfasis puesto en ésta por uno que acentúa la información espacial no es un paso trivial. Esto sugiere que el escenario que se ha propuesto en este trabajo de tesis es un planteamiento viable que puede y debe ser explorado. En el campo teórico, consideramos que esta hipótesis puede ser mejor estudiada desde la matemática de la teoría de conjuntos como lo han hecho Hordij y colaboradores (2004, 2010) con los modelos de los sistemas RAF (reacciones autocatalíticas con un conjunto comida). Más aún, en el terreno del álgebra, la teoría de grupos se presenta como una herramienta matemática idónea para esta propuesta, pues el criterio formal mediante el cual se puede definir sin ambigüedad si un objeto es quiral o es aquiral, está formulado dentro de esta teoría de grupos, en los

términos siguientes: “*Un objeto es aquiral si, y sólo si, posee algún eje impropio de rotación de grado n* ” (Cronin y Reisse, 2005). En la parte experimental, es claro a partir de la lectura del *Artículo* que se necesita diseñar un dispositivo donde se incorporen polímeros (péptidos) con diferente grado de pureza enantiomérica y se haga oscilar de manera abrupta una amplia cantidad de variables experimentales como la temperatura, pH, salinidad y demás condiciones que se considere que tuvieron relevancia en la química prebiótica. Esto con el objetivo de tratar de inducir la formación (emergencia) de un sistema *cerrado* en cuanto a su configuración por medio de las interacciones que se definan entre polímeros con pureza enantiomérica equivalente. Un segundo momento en el diseño experimental sería tratar de definir que dichas interacciones que se establezcan permiten la transferencia de información espacial (inducción del *cambio conformacional* en el polímero) y el mantenimiento de la configuración del sistema al poder compensar las perturbaciones externas. En el diseño de este tipo de experimentos, queda abierta la pregunta de si sólo se necesitan péptidos o se requiere de algún otro tipo de moléculas, como los fosfolípidos, que puedan ensamblarse para definir márgenes físicos de los sistemas que potencialmente emerjan en estos experimentos.

De arrojar resultados positivos, este tipo de experimentos sólo estarían demostrando que puede emerger una dinámica basada en la transferencia de información espacial, lo que a consideración de este trabajo de tesis, pudo ser la dinámica prebiótica responsable del origen de la vida.



6. 2. B.

ARTÍCULO

Critical role of spatial information from chiral-asymmetric peptides in the earliest occurrence of life

Hugo I. Cruz-Rosas^{1,2}, Francisco Riquelme³, Mariel Maldonado⁴ and Germinal Cocho²

¹Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP. 04510, D. F., Mexico e-mail: hcruz@fisica.unam.mx

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP. 04510, D. F., Mexico e-mail: cocho@fisica.unam.mx

³Paleobiología, Escuela de Estudios Superiores del Jicarero, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Jicarero CP. 62909, Morelos, Mexico

⁴Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP. 04510, D.F., Mexico

Abstract: The earliest functional living system on Earth should have been able to reproduce an ordered configuration and a self-organization dynamics. It was capable of resisting a random variability in time and space to keep the functionality. Amino acids (AAs) and nucleobases generated from abiotic reactions as seen in laboratory-based experiments have demonstrated that molecular elements for life can be obtained by predictable physicochemical processes. However, a functional, self-organized living system needs complex molecular interactions to endure. In this paper, we address the transference of spatial information on highly enantiopure polymers as a critical condition to support the dynamics in a self-organized biogenic system. Previous scenarios have considered almost exclusively the information encoded in sequences as the suitable source of prebiotic information. But the spatial information transference has been poorly understood thus far. We provide the supporting statements which predict that the ordered configuration in a biogenic system should be significantly influenced by spatial information, instead of being exclusively generated by sequences of polymers. This theoretical approach takes into consideration that the properties of mutation and inheritance did not develop before definition of the structures that allow the management of information. Rather, we postulate that the molecular structures to store and transfer information must exist at first, in order to retain particular functional ‘meaning’, and subsequently, such information can be ‘inherited’ and eventually modified. Thus, the present contribution follows the theory that life was originated from an unstable prebiotic environment that involves the early spatial information transference based on large chiral asymmetry.

Received 2 September 2015, accepted 27 October 2015, first published online 19 January 2016

Key words: biochirality, biogenic system, origin of life, self-organization, spatial information.

Introduction

Interactions between chiral organic compounds (including those with axial chirality) are deeply investigated in multiple contributions. Some examples are the recognition of D-glucose by cellular transporters (Yang *et al.* 2001; Tyagi *et al.* 2007), DNA, RNA and protein supramolecular interactions (Pablo & Sauer 1984; Williamson 2000; Simonneaux *et al.* 2014), and other recognition processes involving chiral molecules and macromolecular surfaces (Peczuh & Hamilton 2000; Berthod 2006; Tamura 2011; Yin *et al.* 2015). Accordingly, the living systems are organized on chiral asymmetry to optimize its inner space. This reduces the amount of interacting elements both in molecular reactions and in spatial recognition between macromolecules. In this sense, the (bio-) homochirality is expressed as the exclusive use of D-ribose and D-deoxyribose in the synthesis of nucleic acids (RNA/DNA) and the use of L-amino acids (L-AAs) for protein

formation (Kauffman 2011). Because of the use of only one version of handedness, it is clear that the homochirality in biological systems supports the decreasing of uncertainty in molecular and supramolecular interactions and keeps an internal enantiomeric bias (a chiral order). Opposed to, when the number of interacting elements increases by the use of heterochiral components, it shows that this introduces ambiguity in the system. Thus, the heterochirality in living systems not only introduces uncertainty on molecular interactions, but also causes a failure in the information content in polymers with chiral elements (Carroll 2009).

Another distinctive feature that any living system must have as a fundamental condition is the use of information to self-sustain (Trifonov 2011). It has been largely considered the importance of the information transference by coding sequences (Eigen 1993; Radu 2004; and others). However, the information contained in the conformation (the geometry) from

molecular structures (spatial information) must be distinguished from the information encoded in sequences in order to understand the system functionality.

Previously, it has been addressed both theoretically and experimentally the key role of enantiopure peptides in the first occurrence of life (Brack & Orgel 1975; Brack 1977; Spach & Brack 1979; and others). However, these authors have proposed scenarios that mainly address the information encoded in sequences as the suitable source – almost exclusively – of prebiotic information. Here, the adopted geometry is a secondary contingency by which the molecular structure becomes enduring and the chiral-asymmetry is retained, but mostly, the order in the peptide chain is the only desirable information that must be transmitted. Although some authors (e.g. Ogayar & Sánchez-Pérez 1998; Maury 2009; Woolf 2015) have situated the origin of life in a scenario where the information source is the molecular geometry, to our knowledge, no previous published works have traced a whole approach wherein the spatial information transference may result in a biogenic system.

In the present contribution, we consider that the conformational meaning is the message conveyed by nascent-informational enantiopure-peptides. We note that one of the most general and simple function of a polymer is the endurance under environmental disturbances. Thus, we claim that the spatial information in living systems supplied by the handedness in molecules from a polymer is just as important as the information encoded by the sequenced elements. Furthermore, life may be defined as a system that self-sustains an inner homochirality (Carroll 2009). In accordance, here we assume that both homochirality and life conceivability *have the same origin*. This implies that an asymmetric requirement was present in prebiotic conditions.

Evidences for natural-occurring chiral asymmetry apart from those provided in the biosphere are given under interstellar (IS) conditions: The birefringence measurements in the Murchison meteorite have demonstrated chiral asymmetry on mineral surface samples (Arteaga *et al.* 2010). Also, a water-insoluble kerogen-like compound is present in the Allende, Murray, and Murchison meteorites and shows an R-enantiomeric bias (Kawasaki *et al.* 2006). Additionally, meteoritic α -AAs are favouring the L-enantiomer in water-soluble organic material from several carbonaceous chondrites (CCs) (Cronin & Pizzarello 1997; Pizzarello & Cronin 2000; Pizzarello *et al.* 2003; Meierhenrich 2008).

Chiral asymmetry in carbonaceous meteorites is currently addressed and well documented as natural-occurring handedness-imbalance outside the biosphere (Pizzarello & Groy 2011). This suggests that asymmetric chiral systems are also formed in the IS medium and the L-enantiomeric excess (L-EE) in α -AAs is not restricted to terrestrial conditions only. It is a general assumption that molecular asymmetry found in meteorites was able to ‘twist’ the prebiotic chemistry, by means of delivered components on the Earth (e.g. Shapiro 2000; Brack 2007; Pizzarello 2007; Ehrenfreund & Cami 2010). However, we note that this assumption not necessarily states that meteoritic L-AAs were sufficient to attain significant amounts of these enantiomers in prebiotic Earth. Our

assumption is a bit more general: the asymmetry from CCs was the source (the *seed*) of chiral imbalance for non-symmetric native-dynamics.

A possible dynamic is one of enantioselective amplification. Here, meteoritic asymmetry in the water-insoluble kerogen-like compound or in the mineral matrix may be a substrate with chiral domains, having the same handedness, capable of promoting the L-enantiomer preponderance for AAs.

In this context, we take the L-EE in α -AAs as the initial condition in the prebiotic milieu. Here the molecular asymmetric-interactions promote chiral-ordered events. As a consequence, the self-organization processes based on homochiral oligomerizations seem a valid pathway to give rise to enantiopure peptides. The chiral-asymmetric chains can establish supra-molecular interactions determined by the distribution of its α -AAs. In accordance with this model, in the present contribution, we postulate that these spatial references are supporting a truly kind of information in the context of supramolecular interactions. This spatial information allows for considering the phenomena of the emergence of chiral-ordered prebiotic-systems as the base to give rise to a functional biogenic system. The present proposal examines the viability of such scenario in the onset of life.

Statements and discussion

There is not a single approach to the concept of information, several theories and systems have been comprehensively proposed (Shannon 1948; Israel & Perry 1990; Lenski 2010; Kohlas & Schmid 2014; Kofler 2014; and others). However, a general overview from the information’s approaches shows recognizable traits. Thereby, it can be assumed with confidence that information is an inherent property of the so-called information systems that should present the following conditions:

1. It can be deduced from a process, physical object or representations of something, i.e. information may be understood or interpreted.
2. It is representing processes or components in a system, thus information always is about something which has a meaning.
3. It is reducing the uncertainty in a system, so information allows the discrimination between components.
4. It is a kind of pattern which influences the formation or transformation of other patterns (the patterns can be processes, objects or symbols/tokens): information is transmitted and stored.
5. It is affecting the state of a dynamic system. The information makes possible the ‘controlled’ changing or definition of the system development.

Considering these five criteria that help to characterize the information, we distinguish at least two sources of information in biological systems. First, the information obtained from the order of monomers in a string, the so-called sequence-coded information; and second, the recognition of a molecular-shape addressed by the orientation of a single or grouped atoms in a molecule, the so-called spatial information.

The sequence-coded information

The sequence-coded information is cryptic, in the sense that a message is hidden in ordered molecular-strings, making use of specific sequences to employ information at several times after it is acquired. The sequence-coded information shows an ability to be regulated at the same time that it is used for regulating the system itself. This type of information is also symbolic, because the monomers (or groups of them, such as codons) play this function like tokens (Radu 2004). As symbolic information, a transducer deciphers the sequence-coded information; therefore, this supports the differential expression of information by means of the use of discrete units. In current living systems, this kind of information is the leading content in nucleic acids.

The most likely scenarios of the origin of life are typically focused on the occurrence of a self-replicating polymer, such as the RNA, which emphasizes the emergence of a basic dynamic from sequence-coded information (Jheeta 2015). However, the surrounding physicochemical conditions have an effect in the three-dimensional (3D) arrangement on a polymer. Consequently, the spatial conformation in a macromolecule is another source of information closely related to environmental context. In this regard, the spatial references from a macromolecule can be considered as a source of prebiotic information. Definitely, sequences in a polymer affect its physicochemical behaviour, so spatial references are not rejecting the references in the string. Here, we claim that spatial information is, at least, just as important as sequence-coded information in a theoretical scenario for the origin of life.

The spatial information

Several authors have demonstrated that molecular recognition is implicated in diverse essential processes in biological systems, accomplished by the selective-binding through the spatial data from the geometry of the interacting components (Lo Conte *et al.* 1999; Nooren & Thornton 2003; and others). These spatial references are indeed a source of information. In this regard, the interacting molecules are representing the processes and context that have originated and shaped them (i.e. they have a meaning). They trigger other processes as a result of the interaction (i.e. information is transmitted and interpreted). Therefore, they are reducing the uncertainty in the interactions. In accordance with this, the spatial data are affecting and directing the state of the living systems. Regarding the processes accomplished by transmembrane and nuclear receptors, substrate recognition, enzymatic catalysis and interactions between chiral-compounds, all are supported by the spatial information at the (supra) molecular level (Lehn 1990, 2007).

The spatial information is a case of explicit information. In this regard, it can be received or copied without a transducer. An illustrative example is in biological systems, where the receptor–ligand complex triggers cellular processes by direct ‘understanding’ of the message by the spatial recognition of the ligand. Explicit information also is of the fact that DNA/RNA cannot produce a whole cell by itself from a complete

set of its molecular components, thus the information about the 3D architecture and spatial order is inherited by explicit information from a pre-existing cell (Radu 2004). At the same time, the spatial information is able to convey contextual information as a ‘reflex’ of surrounding conditions operating on a molecular structure (e.g. the protein folding).

Because the 3D distribution of atoms in a molecule can be described by means of a coordinate system (Carroll 2009), the biological components can be considered as different if its geometric descriptions are not coincident in all their coordinates. In accordance with this, the spatial information is referred here as all data contained in the geometry of a structure which allows the discrimination among the forms *A* and *B*, within a context of supramolecular recognition.

The spatial information is observed in the distribution of single or grouped atoms in the molecules, as well as in the entire form of a structure (recognition of the whole or local molecular shape, spatial complementarity, molecular conformations and structural motifs). As a consequence, the high chiral-order in proteins and nucleic acids has spatial information. The above is shown in the results as presented by Carroll (2009), here binary bits of information in peptides represent the chirality from the AAs. Therefore, proteins are informational entities capable of storing, transmitting and recognizing spatial information in living systems. In accordance with this, subsequently we argue for the spatial information as the type of information that is able to be carried by prebiotic systems, using predominantly the L-enantiopure peptides.

The chiral-ordered interactions and the emergence of enantiopure peptides

The L-EE on AAs in prebiotic Earth is assumed as the initial condition for the present scenario. This assumption is validated by the input of meteoritic chiral-asymmetry, which is the most plausible non-symmetric source influencing the terrestrial chemistry (Bonner *et al.* 1999; Ehrenfreund & Charnley 2000; Cronin & Risse 2005; Pizzarello 2006, 2007). The increased frequency on molecular interactions related to the L-AAs can lead to highly non-racemic peptides. Polymerization of AAs under aqueous media in prebiotic conditions is possible due to its ability ‘to jump’ the energy barrier to form chains at high temperatures (above to 100°C), so these organics are one of the most probable molecules for self-assembling to form 3D systems, also with the hydrocarbons and lipids (Kompanichenko 2012a). At the same time, the so called salt-induced peptide formation reaction, also in aqueous milieu, is considered as the simplest and most plausible explanation for the formation of peptides under prebiotic conditions (Brack 2007; Fitz *et al.* 2007).

Such particular interactions leading to the peptide formation are under environmental influences and thermodynamic control, so the racemic condition is stable under symmetric environments. Accordingly, high enantiopure peptides may occur only as a consequence of chiral-ordered events. In our asymmetric scenario, the all-homochiral and the racemic polymerizations are the opposite trends and they are infrequent events due to the significant L-EE assumed. The interactions are

dominated by non-racemic but heterochiral assemblages with diverse enantiopurities. Here, low EE is preserved by the enantiomeric environmental bias.

Notably, in this proposal we highlight the environmental non-symmetric chiral-influences (i.e. those given by the L-AAs) from other physicochemical conditions that affect the molecular interactions, such as temperature, pH and salinity, among others. Thus, when these physicochemical conditions are balanced, the polymerization trend adopts regular patterns that result in very similar conformations, which hardly suffer drastic changes after its formation. Particularly, this is the case of numerous hypotheses about the origin of life that assume a hypothetical highly stable environment. However, an unbalanced milieu in the prebiotic Earth lets a constant disturbance on molecular networks and over its products. This makes the polymerization patterns become stable or unstable in turn. Similarly, their conformations are subjected to drastic perturbations which more likely cause its spatial rearrangement, and also the polymer 'disassemble'. Unbalanced physicochemical conditions permit considering a major diversity in conformations and settled molecular-networks, as well as the exchange on them. Chiral imbalance does not cause disturbances on interactions by itself, but the L-EE is only making possible the highly chiral-ordered events on molecular networks while assembly and disassembly of polymers is taking place.

Fluctuations caused by geological variables have been previously considered by Kompanichenko (2009). This author suggests that physicochemical fluctuations have generated a periodic diversity in the prebiotic microsystems (Kompanichenko 2009). When environment displays balanced fluctuations, the disturbance on molecular microsystems is also balanced, thus the network is shifted to nearby thermodynamic states and its chiral-order is maintained with no significant changes. Therefore, polymers and other macromolecular structures are formed with similar extents of enantiopurity. While the environment is becoming unbalanced by energy released during tectonic activity, volcano eruptions, hydrothermal systems or any geochemical changes, and such fluctuations become too sudden, the thermodynamic states by which a molecular network is stable are moving away from each other, destabilizing its interactions. In this context, a new molecular network is defined and a novel enantiopurity degree may be acquired due to the preferential L-AAs incorporation into the microsystem. Gradual input of the meteoritic EE causes a progressive increase in enantiopurity fluctuations from these networks under unbalanced milieu. According to the above explanation, the environmental fluctuations encourage a diversity of molecular interactions in prebiotic microsystems. This notably contrasts with those scenarios that only consider a single type of molecular interaction during polymerization in a hypothetically stable environment.

The sharp environmental oscillations cause a fast destabilization of molecular networks that involves the AAs, thus also a rapid exchange on their chiral-order levels. These interactions are ranging abruptly between near-racemic and near-homochiral peptides caused by the delivered meteoritic L-EE. In this context, prebiotic microsystems constituted by

molecular networks joined by a general dynamic, show a degree of chiral-order defined by their asymmetric interactions. Since microsystem configurations are supported by the molecular networks, there are many degrees of chiral asymmetry capable of maintaining a same general configuration. Analogously, there are many stable configurations for one given system depending on the stage of the environmental oscillations. As a result, equivalently enantiopure systems possibly support different configurations at each time, and must coexist with other systems with diverse degree of chiral order.

Because 'accidental' variations have taken place at times of abrupt rearrangement; the interaction networks are exactly neither alike among them at the same stage, nor equal to themselves along the environmental cycle, even though they show an internal periodicity. Therefore, we noted that each of the system configurations is in fact, representative of equally stable microsystems. Among them, we focus on those with equivalent level of chiral-order, which constitute a class of stable microsystems with similar enantiopurity.

Peptides adopt spatial conformations that are stable under the dominant surrounding conditions. Considering the unbalanced milieu, these structures cannot be maintained through a single conformation, but spatial modifications occur over the same enantiopurity of the polymer. Under abrupt fluctuations, these structures are disassembled at minimum and maximum points from the unbalanced cycle of physicochemical variables, so novel polymers are assembled. Consequently, an exchange of chiral-order on peptides is enabled as a result of these 'rebuilding'.

The sharp environmental oscillations provoke a rapid exchange on molecular networks, which may get different extents of chiral asymmetry ranging from quasi-racemic until quasi-homochiral. Therefore, the microsystems are becoming able to acquire particular chiral-order state between these opposite endings. A rapid alternation between the opposite states is tautening the networks, until the microsystem assumes a dual nature. Both prebiotic conditions of the high L-EE and the unbalanced physicochemical fluctuations are causing that the microsystem cannot hold the ends of chiral-order in its configuration, so a bifurcation is routed.

Additionally, the branching in the dynamic arises under a period of greater rearrangement on interactions. The bifurcation zone supports a far from chiral-equilibrium dynamic wherein polymerizations may occur with high chiral-order and retain the asymmetry in remnants of peptides. The above induces a subsequent development by which the resulting interactions will be defined with a new extent of chiral-order. The phenomenon of bifurcation does not depend exclusively on external factors, but also on the ability of the microsystem to establish a 'thrust' over the constant exchange of interactions. Once that bifurcation is done, both ends of chiral-order may give way to peptides with the ability to adopt enduring stable conformations under persistent sharp unbalanced fluctuations from the milieu. The new developed path of the microsystem goes back to balanced oscillations over its interactions, but with a novel degree of chiral-order defined by the bifurcation, as seen in Fig. 1.

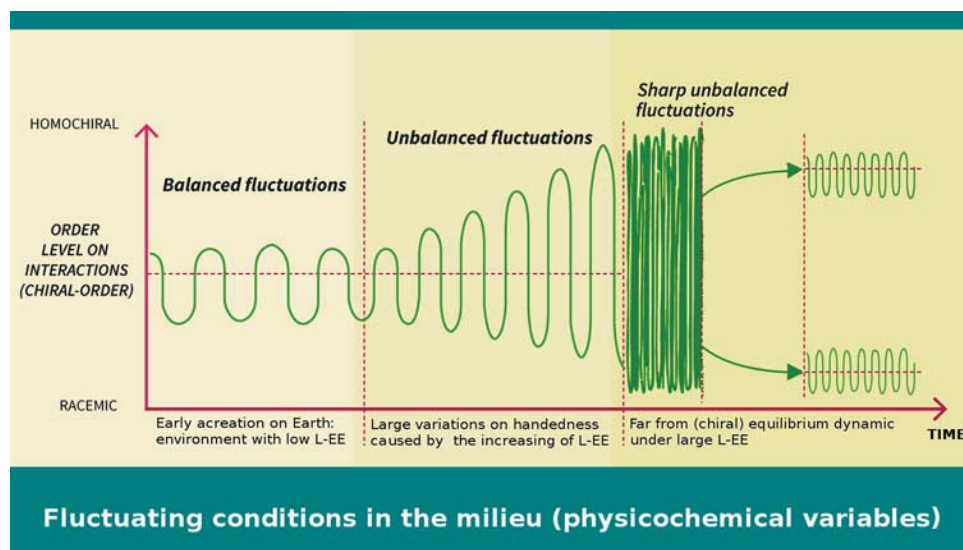


Fig. 1. Schematic diagram illustrating a model for bifurcation of chiral-order in molecular interactions where unstable prebiotic conditions prevail.

Figure 1 shows that under non-equilibrated environment, there are three general stages that influence the amplitude of the chiral-order interactions by which enantiopure peptides presumably arise:

1. The milieu with significant low EE keeps preferential homochiral interactions with L-AAs. The assembling and disassembling of peptides is done between neighbouring degrees of enantiopurity. This is defining balanced oscillations in the chiral-order of interactions. Peptides with low-enantiopurity dominate the microsystem configurations.
2. During the Earth accretion phase, the progressive input of chiral-asymmetry provokes an increasing in the amplitude of enantiopurity variations, while interactions are setting and unsetting. In this context, with sharp unbalanced oscillations, there is an assembling and disassembling of structures giving rise to the distal ends of near-racemic and near-homochiral peptides. The polymerizations will be switched abruptly between these ends of symmetric and asymmetric interactions.
3. The large L-EE content and external sharp perturbations cause an almost simultaneous occurrence of both chiral-ordered ends. The bifurcation in the chiral-order induces the new way for development of interactions between the opposite extents of chiral-asymmetry. The microsystem configurations adopt its novel enantiopurity level.

After its passage through the critical zone, the molecular networks define a further development by the following four possible general branches: (A) an equivalent chiral-condition to the initial one; (B) a complete thermodynamic stability by networks based on fully racemic interactions, (C) a develop of low chiral-order whereby thermodynamic stability increases but is not reached (i.e. racemic interactions are predominant over the homochiral ones), and (D) a high chiral-order by which the network is able to move further away from its equilibrium. Only the last two branches are depicted in Fig. 1.

In this context, it is possible the emergence of conformations that are able to support a broad range of external variations by the molecular structures. Resistant conformations on peptides retain their L-EE and the enantiopurity of the system. Presumptively, this is the base for extending the acquired chiral-order in the configuration. Enantiopure peptides may influence molecular interactions that promote the homochiral encounters and also support the emergence of chiral-ordered supramolecular pairing, such as the matching interactions. The β -sheet architectures on polypeptides give rise to amyloid conformations, which are broadly resistant structures and have been proposed as relevant entities for the origin of life in the Amyloid World hypothesis (Maury 2009). This resistant conformation is supporting the permanence of a prebiotic system. As a result, enantiopure amyloid peptides are structures that may keep the chiral-order and work as templates for subsequent nucleation or polymerization events. Thus, the chiral-order can be amplified in the microsystem.

The thermodynamic trend inversion (sensu Kompanichenko 2008)

The thermodynamic trend in living systems is to increase the internal free energy and concentrate information, which overcomes entropy that they produce. If we want to link both prebiotic chemistry and living systems, then, the distance between life and non-life entities seems to be abysmal. There is a hypothetical scenario, developed particularly by Kompanichenko (*sensu* 2008), referred to as the thermodynamic trend inversion. This suggests a reduction on this gap among life and non-life entities as a consequence of spontaneous, self-organized, highly ordered events (Kompanichenko 2009, 2012a, b, 2014).

This scenario assumes the unstable prebiotic environment wherein highly ordered, uncommon-spontaneous events occur in microsystems. Here, the non-living ratio of entropy/free-energy presumably can be reversed at times, favouring the storage of free energy and order in structures of low

entropy. Correspondingly, in the present contribution we follow the chiral-ordered interactions as a particular way for the thermodynamic trend inversion. In this context, transference of spatial information between enduring–enantiopure peptides can be the property leading to the occurrence of biogenic systems on Earth.

The present hypothesis supports the critical role of the spatial information transference, which retains the configuration of prebiotic microsystems. Most likely, this critical role of the spatial information transference may be achieved by supramolecular-interactions between enantiopure structures with the ability to transfer stable conformations. The above may lead to a system stable-configuration. The resulting stabilized configuration can be the basis for the subsequent development of self-catalytic polymers, such as those proposed in the RNA and RNA–Protein World hypothesis (Kaddour & Sahai 2014). In addition, the hypothesis as presented here can be linked to the origin of a collectively autocatalytic set as proposed by Kauffman (1986, 1993; Hordijk *et al.* 2010).

Also, the prion-like matching mechanism that induces the 3D rearrangement has been suggested as a key property in prebiotic systems. Thus, information provided by conformations is the source of references by which a spatially ordered structure presumably is spread in a molecular network. Peptides which are able to induce a conformation change in prebiotic systems have been called ‘conformers’ (Ogayar & Sánchez-Pérez 1998). In accordance with the Amyloid World hypothesis, highly enantiopure enduring conformers probably transfer these kinds of resistant conformations by means of matching with equivalent enantiopure peptides. Therefore, they contribute to keep the chiral-order and also provide structural stability to the configuration. So we consider that the dynamic (the kinetic pathway) based on preferential polymerization of the L-EEs is favoured over the thermodynamic pathway when these enduring conformers arise in microsystems.

As noted, the initial data mentioned above suggest that our theoretical scenario is placing at an earlier time to the moments considered in the RNA-World hypothesis. Although nitrogenous bases, several sugars and other chemical precursors for nucleobases have been identified in the CCs (Sephton 2002; among others), neither nucleotides as such nor chiral bias are observed thus far. Terrestrial chiral influences that produce the EEs have been ruled out due to their inability to represent a real asymmetric source (Bonner 1995). As a consequence, if the RNA-World was not preceded by specific previous steps, it is quite possible that the RNA started racemic and the asymmetry requirements were meeting after the establishment of a well-defined biogenic dynamic. With racemic RNA, the first incorporated peptides/proteins were racemic too (or poorly asymmetric) because the chiral-order was not a restriction for the dynamic. In such scenario, the homochirality is an exclusive consequence of the occurrence of life, which is related with the meteoritic handedness by the opportunist character of living systems (i.e. the use of the most abundant sources). Although the latter cannot be rejected, the spontaneous polymerization on nucleobases is difficult to assume due to the fact that they cannot easily ‘jump’ the energy barrier for self-

assembles in aqueous milieu, mainly because ribose is unstable under temperatures greater than 100°C (Larralde *et al.* 1995), temperature upon RNA monomers can be spontaneously self-assembled. The early prebiotic managing of spatial information by means of enduring-enantiopure conformers likely contribute to reach the conditions of stability in a system to allow the emergence of the RNA as the polymer driving the self-replicating systems. In the following section, a *theoretical* scenario is described, by which the biogenic systems may occur with the property of carrying spatial information by enduring (like-amyloid) highly enantiopure peptides.

Tracking the mechanism in the onset of biogenic systems

Different stable configurations at the same time can be supported by states with equivalent level of order, such as symmetry, lattice periodicity frame or internal regionalization. Thus, several microsystems can be originated with similar extent of chiral asymmetry, which is the class of equivalently enantiopure microsystems. Additionally, a same microsystem can take more than one level of chiral order by going through the abrupt oscillations of the milieu. The influence from environmental variations promotes the stabilization or destabilization of configurations based on chiral extent, which restricts or allows inner interactions and continuity of molecular structures. In consequence abrupt exchange between configurations with lower and higher chiral-order by sharp environmental oscillations causes the microsystem to endure two opposite chiral-states in rapid alternations. As a result, chiral-asymmetric systems meet the four general properties earlier defined by Kompanichenko (2009) for bistate-microsystems: (i) they present a latent dual structure (racemic/homochiral trends in our case), (ii) have a dichotomy at the end of the normal cycle of its existence as bistate systems (the definition of a novel chiral extent in their configuration), (iii) show an oscillatory character of their existence (recurrence on the degree of enantiopurity for interactions involving the AAs) and (iv) they present a deployment of mutability and inheritance not yet in the biological context: modifications/rearrangements on molecular and supramolecular chiral-asymmetric interactions and the presence of enantiopure peptides that lie beyond a particular system configuration.

On account of this last property, we propose herein that the ability to store and to transfer information is an active feature in the system, only if the structures that support such dynamics are present. This is due to the fact that the conditions that allow the store and transfer information must exist before the information can be inherited and modified. In regard to the spatial information, the trait to manage (the information) is a consequence of the supramolecular dynamics in the prebiotic system.

The properties in any microsystem are observable traits caused not only by their inner dynamics but also due to the relationships between the system and the environment. The elements that build up putative informational structure presumably are already present but not interacting specifically among them. Both (quasi-) racemic and (quasi-) homochiral peptides can constitute conformers, as well as those with intermediate extents of enantiopurity. However, probably this

incipient structure cannot actively manifest its traits of storing and transferring spatial information at the beginning. The matching between homochiral conformers require fewer 3D tuning to fit than those between the racemic ones, because the pairing is due to the steric, hydrophobic, other non-covalent and spatial restrictions on supramolecular interactions (Janin 1996; Gabb *et al.* 1997; Chakrabarti & Janin 2002). Accordingly, the inductions of conformational changes between peptides occur at high rates while the enantiopurity in the polymer is increased. Therefore, sharp perturbations on microsystems more possibly is 'buffered' by the fast spreading of resistant peptide conformations via the matching between highly enantiopure conformers.

In addition to the high rate for spreading of resistant conformations among largely enantiopure conformers, it is not difficult to see that a low-asymmetric microsystem has a highly diverse of polymers than other high-asymmetric system. If we had a microsystem with N monomers of the same chemical specie that will build up a polymer (e.g. AAs to form peptides), and M of them are chiral ($0 < M \leq N$). So, how many N -mers from those monomers can we get? Case 1: if the set of monomers is homochiral, then all the M components have the same handedness and they will alternate with the $N-M$ achiral monomers to occupy every position. Therefore, the M and the $N-M$ monomers need to be ordered to constitute each N -mer, so we have the ordering with no replacement of the N elements chosen from samples of N length (i.e. their permutations). Thus, the homochiral set can give rise to $N! = N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times 2 \times 1$ different polymers. Case 2: if the set of monomers is racemic, then each of the M chiral components has its antipode, as a result, the microsystem has $N + M$ monomers to build up the N -mer (there are $2M$ chiral components plus the $N-M$ achiral ones). The $2M$ chiral monomers are alternating with the achiral elements to form the N -mer. Hence, ordering without replacement of the $N + M$ elements is $(N + M) \times ((N + M) - 1) \times ((N + M) - 2) \times \dots \times (M + 2) \times (M + 1)$, this is the amount of the different polymers of N length, from a racemic set of monomers. We observe that the diversity on polymers of a given N -length is greater in a racemic microsystem than in a homochiral one: because of the first term in the ordering expressions, we have $N < N + M$ (more diversity in the racemic case), thus in the second term $N - 1 < (N + M) - 1$, and so on until we get the N th term, where $1 < M + 1$. The different cases of intermediate enantiopurity are between these ends.

This high diversity provides more significant chances to stabilize the conformation through some conformer. On the other hand, once this has happened (the occurrence of conformers), the induction of the conformational change by matching has also more options to get a successfully 3D induction. Furthermore, the dynamic under sharp variations of physicochemical conditions involves rapid environmental changes that exceed the spreading rate of endurable peptide conformations due to more options to interact. Although the conformers more likely are abundant in racemic systems, also there are too many intermediate interactions to attain a successfully supramolecular fit. As a consequence, more diversity on polymers involves a lot of time to get a supramolecular matching to buffer the

external perturbations, which represents not the best option for the system permanence under a sharp fluctuating milieu.

Accordingly, when bifurcation has routed the system to a low-asymmetric path, a dynamic based on resistant lowly enantiopure conformers will be overwhelmed by the acute disturbances. More options on the fit-matching, not all of them successfully, makes the physicochemical disturbances surpass the rate of matching, promoting the consequent disassemble of peptides with similar low extent of chiral asymmetry. As a result, the transference of spatial information (of enduring conformations), based on high-enantiopure peptides, is beginning to be a very outstanding property for the permanence of the systems and decreases the uncertainty on matching.

Thus, the thermodynamic trend inversion may occur supporting a biogenic dynamic trough the chiral-order in peptides, which is a parameter of order. According to this model, the present hypothesis states that the chiral asymmetry was the initial condition that supports the ability of carrying the spatial information as an active property in prebiotic microsystems, when the large EE was present in nascent informational structures.

Figure 2 illustrates the occurrence of abrupt chiral-ordered events, where the presence of highly enantiopure peptides might be assumed. The microsystems from a class of equivalently chiral-ordered systems support a finite amount of configurations and dynamics at each variable stage in physicochemical conditions. This allows a wide range of emergent properties that are not entirely recurrent at all. As a consequence, the happening of a specific property favoured by an environmental stage, does not result from an unlikely or isolated event, but rather from the 'arbitrary' selection or favouring of any from the microsystems belonging to the class. Figure 2 shows two self-organization events: each of them allows the acquiring of chiral-order in particular configuration (not necessarily in the same system). Despite of these highly ordered events, the average chiral order in the configurations is low.

It is worth mentioning that the homochiral aggregation/oligomerization events do not represent unique self-organizing stages. These represent events occurring in the class of systems with equivalent level of chiral-order. Inside of the configurations from a class, it can be found peptides with the same enantiopurity. Consequently, the emergence of a peptide with high chiral asymmetry neither is a unique event nor has the property of managing the information as unavoidable outcome. Enantiopure conformers are a particular kind of peptides.

On the other hand, the class is only making reference to the simultaneous existence of microsystems with equivalent level of chiral-order and does not necessarily represent physical grouping of systems in particular regions from the prebiotic milieu. The number of members in a class decrease during the abrupt-ordered event and it is increased when returns to the initial conditions of low chiral-order. If nascent (spatial-) informational polymers occur in members of a class, resistant conformations might be transferred, also can help the microsystem to buffer the environmental disturbances. Given the above information it can assume that this structure has been

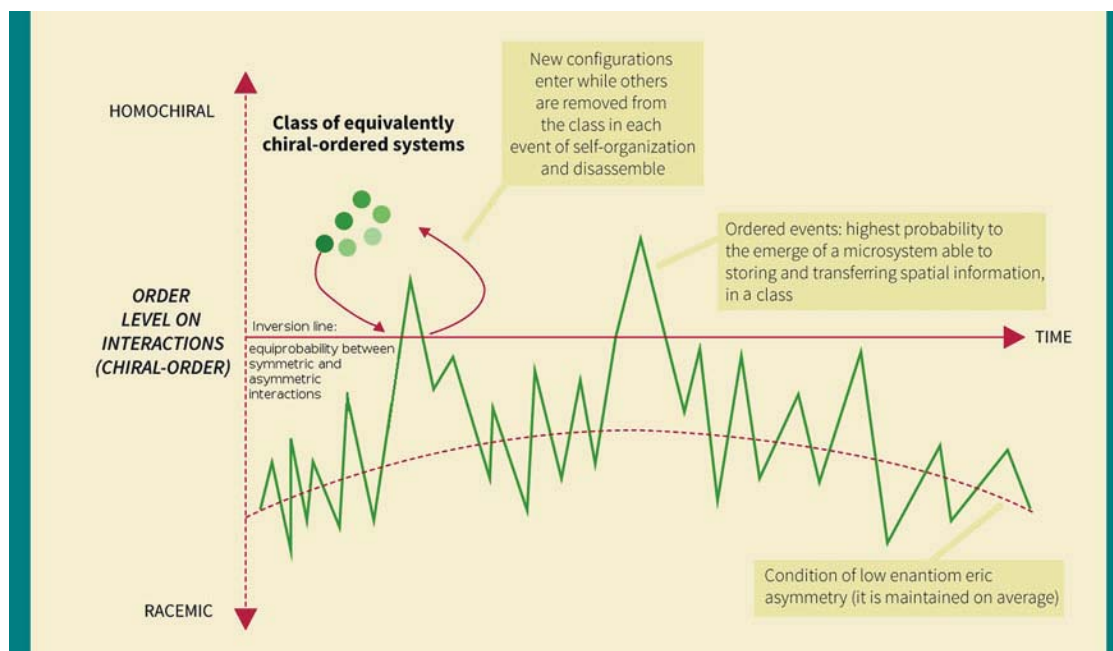


Fig. 2. Hypothetical curve illustrating the spontaneous self-organization events for a highly probable dynamics allowing to store and transfer spatial information in prebiotic systems. Data as presented follow Kompanichenko (sensu 2008).

incorporated into the configuration as an active component. Otherwise, if the polymer does not have behaviour as a conformer or if it is not actively incorporated into the configuration, even if it has a high chiral purity, it will be removed without effects on the chiral-order in the system configuration.

Abrupt events of high chiral-order may give way to self-organization dynamics by highly enantiopure peptides. They increase chiral asymmetry working as templates for enantioselective nucleation or oligomerization, whereas enduring conformers keep the chiral-order in configurations. In this class of equivalently enantiopure microsystems, the free energy might be stored in chiral-ordered polymers and may also exceed the internally produced entropy. As a result, the kinetically preferred pathway dominates at such times, over the thermodynamically preferred pathway. The 'optimal' balance among kinetically- and thermodynamically preferred pathways, going forward over the chiral asymmetry, is a key route to set the stage for the arrival of prebiotic (enantiopure-) self-replicating molecules, in accordance with the property proposed by Scott *et al.* (2014).

Figure 3 indicates two possible trends in chiral-order interactions as a consequence of environmental restrictions over the microsystem configurations. Due to the external perturbation is exerting constraints on interactions, and because the noise associated with the periodicity of the milieu is random, the systems do not take exactly the same configurations despite the environmental periodicity. Thus, we firstly noted that the possible configurations in a microsystem under certain external conditions do not represent all possible configurations that it can admit. We secondly observed a finite set (constrained by the milieu) that are not exactly the same set for equivalent stages in the cycle. In accordance with these observations,

unbalanced oscillations allow regularity on the configuration appearance with equivalent level of chiral-order, while it allows the diversity of peptides (and structures) in classes from the enantiopure-prebiotic microsystems. The possible configurations based on an extent of chiral-order are not depleted at all, but novel of them occur in each physicochemical cycle.

As shown in Fig. 3, the upper line indicates the evolutionary trend from the abrupt self-organization events. This may support a dynamic that is able to keep an acquired order and endure despite of external forces. Thus, the external influences act on the system when the configuration is dominated by interactions of high chiral-order. Subsequent development in configurations keeps chiral asymmetry in structures and environmental factors, that restrict certain dynamics while are enabling the active play for another ones, are the trigger. Bottom line illustrates the branch by which the external influences constrain a particular dynamics in any configuration, causing destabilization of the system when the maximum value of chiral-order in the self-organization event has been left behind. Therefore, it is not able to neutralize the external influences. Thus, it is oriented to disorder and eventually disappears as a unity.

Internal constraints have similar results that allow diversity in molecular configurations. However, these inner restrictions are randomly originated by incorporation of new molecular components or by random modifications in its architecture as observed in polymers. Thus, the favouring of a specific representative from a class of equivalently enantiopure systems also means the favouring of properties supported by the configuration and macromolecular structures belonging to that microsystem. Thus, the onset of biogenic systems is the result of the occurrence of informational structures involved in their configuration. Furthermore, potentially biogenic dynamics

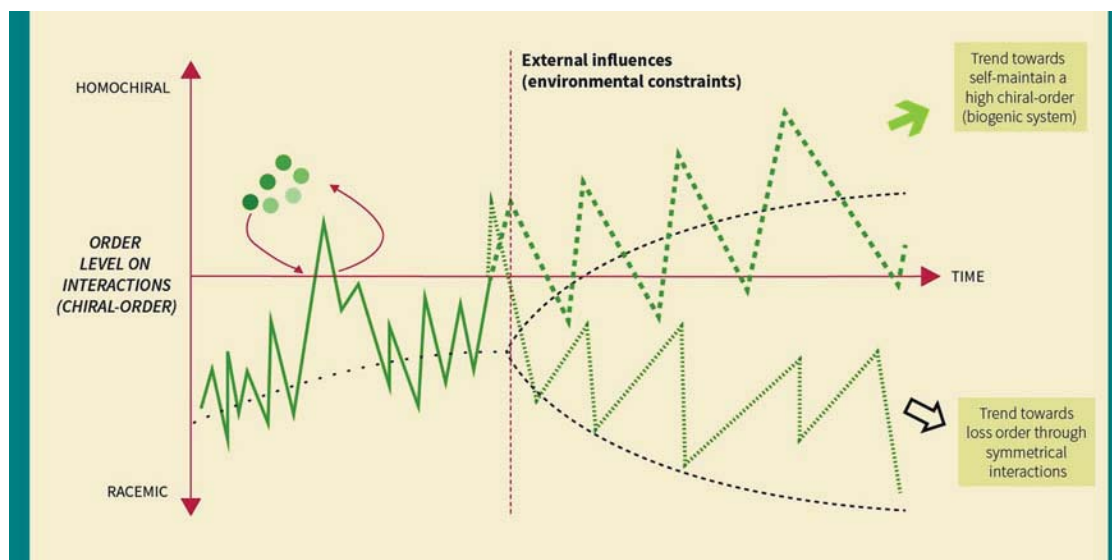


Fig. 3. Hypothetical curves illustrating two possible trends in chiral-order interactions caused by disturbance from the milieu, which induce bifurcation in chiral interactions and separation among prebiotic microsystems with low or high chiral-order. Data as presented follow Kompanichenko (*sensu* 2008).

from the spread of enantiopure-endurable-conformations may lead to a particular way of the thermodynamic trend inversion and reduce the distance between living and non-living systems.

Additionally, the microsystems can be oriented to keep a high chiral-order due to their interactions with the milieu as seen in the upper trend in Fig. 3, if this happens, the presence of enduring peptides coming from homochiral interactions might be assumed. The system composed in this manner may be favoured ('selected'), if it is able to store and transfer those enantiopure conformations. Due to drastic variations in the surroundings, enantiopure peptides which are resistant at a particular time, they are not at another moment, suffering spatial rearrangement or, even, they are disassembled. This allows the occurrence of new conformations in the microsystem, where they do not destabilize the configuration with their replacement and also support the integrity of the system. These enduring enantiopure conformers are emerging and consequently, the microsystem will remain with opportunities to maintain its highly chiral-ordered configuration and the flow of (supramolecular) spatial information. Following the trend that retains a high chiral-order, the homochiral dominate over the heterochiral interactions. So, if the environmental constraints are influencing the microsystem when chiral-asymmetric interactions promote the formation of enantiopure structures, then, the preferential polymerization of L-AAAs makes most plausible both the emergence of resistant conformers, and the maintenance of a configuration by buffering/counteraction of the external influences. As a consequence, an immediately adjacent event of self-organization is highly probable to occur.

In contrast, as seen at the bottom from Fig. 3, the trend towards loss of chiral-order in the system is defined when the chiral-asymmetric dynamics of self-organization has left behind its maximum value and goes into the stage of disassemble

of enantiopure structures. Here, the heterochiral interactions have a greater influence in the molecular configuration. As a consequence, the resistant low-enantiopure conformers cannot counteract the sharp disturbances from the milieu. In these cases, the spatial matching needs to spend many events of pairing to let a specific peptide that can support the induction of conformational changes. Thus, the general trend in this scenario is to lose both chiral-order and system unity.

Several examples of self-organization have been considered to explain the formation of organized structures or patterns in the prebiotic Earth, closely linked to the onset of life (Eigen 1971; Oparin & Gladilin 1980; Cornish-Bowden & Cárdenas 2008; Cleaves 2013). These kinds of processes give rise to spontaneous events with high order and dynamism, such as those reported by Leduc (1912). As was the process in the plasmogeny theory reported by Herrera (1924, 1942). In this regard, although the goal of synthesizing a living system in the laboratory was not reached by the later authors, their experiments have demonstrated that it is possible to abruptly generate ordered structures (with spatial and dynamical analogy to the biological forms) by the influence of physicochemical forces only. Additionally, the patterns in the Belousov–Zhabotinsky reaction are also examples from abiotic systems that can support the emergence of a heterogeneous dynamics, which are able to keep ordered patterns by themselves. Most likely, self-organization is a closely model for the formation of enantiopure peptides, whose stochastic self-assemble was the trigger for carrying of spatial information as an emergent property in the microsystem.

Once achieved the occurrence of chiral-asymmetric conformers in the configuration, the appearance of an autopoietic network can be supported (Varela *et al.* 1974). As a consequence, this putative enantiopure–autopoietic microsystem was able to maintain cohesion by itself, and it was also able

to support its subsequent development towards the ability to reproduce its (entire) configuration. So it evolved as a spatial and temporal unity, and the homochiral condition in the informational polymers (proteins and nucleic acids) is an accomplished consequence of this. Following the outcome of the biogenic system as an autopoietic network based on conformers with high L-enantiomeric purity, the properties that are commonly considered distinctive for life, such as to evolve, reproduce, to handle and differentially express information in nucleic acids (Trifonov 2011), it can support and deploy them in subsequent stages.

In addition, the influence of cooperative events during the structure formation may be considered. For example, the formation of asymmetric aggregates with high enantioselectivity has been introduced into discussions about the origin of the bio-homochirality (Micali *et al.* 2012). Also Gleiser *et al.* (2012) show these cooperative effects using mathematical modelling in chiral-selective polymerization from open network reactions. In this sense, Ribó *et al.* (2001) have reached asymmetric nucleation by stirring with achiral molecules, where an initial seed of nucleation with axial chirality is considered the inset for the cooperative process. However, the results and data as presented in these previous experiments are symmetric unless there is an asymmetric influence (see Palmans & Meijer 2007 for an overview about amplification of chirality). The non-symmetric influence which is considered in the present proposal is the chiral imbalance due to the input of the meteoritic EE.

As presented, our hypothesis leads to consider the occurrence of biogenic systems as a result of the managing of spatial information in chiral-ordered microsystems. This managing initially means that the prebiotic system was able to spread its endurable (peptide) structures, achieving the buffering or even the counteraction of the external influences. This spreading occurs through highly enantiopure conformers, which grants the possibility to store structural-stabilizing peptides. At the same time, the enantiopure conformers constitute the first informational entities that are capable to store environmental references in the system by stable conformations, as well as disseminate them through its configuration. Therefore, the microsystem becomes able to sustain its unity by itself at different conditions through time.

Conclusions

As we currently know, one of the most outstanding necessary conditions for the onset of a biogenic system is the existence of structures with an active ability to store and transfer spatial information that allows the system to be endurable. It is also requiring a particular conformation on highly enantiopure structures to deploy this property on (supramolecular) interactions. As a consequence, the enantiomeric purity allows the emergence of the informational property as collective trait in prebiotic polymers.

Subsequently, the environmental influences that cause deformations on the system configuration may be 'fixed' or stored in enantiopure peptides with ability to transfer spatial

information to other enantiopure polymers or equivalent chiral-asymmetric structures under forming processes. The mechanism for this transference can be similar to those deployed by extant prions, including the matching and the induction of conformational changes.

In addition, with a prebiotic system able to 'make use' of spatial information, the biogenic systems may emerge as a result of the transference of resistant conformations among enantiopure peptides, reducing the distance between living and non-living systems. It can be achieved a scenario of the thermodynamic trend inversion. The enantiopure peptides are very suitable structures for the start-point of the homochirality observed in current biological systems.

Thus, the theoretical proposal herein predicts that the ordered configuration in a biogenic system should be significantly influenced by spatial information, instead of being exclusively generated by sequences of polymers. Furthermore, we conclude that the properties of mutation and inheritance were not developed before definition of the structures that allow the management of (spatial) information. Rather, the molecular structures to store and transfer information must exist at first, in order to retain particular functional 'meaning' and such information can be subsequently 'inherited' and eventually modified. The carrying of spatial information by enantiopure conformers would have been an early bottleneck for the origin of life. Considering the above elements in such scenario, the bio-homochirality and life presumably have had the same origin.

Acknowledgements

For H. I. Cruz-Rosas this paper constitutes a partial fulfillment of the Doctoral granting-program from the Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, financially supported by the CONACyT (233810). G. Cocho wishes to thank the financial support provided by PAPIIT-UNAM project number IN107414. The authors thank Vladimir N. Kompanichenko from the Institute for Complex Analysis of Regional Problems, Russia, for providing literature and useful comments. We also thank Citlaly Andrade, for helping with the graphic design and Bertha Acuña from the University of Florida at Gainesville, for helping with the English review. We thank the Academic Editor and anonymous reviewers, their comments have significantly improved the final version of this paper.

References

- Arteaga, O., Canillas, A., Crusats, J., El-Hachemi, Z., Jellison, G.E. Jr., Llorca, J. & Ribó, J.M. (2010). Chiral biases in solids by effect of shear gradients: a speculation on the deterministic origin of biological homochirality. *Orig. Life Evol. Biosph.* **40**, 27–40.
- Berthod, A. (2006). Chiral recognition mechanisms. *Anal. Chem.* **78**(7), 2093–2099.
- Bonner, W.A. (1995). Chirality and life. *Orig. Life Evol. Biosph.* **25**, 175–190.
- Bonner, W.A., Greenberg, J.M. & Rubenstein, E. (1999). The extraterrestrial origin of the homochirality of biomolecules—rebuttal to a critique. *Orig. Life Evol. Biosph.* **29**, 215–219.

- Brack, A. (1977). β -Structures of alternating polypeptides and their possible role in chemical evolution. *Biosystems* **9**, 99–103.
- Brack, A. (2007). From interstellar amino acids to prebiotic catalytic peptides: a review. *Chem. Biodivers.* **4**(4), 665–679.
- Brack, A. & Orgel, L.E. (1975). β -Structures of alternating polypeptides and their possible prebiotic significance. *Nature* **256**, 383–387.
- Carroll, J.D. (2009). A new definition of life. *Chirality* **21**, 354–358.
- Chakrabarti, P. & Janin, J. (2002). Dissecting protein–protein recognition sites. *Proteins* **47**(3), 334–343.
- Cleaves, H.J. (2013). Prebiotic chemistry: geochemical context and reaction screening. *Life* **3**(2), 331–345.
- Cornish-Bowden, A. & Cárdenas, M.L. (2008). Self-organization at the origin of life. *J. Theor. Biol.* **252**, 411–418.
- Cronin, J. & Reisse, J. (2005). Chirality and the origin of homochirality. In *Lectures in Astrobiology*, ed. Gargaud, M., Barbier, B., Martin, H. & Reisse, J., pp. 473–515. Springer, Berlin Heidelberg.
- Cronin, J.R. & Pizzarello, S. (1997). Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* **275**, 951–955.
- Ehrenfreund, P. & Cami, J. (2010). Cosmic carbon chemistry: from the interstellar medium to the early Earth. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2**(12), a002097.
- Ehrenfreund, P. & Charnley, S. (2000). Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **38**, 427–483.
- Eigen, M. (1971). Self-organization of matter and the evolution of biological macromolecules. *Naturwissenschaften* **58**(10), 465–523.
- Eigen, M. (1993). The origin of genetic information: viruses as models. *Gene* **135**(1), 37–47.
- Fitz, D., Reiner, H., Plankensteiner, K. & Rode, B.M. (2007). Possible origins of biohomochirality. *Curr. Chem. Biol.* **1**, 41–52.
- Gabb, H.A., Jackson, M.R. & Sternberg, J.E. (1997). Modelling protein docking using shape complementarity, electrostatics and biochemical information. *J. Mol. Biol.* **272**, 106–120.
- Gleiser, M., Nelson, B.J. & Walker, S.I. (2012). Chiral polymerization in open systems from chiral-selective reaction rates. *Orig. Life Evol. Biosph.* **42**, 333–346.
- Herrera, A.L. (1924). *Biología y plasmogénia*. Herrero Hermanos, Mexico.
- Herrera, A.L. (1942). A new theory of the origin and nature of life. *Science* **96**(2479), 14–14.
- Hordijk, W., Hein, J. & Steel, M. (2010). Autocatalytic sets and the origin of life. *Entropy* **12**, 1733–1742.
- Israel, D.J. & Perry, J. (1990). What is Information? In *Information, Language and Cognition*, ed. Hanson, P., pp. 1–19. Vancouver: University of British Columbia Press.
- Janin, J. (1996). Protein–protein recognition. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **64**(2–3), 145–166.
- Jheeta, S. (2015). The routes of emergence of Life from LUCA during the RNA and Viral World: a conspectus. *Life* **5**(2), 1445–1453.
- Kaddour, H. & Sahai, N. (2014). Synergism and mutualism in non-enzymatic RNA polymerization. *Life* **4**(4), 598–620.
- Kauffman, S. (1986). Autocatalytic sets of proteins. *J. Theor. Biol.* **119**, 1–24.
- Kauffman, S. (1993). *Origins of Order: Self-organization and Selection in Evolution*. Oxford University Press, USA.
- Kauffman, S. (2011). Approaches to the origin of life on Earth. *Life* **1**(1), 34–48.
- Kawasaki, T., Hatase, K., Fujii, Y., Jo, K., Soai, K. & Pizzarello, S. (2006). The distribution of chiral asymmetry in meteorites: an investigation using asymmetric autocatalytic chiral sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5395–5402.
- Kofler, W. (2014). ‘Information’-from an evolutionary point of view. *Information* **5**(2), 272–284.
- Kohlas, J. & Schmid, J. (2014). An algebraic theory of information: an introduction and survey. *Information* **5**(2), 219–254.
- Kompanichenko, V.N. (2008). Three stages of the origin-of-life process: bifurcation, stabilization and inversion. *Int. J. Astrobiol.* **7**(1), 27–46.
- Kompanichenko, V.N. (2009). Changeable hydrothermal media as a potential cradle of life on a planet. *Planet. Space Sci.* **57**, 468–476.
- Kompanichenko, V.N. (2012a). Origin of life by thermodynamic inversion: a universal process. In *Genesis—in the Beginning*, ed. Seckbach, J., pp. 305–320. Springer, Netherlands.
- Kompanichenko, V.N. (2012b). Inversion concept of the origin of life. *Orig. Life Evol. Biosph.* **42**, 153–178.
- Kompanichenko, V.N. (2014). Emergence of biological organization through thermodynamic inversion. *Front. Biosci.* **6**, 208–224.
- Larralde, R., Robertson, M.P. & Miller, S.L. (1995). Rates of decomposition of ribose and other sugars: implications for chemical evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **92**(18), 8158–8160.
- Leduc, S. (1912). *La Biologie Synthétique*. A. Poinat, France.
- Lehn, J.M. (1990). Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**(11), 1304–1319.
- Lehn, J.M. (2007). From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **36**(2), 151–160.
- Lenski, W. (2010). Information: a conceptual investigation. *Information* **1**(2), 74–118.
- Lo Conte, L., Chothia, C. & Janin, J. (1999). The atomic structure of protein–protein recognition sites. *J. Mol. Biol.* **285**, 2177–2198.
- Maury, C.P.J. (2009). Self-propagating β -sheet polypeptide structures as prebiotic informational molecular entities: the amyloid world. *Orig. Life Evol. Biosph.* **39**, 141–150.
- Meierhenrich, U. (2008). A new record for chiral molecules in meteorites. In *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, ed. Meierhenrich, U., pp. 145–159. Springer, Berlin Heidelberg.
- Micali, M., Engelkamp, H., van Rhee, P.G., Christianen, P.C.M., Monsù Scolaro, L. & Maan, J.C. (2012). Selection of supramolecular chirality by application of rotational and magnetic forces. *Nat. Chem.* **4**(3), 201–207.
- Nooren, I.M.A. & Thornton, J.M. (2003). Structural characterisation and functional significance of transient protein–protein interactions. *J. Mol. Biol.* **325**, 991–1018.
- Ogayar, A. & Sánchez-Pérez, M. (1998). Prions: an evolutionary perspective. *Int. Microbiol.* **1**, 183–190.
- Oparin, A.I. & Gladilin, K.L. (1980). Evolution of self-assembly of probionts. *Biosystems* **12**, 133–145.
- Pablo, C.O. & Sauer, R.T. (1984). Protein–DNA recognition. *Annu. Rev. Biochem.* **53**, 293–321.
- Palmans, A.R.A. & Meijer, E.W. (2007). Amplification of chirality in dynamic supramolecular aggregates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8948–8968.
- Peczuh, M.W. & Hamilton, A.D. (2000). Peptide and protein recognition by designed molecules. *Chem. Rev.* **100**(7), 2479–2494.
- Pizzarello, S. (2006). The chemistry of life’s origin: a carbonaceous meteorite perspective. *Acc. Chem. Res.* **39**(4), 231–237.
- Pizzarello, S. (2007). The chemistry that preceded life’s origin: a study guide from meteorites. *Chem. Biodivers.* **4**, 680–693.
- Pizzarello, S. & Cronin, J.R. (2000). Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(2), 329–338.
- Pizzarello, S. & Groy, Th.L. (2011). Molecular asymmetry in extraterrestrial organic chemistry: an analytical perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 645–656.
- Pizzarello, S., Zolensky, M. & Turk, K.A. (2003). Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: chiral distribution and mineral association. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(8), 1589–1595.
- Radu, P. (2004). The early history of bio-information. In *Between Necessity and Probability: Searching for the Definition and Origin of Life*, ed. Radu, P., pp. 95–120. Springer, Berlin Heidelberg.
- Ribó, J.M., Crusats, J., Sagués, F., Claret, J. & Rubires, R. (2001). Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions. *Science* **292**, 2063–2066.
- Scott, W.G., Szöke, A., Blaustein, J., O’Rourke, S.M. & Robertson, M.P. (2014). RNA catalysis, thermodynamics and the origin of life. *Life* **4**(2), 131–141.
- Sephton, M.A. (2002). Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Nat. Prod. Rep.* **19**, 292–311.

- Shannon, C.E. (1948). A mathematical theory of communication. *Bell Syst. Tech. J.* **27**, 379–423, 623–656.
- Shapiro, R. (2000). A replicator was not involved in the origin of life. *IUBMB Life* **49**(3), 173–176.
- Simonneaux, G., Srour, H., Le Maux, P., Chevance, S. & Carrie, D. (2014). Metalloporphyrin symmetry in chiral recognition and enantioselective catalysis. *Symmetry* **6**, 210–221.
- Spach, G. & Brack, A. (1979). β -Structures of polypeptides with L- and D-residues. Part II. –Statistical analysis and enrichment in enantiomer. *J. Mol. Evol.* **13**, 47–56.
- Tamura, K. (2011). Molecular basis for chiral selection in RNA aminoacylation. *Int. J. Mol. Sci.* **12**(7), 4745–4757.
- Trifonov, E.N. (2011). Vocabulary of definitions of life suggests a definition. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **29**(2), 259–266.
- Tyagi, N.K., Kumar, A., Goyal, P., Pandey, D., Siess, W. & Kinne, R.K.H. (2007). D-Glucose-recognition and phlorizin-binding sites in human sodium/d-glucose cotransporter 1 (hSGLT1): a tryptophan scanning study. *Biochemistry* **46**, 13616–13628.
- Varela, F.J., Maturana, H.R. & Uribe, R. (1974). Autopoiesis: the organization of living systems, its characterization and a model. *Biosystems* **5**, 187–196.
- Williamson, J.R. (2000). Induced fit in RNA–protein recognition. *Nat. Struct. Biol.* **7**(10), 834–837.
- Woolf, N.J. (2015) A hypothesis about the origin of biology. *Orig. Life Evol. Biosph.* **45**, 257–274.
- Yang, W., He, H. & Drucekhammer, D.G. (2001). Computer-guided design in molecular recognition: design and synthesis of a glucopyranose receptor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**(9), 1714–1718.
- Yin, P., Zhang, Z.M., Lv, H., Li, T., Haso, F., Hu, L., Zhang, B., Bacsá, J., Wei, Y., Gao, Y., Hou, Y., Li, Y.G., Hill, C.L., Wang, E.B. & Liu, T. (2015). Chiral recognition and selection during the self-assembly process of protein-mimic macroanions. *Nat. Commun.* **6**: 6475, doi: 10.1038/ncomms7475.

7. DISCUSIÓN

Se ha presentado en esta tesis el hallazgo de nanotubos de carbono multipared y tipo bambú en muestras del meteorito Allende. Este resultado se ha considerado como la primera evidencia de que existe una superficie orgánica de reacción sobre las condritas carbonáceas. Tomando como referencia lo que se ha planteado en la *Primera parte* de este trabajo, cuyos resultados y argumentos ampliados pueden encontrarse en el *Anexo 1*, los nanotubos de carbono quirales son capaces de determinar el sentido en los excesos enantioméricos de una reacción de síntesis de moléculas quirales, como lo son los aminoácidos. De este modo es lícito asumir que los excesos L-enantioméricos en estas moléculas sobre la superficie de los meteoritos pueden deberse a la presencia de nanotubos quirales. Sin embargo, no se está pasando por alto que este es apenas el primer resultado, pues hace falta realizar el análisis de los nanotubos observados y confirmar si existe quiralidad axial en ellos. Este análisis de la existencia de quiralidad puede hacerse por alguno de dos protocolos experimentales: como un primer protocolo, los nanotubos meteoríticos pueden extraerse de muestras del meteorito Allende (siguiendo el método de Becker y colaboradores, en los trabajos de 1999 y 2000, para la extracción de fullerenos de muestras de meteoritos) y ser empleados como iniciadores en una reacción de autocatálisis como lo es la reacción de Soai, la cual produce excesos enantioméricos si el iniciador presenta proporciones asimétricas en sus enantiómeros; el otro posible protocolo es el empleo de la microscopía Raman, la cual puede arrojar valores que determinen si la muestra analizada es quiral, aunque sólo aporta esa información (si la muestra es o no quiral). De ser positivo el resultado de que los nanotubos del meteorito Allende sean quirales (o presenten dominios quirales), el siguiente paso es determinar si sus proporciones enantioméricas son asimétricas y adicionalmente si pueden producir los excesos L-enantioméricos en los aminoácidos con los valores reportados en la literatura: para el primer caso de determinar el sentido de la asimetría, la reacción de Soai lo evidenciaría; para el caso de determinar si son capaces de sesgar la síntesis de aminoácidos, es suficiente realizar una reacción de síntesis de tipo Strecker sobre los nanotubos del meteorito y medir las proporciones enantioméricas generadas. En el escenario donde esta superficie quiral actúe de manera sinérgica con la luz circularmente polarizada, para poder determinar la viabilidad de dicho proceso se requiere reproducir los experimentos de Bernstein y colaboradores (2002), Caro y colaboradores (2002), así como el de De Marcellus y colaboradores (2011), empleando nanotubos de carbono quirales como uno de los componentes de los hielos análogos a los interestelares.

Estos son trabajos que deben realizarse tanto de manera experimental como teórica, y son las rutas de investigación que se abren con esta tesis. Por ahora, este resultado es importante por sí mismo al ser el primer indicio de la existencia de nanotubos de carbono en el medio interestelar, y permite justificar la hipótesis que se ha propuesto de que estos componentes macromoleculares pudieron haber influido de manera determinante para provocar los excesos L-enantioméricos medidos para los aminoácidos de las condritas carbonáceas. Estamos conscientes de que esto es el inicio de una serie de estudios que podrán permitir que la propuesta se confirme o se rechace, pues nuestra hipótesis parte del análisis de una muestra de un tipo de condrita carbonácea (el Allende) y desde este resultado particular se hace la generalización hacia las demás condritas carbonáceas.

Una vez teniendo este escenario teórico donde proponemos un mecanismo para la ruptura de la simetría en el medio interestelar, es lícito, para construir la segunda propuesta de este trabajo, tomar como un supuesto la entrada de asimetría quiral a la Tierra prebiótica debida al impacto de meteoritos carbonáceos y demás cuerpos interestelares durante la etapa de acreción y enfriamiento de la superficie. Como se ha expuesto en la *Segunda parte* de la tesis, y cuyos argumentos pueden verse de manera detallada en el *Anexo 2*, la hipótesis que aquí se plantea no sigue el supuesto que se ha explorado en los escenarios del origen de la vida que considera la información codificada en secuencias de polímeros. Debido a esto, no puede evaluarse por completo mediante los métodos experimentales y teóricos que se han empleado en estos modelos; sin embargo, otros trabajos que conforman los antecedentes y bases de esta hipótesis han propuesto métodos mediante los cuales se puede poner a prueba. De manera experimental, asumiendo un ambiente con asimetría quiral, los trabajos pioneros de Leduc (1912) y Herrera (1924) pueden tomarse como una primera aproximación tratando de obtener sistemas dinámicos que puedan emerger sobre la base de una alta pureza enantiomérica. En términos generales, estos trabajos se basan en buscar las condiciones de inestabilidad necesarias que posibiliten la emergencia de una dinámica que mantenga algún orden en el sistema. Aquí no se trataría de inducir el crecimiento de cristales, sino la aparición de arreglos geométricos en estructuras orgánicas enantiopuras (péptidos, en nuestro caso) que soporten una dinámica de emparejamiento supramolecular y transferencia de conformaciones espaciales, es decir, la emergencia de un sistema que pueda mantener, por algún un tiempo, una organización interna como lo señalan Cornish-Bowden y Cárdenas (2008). De ser positivo el resultado, esto no supondría la síntesis de un sistema vivo en el laboratorio, sino solamente la evidencia experimental de que la dinámica que aquí se está proponiendo, puede emerger

por algún proceso de autoorganización y mantener una configuración interna mediante el flujo de información espacial.

Este tipo de protocolos deben plantearse sobre la base de nuevos resultados experimentales, pero dando mayor peso a que sean propuestos nuevos planteamientos teóricos, como lo expone Hans Kuhn (2008) cuando argumenta que para el caso de la investigación en el origen de la vida, los planteamientos teóricos son los que deben guiar el diseño de nuevos experimentos que permitan avanzar en el entendimiento de dicho fenómeno, y no esperar a tener resultados experimentales para proponer nuevas ideas. En este sentido, la matemática que considero que describe mejor la hipótesis que en esta tesis se plantea, es la basada en la teoría de grupos. Este tipo de modelos algebraicos con perspectiva conjuntista han sido abordados en los trabajos de Rosen (1966, 1971) con sus sistemas (M, R) que representan el mantenimiento del orden interno en un sistema. Los conjuntos autocatalíticos y autosostenibles propuestos por Hordij y Steel (2004, 2010) también pueden servir como base para generar modelos matemáticos donde pueda incluirse la información espacial en un sistema, debido a que enfatizan las propiedades globales de éste y sus dinámicas.

La propuesta que se ha presentado en esta tesis de que la vida inició basada en el flujo de información espacial es una hipótesis plausible y es consistente en sus argumentos, por lo que debe de ser explorada tanto experimental como teóricamente.

8. CONCLUSIONES

1.- Se tiene la primera evidencia de la presencia de nanotubos de carbono en muestras del meteorito Allende. Estos nanotubos presentan estructura multipared y tipo bambú.

2.- Los nanotubos encontrados permiten justificar el escenario teórico de la ruptura espontánea de la simetría en el medio interestelar inducida por una superficie de reacción quiral la cual, de acuerdo con nuestra hipótesis, está conformada por estos nanotubos de carbono, misma que argumentamos que condujo a los excesos L-enantioméricos observados para los aminoácidos de las condritas carbonáceas. Su papel sinérgico con la LCP pudo ser el de un mecanismo de amplificación de los excesos L-enantioméricos iniciados por la luz quiral.

3.- Los componentes con asimetría quiral contenidos en las condritas carbonáceas permiten proponer un escenario para el origen de la vida asumiendo un ambiente prebiótico con dominio de los L-aminoácidos.

4.- De acuerdo con la hipótesis aquí planteada, el mecanismo mediante el cual una elevada pureza enantiomérica en un sistema prebiótico puede conducir a una dinámica biogénica es permitiendo al sistema soportar un flujo de información espacial en sus interacciones supramoleculares.

5.- En el escenario aquí propuesto se afirma que el sistema biogénico que dio paso a los sistemas vivos fue uno capaz de manejar información espacial, en lugar de la información codificada en secuencias de polímeros. De este modo, un sistema basado en péptidos puede ser considerado un verdadero sistema de información (espacial).

6.- Sobre la base de lo que aquí se ha expuesto, podemos asegurar que los procesos fisicoquímicos que tuvieron lugar en el medio interestelar se encuentran estrechamente relacionados con el fenómeno del origen de la vida, al permitir la emergencia de un sistema biogénico con alto orden quiral en la Tierra prebiótica. Esta hipótesis puede generalizarse a ambientes fuera de la Tierra, donde la asimetría quiral es una propiedad necesaria para la emergencia de un sistema vivo.

-FIN-

9. BIBLIOGRAFÍA

- Abel** David L., y **Trevors** Jack T. **2005**. Three subsets of sequence complexity and their relevance to biopolymeric information. *Theoretical Biology and Medical Modelling*, 2(1): 1.
- Abel** David L. **2009**. The biosemiosis of prescriptive information. *Semiotica*, 2009(174): 1-19.
- Amelin** Yuri y **Krot** Alexander. **2007**. Pb isotopic age of the Allende chondrules. *Meteoritics and Planetary Science*, 42: 1321-1335.
- Arteaga** Oriol, **Canillas** Adolf, **Crusats** Joaquim, **El-Hachemi**, Zoubir, **Jellison Jr** Gerald E., **Llorca** Jordi y **Ribó** Josep M. **2010**. Chiral biases in solids by effect of shear gradients: A speculation on the deterministic origin of biological homochirality. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 40(1): 27-40.
- Becker** Luann, **Bunch** Theodore E., y **Allamandola** Louis J. **1999**. Higher fullerenes in the Allende meteorite. *Nature*, 400(6741): 227-228.
- Becker** Luann, **Poreda** Robert J., y **Bunch** Ted E. **2000**. Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(7): 2979-2983.
- Bernstein** Max P., **Dworkin** Jason P., **Sandford** Scott A., **Cooper** George W., y **Allamandola** Louis J. **2002**. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879): 401-403.
- Bonner** William A., y **Rubenstein** Edward. **1987**. Supernovae, neutron stars and biomolecular chirality. *Biosystems*, 20(1): 99-111.
- Bonner** William A. **1991**. The origin and amplification of biomolecular chirality. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21(2): 59-111.
- Bonner** William A., **Rubenstein** Edward y **Brown** George S. **1999**. Extraterrestrial handedness: A reply. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 29(3): 329-332.
- Bordács** S., **Kézsmárki** I., **Szaller** D., **Demkó** L., **Kida** N., **Murakawa** H., **Onose** Y., **Shimano** R., **Rõõm** T., **Nagel** U., **Miyahara** S., **Furukawa** N., y **Tokura** Y. **2012**. Chirality of matter shows up via spin excitations. *Nature Physics*, 8(10): 734-738.
- Brack** André. **2007**. From interstellar amino acids to prebiotic catalytic peptides: a review. *Chemistry & Biodiversity*, 4(4): 665-679.

- Caro** G. M., Meierhenrich U. J., Schutte W. A., Barbier B., Segovia A. A., Rosenbauer H., Thiemann W. H.-P., Brack A., y Greenberg J. M. **2002**. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879): 403-406.
- Carroll** James D. **2009**. A new definition of life. *Chirality*, 21(3): 354-358.
- Cornish-Bowden** Athel y Cárdenas María Luz. **2008**. Self-organization at the origin of life. *Journal of theoretical biology*, 252(3): 411-418.
- Cronin** John R., y MooreCarleton B. **1971**. Amino acid analyses of the Murchison, Murray, and Allende carbonaceous chondrites. *Science* 172(3990): 1327-1329.
- Cronin**, John R., y Pizzarello Sandra. **1983**. Amino acids in meteorites. *Advances in Space Research*, 3(9): 5-18.
- Cronin** John y Reisse Jacques. **2005**. Chirality and the origin of homochirality. En: *Lectures in Astrobiology*, M. Gargaud et al. (Ed.), Vol. I, pp. 473–515, Springer Berlin Heidelberg.
- De Marcellus** Pierre, Meinert Cornelia, Nuevo Michel, Filippi Jean-Jacques, Danger Grégoire, Deboffe Dominique, Nahon Laurent, Le Sergeant d’Hendecourty Louis y Meierhenrich Uwe J. **2011**. Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light. *The Astrophysical Journal Letters*, 727(2): L27.
- Ehrenfreund** Pascale y Cami Jan. **2010**. Cosmic carbon chemistry: from the interstellar medium to the early Earth. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2(12): a002097.
- Eigen** Manfred. **1971**. Selforganization of matter and the evolution of biological macromolecules. *Naturwissenschaften* 58(10): 465-523.
- Eigen** Manfred y Schuster Peter. **1977**. A principle of natural self-organization. *Naturwissenschaften*, 64(11): 541-565.
- Garvie** Laurence A. J., y Buseck Peter R. **2004**. Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3): 431-439.
- Gilbert** Walter. **1986**. Origin of life: The RNA world. *Nature*, 319(6055).
- Harada** K. A. O. R. U., y Hare P. E. **1980**. Analyses of amino acids from the Allende meteorite. *Biogeochemistry of Amino Acids*, John Wiley, New York, pp: 169-181.
- Harris** P. J. F., Vis R. D., y Heymann D. **2000**. Fullerene-like carbon nanostructures in the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(3): 355-359.
- Herrera** Alfonso Luis. **1924**. Biología y plasmogenia. *Herrero Hermanos*, Mexico.

- Herrera** Alfonso Luis. **1932**. La plasmogenia, nueva ciencia del origen de la vida. *Cuadernos de cultura LXIX* (México). Edición digital Valencia, España:
<http://www.valencia.edu/~orilife/textos/Plasmogenia.pdf>
- Hordijk** Wim y Steel Mike. **2004**. Detecting autocatalytic, self-sustaining sets in chemical reaction systems. *Journal of theoretical biology*, 227(4): 451-461.
- Hordijk** Wim, Hein Jotun y Steel Mike. **2010**. Autocatalytic sets and the origin of life. *Entropy* 12(7): 1733-1742.
- Jheeta** Sohan. **2015**. The routes of emergence of life from LUCA during the RNA and viral world: A Conspectus. *Life*, 5(2): 1445-1453.
- Kauffman** Stuart A. **1986**. Autocatalytic sets of proteins. *Journal of theoretical biology*, 119(1): 1-24.
- Kauffman** Stuart A. **1993**. The origins of order: self organization and selection in evolution. *OxfordUniversity Press*, USA.
- Kauffman** Stuart A. **2011**. Approaches to the Origin of Life on Earth. *Life*, 1(1): 34-48.
- Kawasaki** Tsuneomi, Hatase Kunihiko, Fujii Yusuke, Jo Kazumichi, Soai Kenso y Pizzarello Sandra. **2006**. The distribution of chiral asymmetry in meteorites: An investigation using asymmetric autocatalytic chiral sensors. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(21): 5395-5402.
- Kitagawa** Yuichi, Segawa Hiroshi e Ishii Kazuyuki. **2011**. Magneto-Chiral Dichroism of Organic Compounds. *Angewandte Chemie*, 123(39): 9299-9302.
- Kompanichenko** Vladimir. **2008**. Three stages of the origin of life process: bifurcation, stabilization and inversion. *International Journal of Astrobiology*, 7(01): 27-46.
- Kompanichenko** Vladimir. **2009**. Changeable hydrothermal media as potential cradle of life on a planet. *Planetary and Space Science*, 57(4): 468-476.
- Kompanichenko** Vladimir. **2012a**. Inversion concept of the origin of life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42(2-3): 153-178.
- Kompanichenko** Vladimir. **2012b**. Origin of Life by Thermodynamic Inversion: A Universal Process. *Genesis-In The Beginning*. Springer Netherlands, 305-320.
- Kompanichenko** Vladimir. **2014**. Emergence of biological organization through thermodynamic inversion. *Frontiers in bioscience (Elite edition)* 6: 208-224.
- Krot** Alexander N., Yurimoto Hisayoshi, Hutcheon Ian D., Libourel Guy, Chaussidon Marc, Tissandier Laurent, Petaev Michael I., MacPherson Glenn J., Paque-Heather Julie y Wark David. **2007**. Type

- C Ca, Alrich inclusions from Allende: Evidence for multistage formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17): 4342-4364.
- Kuhn** Hans. **2008**. Origin of life—symmetry breaking in the universe: Emergence of homochirality. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(1): 3-11.
- Le Guillou** Corentin, Rouzaud Jean-Noël, Bonal Lydie, Quirico Eric, Derenne Sylvie y Remusat Laurent. **2012**. High resolution TEM of chondritic carbonaceous matter: metamorphic evolution and heterogeneity. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(3): 345-362.
- Leduc** Stéphane. **1912**. La Biologie Synthétique. A. Poinat, Francia.
- Maury** C. P. J. **2009**. Self-propagating β -sheet polypeptide structures as prebiotic informational molecular entities: the amyloid world. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 39(2): 141-150.
- Meinert** Cornelia, Myrgorodska Iuliia, De Marcellus Pierre, Buhse Thomas, Nahon Laurent, Hoffmann Søren V., Le Sergeant d'Hendecourty Louis y Meierhenrich Uwe J. **2016**. Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, 352(6282): 208-212.
- Ogayar** Alfonso y Sánchez-Pérez Miguel. **1998**. Prions: an evolutionary perspective. *International Microbiology*, 1: 183-190.
- Pizzarello** Sandra, Feng X., Epstein S., y Cronin J. R. **1994**. Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5579-5587.
- Pizzarello** Sandra y Cronin J. R. **2000**. Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 329-338.
- Pizzarello** Sandra, Zolensky Michael y Turk Kendra A. **2003**. Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: chiral distribution and mineral association. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8): 1589-1595.
- Pizzarello** Sandra, Huang Yongsong y Fuller Megan. **2004**. The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4963-4969.
- Pizzarello** Sandra y Huang Yongsong. **2005**. The deuterium enrichment of individual amino acids in carbonaceous meteorites: a case for the presolar distribution of biomolecule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 599-605.

- Pizzarello** S., Cooper G. W., y Flynn G. J. **2006**. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites and the early solar system II*, 1: 625-651.
- Pizzarello** Sandra, Schrader Devin L., Monroe Adam A., y Lauretta Dante S. **2012**. Large enantiomeric excesses in primitive meteorites and the diverse effects of water in cosmochemical evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(30): 11949-11954.
- Pizzarello** Sandra. **2007**. The chemistry that preceded life's origin: A study guide from meteorites. *Chemistry & biodiversity*, 4(4): 680-693.
- Radu** Popa. **2005**. The Early History of Bio-Information. En: *Between Necessity and Probability: Searching for the Definition and Origin of Life*, Radu P. (Ed.). Springer Berlin Heidelberg, 95-120.
- Rikken** G. L. J. A., y Raupach E. **1997**. Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature*, 390(6659): 493-494.
- Rikken** G. L. J. A., & Raupach E. **2000**. Enantioselective magnetochiral photochemistry. *Nature*, 405(6789): 932-935.
- Rosen** Robert. **1966**. A note on replication in (M, R)-systems. *The Bulletin of mathematical biophysics*, 28(2): 149-151.
- Rosen** Robert. **1971**. Some realizations of (M, R)-systems and their interpretation. *The Bulletin of mathematical biophysics*, 33(3): 303-319.
- Rubenstein** E., Bonner W. A., Noyes H. P., y Brown G. S. **1983**. Supernovae and life. *Nature*, 306: 118.
- Sánchez-Rubio** Gerardo. **1992**. Allende, una piedra extraordinaria. *Boletín de mineralogía*, 5(1): 38-43.
- Shannon** Claude Elwood. **1948**. A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, 27: 379-423, 623-656.
- Shapiro** Robert. **2000**. A replicator was not involved in the origin of life. *IUBMB life*, 49(3): 173-176.
- Thiemann** W., y Jarzak U. **1981**. A new idea and experiment related to the possible interaction between magnetic field and stereoselectivity. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 11(1): 85-92.
- Torres** Isaac. **2016**. El meteorito Allende fue parte de un planeta en los inicios del Sistema Solar. En nota del periódico La Crónica 9/08/2016: <http://www.cronica.com.mx/notas/2016/977170.html>

- Varela** Francisco G., Maturana Humberto R., y Uribe Ricardo. **1974**. Autopoiesis: the organization of living systems, its characterization and a model. *Biosystems*, 5: 187-196.
- Wächtershäuser** Günter. **1990**. Evolution of the first metabolic cycles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 87(1): 200-204.
- Wagniere** G., y Meier A. **1983**. Difference in the absorption coefficient of enantiomers for arbitrarily polarized light in a magnetic field: a possible source of chirality in molecular evolution. *Experientia*, 39(10): 1090-1091.
- Woese** Carl. **1967**. The genetic code. 179-195.
- Woolf** Neville J. **2015**. A hypothesis about the origin of biology. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 45(1-2): 257-274.

