



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**“ESTABILIDAD DE LA GUANINA Y CITOSINA EN
DISOLUCIÓN ACUOSA Y SUSPENSIÓN CON
MONTMORILLONITA SÓDICA: SIMULACIONES DE
CHARCAS EN LA TIERRA PRIMITIVA”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

P R E S E N T A:

ALEJANDRO PAREDES ARRIAGA



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA
Ciudad Universitaria, Cd. Mex., 2018**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Apellido paterno
Apellido materno
Nombre(s)
Teléfono
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Carrera
Número de cuenta

Paredes
Arriaga
Alejandro
04455-5190-2321
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Ciencias de la Tierra
31132555 1

2. Datos del tutor

Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

Dra.
Alicia
Negrón
Mendoza

3. Datos del sinodal 1

Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

Dra.
María Guadalupe
Cordero
Tercero

4. Datos del sinodal 2

Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

Dr.
Alejandro
Heredia
Barbero

5. Datos del sinodal 3

Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

Dra.
Karina Elizabeth
Cervantes
de la Cruz

6. Datos del sinodal 4

Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

Dr.
Juan Francisco
Sánchez
Beristain

7. Datos del trabajo escrito.

Título

ESTABILIDAD DE LA GUANINA Y
CITOSINA EN DISOLUCIÓN ACUOSA Y
SUSPENSIÓN CON MONTMORILLONITA
SÓDICA:
SIMULACIONES DE CHARCAS EN LA
TIERRA PRIMITIVA

Subtítulo

Número de páginas

Año

66 p.
2018.

DEDICATORIA:

A mi madre, Vicky, que lo ha dado todo porque sea la mejor persona posible. Sin sus enseñanzas jamás habría llegado a ser quien soy hoy y mis aspiraciones nunca hubieran sido tan grandes. Gracias por darme mi oportunidad en la vida.

A mi hermana, Melissa, que siempre está para escuchar, criticar y aconsejarme, por ser un motivo para despertar a diario y tratar de ser un mejor ejemplo para ella.

A mi padre, Alejandro, que siempre hemos estado el uno para el otro, escuchándonos, admirándonos y amándonos. Gracias por apoyarme en este camino.

A mi abuelita, July, que has sido imprescindible en mi vida, sin tu amor incondicional no sé donde estaría.

A Francisco Padilla, por ser mi amigo incondicional, crecer conmigo y siempre tener la manera de levantarme el ánimo, gracias por estar en los momentos más complicados.

A “Paco” Beristain, fuiste de las pocas personas que desde un inicio creyó en mí. Mil gracias por tus enseñanzas, no sólo académicas sino de vida, por tus consejos y por siempre estar ahí para escucharme y esclarecer mi cabeza en los momentos más turbios sin juzgarme.

A Adriana Melendez y Jorge Cruz, pocos amigos y profesores como ustedes, creyeron en mí, me apoyan académica y personalmente siempre. Me han enseñado a trabajar con amor y dedicación.

A Luz M. Blaz; amiga, en tu compañía la carrera fue realmente una aventura divertida, retadora, y apasionante, gracias por darle un balance a mi día a día.

A Daniel Mendiola y Marcos Mata; la vida te cruza con personas sorprendentes en momentos que uno ve demasiado turbios, el apoyo mutuo jamás se olvidará.

A ti, Silvana Flores, por ser mi apoyo y musa, una de mis motivaciones para ser mejor persona y mejor profesional. Sin tu amor y amistad todo hubiese sido mucho más complicado. Das luz y felicidad a mi vida estés presente o no.

A Luz Arely Carrillo, tus enseñanzas la llevo y llevaré siempre conmigo, cada clase que doy recuerdo tus palabras y me ayudan a realizar mejor mi labor. Gracias por brindarme tu amistad.

A ti, Ana Hdez., por no dejarme olvidar que la vida sigue, sea cual sea la situación, y que todo puede cambiar.

A ustedes; Nathi, Jairo, Cris y Vic por ayudarme en etapas particulares de mi vida, corrigiendo y apoyando mis decisiones.

Al Dr. Héctor Vázquez, gracias por las horas de ñoñería y parloteo, y por confiar en mi juicio, siempre es interesante y divertido poder hablar contigo.

A la Dra. Karina Cervantes, Dra. Guadalupe Cordero y Dra. Antígona Segura; prácticamente ustedes fueron quienes me dieron mi formación en ciencia espacial, sus enseñanzas las llevo en la cabeza y el corazón, espero algún día ser tan bueno como ustedes, las admiro.

A mis estudiantes; cada uno me ha enseñado más de lo que se imaginan, me siento inmensamente afortunado por poder transmitir lo poco que sé a ustedes, agradezco el brindarme su confianza y, en casos particulares, su amistad. Me seguiré esforzando día a día por ser un mejor profesor, una mejor persona, para ustedes y las futuras generaciones de científicos mexicanos.

A ustedes: Fis. Pavel, Dra. Valerie Pompa, Biol. Brenda Carrasco, Dra. Sara Cruz, Ing. Rojo, Dra. Sara Cruz, M. en C. Felipe Rincón, Dra. Adriana Andraca, Dr. José Luís Gutiérrez, Ing. Lina Santillán, M. en C. Eduardo Becerra, Dr. Guillermo Montero, M. en C. Sergio Aburto, Dr. Francisco Mandujano, Dr. Marcos Ley Koo, Dr. Dante Morán, Dr. Luis Espinoza, Dr. Faustino Sánchez, Dr. Antonio Lazcano, M. en C. Paola Molina, MCIM Aitor Lander de Icaza, Dr. Ángel Cecilio, M. en C. Eduardo López, Dra. Ana L. Rivera, entre otros más. Lo sepan o no, cada uno de ustedes me han dado enseñanzas que no olvidaré, han sido indispensables en mi formación e inculcaron en mí el amor por la ciencia.

A Ciencias de la Tierra, la Facultad de Ciencias, el Instituto de Ciencias Nucleares y a la UNAM, me han acogido, dado un hogar y me muestran a diario lo maravilloso que es la vida, las personas, la Tierra y todo el universo.

AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Alicia Negrón que siempre me apoyó, confió en mí y me dio mis primeras oportunidades de trabajo. Por compartir parte de su inmensa sabiduría conmigo, tanto académica como personal. La admiro y la aprecio en demasía. Espero que algún día podamos trabajar como colegas.

Al Dr. Alejandro Heredia que has sido trascendental en mi formación, académica y personal. Por los consejos, las charlas impersonales, y por guiar el desarrollo de este trabajo.

A Adriana Meléndez, por la paciencia que me tuviste al comenzar a trabajar en el laboratorio y siempre tener una opinión sincera hacia mí y mi trabajo.

A Claudia Camargo, por apoyarme en los laboratorios, brindarme tu compañía y enseñarme algo nuevo cada que platicamos.

Al Dr. Sergio Ramos, sus palabras y consejos han marcado, de una u otra manera, mi forma de percibir la academia y la vida.

A la Dra. Karina E. Cervantes, por las charlas y el apoyo abundando a este trabajo que fue imprescindible para direccionarlo

A la Dra. Guadalupe Cordero, por sus consejos y aportes a este trabajo, ha sido un verdadero privilegio tenerla a usted como sinodal.

Al Dr. Francisco Beristain, por ayudarme a dar dirección a este trabajo desde mucho antes de que fuese nombrado como parte del jurado.

A la Dra. Teresa Pi Puig, por la ayuda con los experimentos y análisis en difracción de rayos X.

A Saúl, Jorge, Nelly, Lucy, Adri, Víctor, Ulises, Ernesto..., en general, a todo el laboratorio de evolución química y química de radiaciones. Tanto los doctores como los estudiantes en diferentes grados, no sólo te enseñan a ser buen profesional, sino buena persona.

A la Dra. Ana Cacavari, por confiar en mí para dar mi primer grupo como profesor titular, y brindarme su apoyo.

Aunque ya los mencioné por separado, agradezco a cada persona que aceptó ser parte de este jurado. Cuando pensé en quienes podrían ser parte de él fue complicado pero me da

mucho gusto que fueran ustedes, cada uno ha sido trascendental académica y personalmente para mí.

Al M. en C. Benjamín Leal Acevedo y T.A. Francisco García Flores por su ayuda para la realización de la irradiación de las muestras.

A los proyectos PAPIIT: IN 111116. “Radiólisis y termólisis de compuestos de importancia prebiótica en la evolución química”; e IN IN106215. “Influencia de la actividad humana en las variaciones climáticas terrestres; por las becas otorgadas para la realización de este trabajo.

ÍNDICE.....	I
1. Resumen.....	IV
2. Introducción.....	VIII
2.1 Estudio del origen de la vida y la evolución química.....	VIII
2.2 Condiciones de la Tierra primitiva	IX
2.3 Las arcillas y las moléculas orgánicas.....	XI
2.4 Síntesis prebiótica.....	XIV
2.4.1 Primera síntesis prebiótica de una purina: Oro, (1951).....	XIV
2.4.2 La importancia del ácido cianhídrico y el mecanismo de reacción para la síntesis de una purina: la adenina.....	XV
2.4.3 Síntesis de guanina.....	XVII
2.4.4 Síntesis de citosina.....	XVIII
2.5 Radiólisis del agua.....	XX
3. Justificación y objetivos.....	XXII
4. Metodología experimental.....	XXIII
4.1 Materiales, reactivos e instrumentación de análisis.....	XXIV
4.2 Preparación de las disoluciones iniciales para la determinación de una longitud de onda (λ) óptima.....	XXV
4.3 Curvas de adsorción de las bases.....	XXV
4.4 Irradiación de disoluciones acuosas y suspensiones de las bases a una concentración fija de arcilla y pH 2.....	XXVI
4.4.1 Preparación de las muestras.....	XXVI

4.4.2	Irradiación.....	XXVII
4.5	Análisis de las muestras irradiadas.....	XXVII
4.6	Difracción de rayos X en las arcillas.....	XXVII
4.7	Modelación molecular con <i>HyperChem 8.0.1</i>	XXVIII
4.7.1	Optimización de geometría y dinámica molecular en MM+.....	XXVIII
4.7.1.1	Metodología.....	XXVIII
4.7.1.2	Cálculos.....	XXIX
4.7.2	Optimización de geometría y dinámica molecular en el modelo semi-empírico.....	XXIX
4.7.2.1	Metodología.....	XXX
4.7.2.2	Cálculos.....	XXX
5.	Resultados.....	XXXI
5.1	Experimentales.....	XXXI
5.1.1	Curvas patrón de absorbancia de disoluciones.....	XXXI
5.1.2	Curvas de adsorción de guanina y citosina en montmorillonita sódica.....	XXXIII
5.1.3	Descomposición por irradiación.....	XXXV
5.1.4	Difracción de rayos X en muestras de montmorillonita.....	XXXVI
5.2	Modelación molecular.....	XXXVIII
5.2.1	Optimización de geometría y dinámica molecular en MM+.....	XXXVIII
5.2.2	Optimización de geometría y dinámica molecular en el modelo semi-empírico.....	XXXIX

6. Discusión.....	XLIII
6.1 Curvas de adsorción de guanina y citosina a diferentes concentraciones de montmorillonita de sodio.....	XLIII
6.2 Estabilidad de guanina y citosina irradiadas a una concentración fija de arcilla.....	XLIV
6.3 Difracción de rayos X en las arcillas.....	XLVI
6.4 optimización de geometría y dinámica molecular mediante mecánica molecular mm+ y el método semiempírico PM3.....	XLVII
6.5 Posibles ambientes geológicos acordes a las condiciones experimentales.....	XLVIII
7. Conclusiones.....	LI
8. Referencias.....	LIII

1 RESUMEN

Desde que la Tierra se formó ha tenido muchas transformaciones importantes. Una de ellas fue pasar de un planeta estéril a uno lleno de vida. Existen varias hipótesis que tratan de explicar cómo pudo haber ocurrido este fenómeno. Se ha propuesto una etapa hipotética llamada “evolución química” en la cual se piensa que la vida se pudo formar por procesos fisicoquímicos que fueron aumentando gradualmente la complejidad de las moléculas orgánicas en la Tierra primitiva.

La evolución química en la Tierra primitiva aún no ha logrado ser acotada en un tiempo específico, ni en qué tipos de medios físicos se desarrolló. No obstante se proponen algunos ambientes y microambientes potenciales en que se pudieron desarrollar estos procesos; tales como los manantiales hidrotermales, océanos, charcas, aguas someras y depósitos de flujos volcánicos. No se descarta una contribución de materia orgánica a estos ambientes por parte de cuerpos que impactaron con la Tierra tales como asteroides y cometas, esto último se basa en los compuestos orgánicos encontrados en algunos de estos cuerpos como en la meteorita Murchison o en el cometa 67P/Churyumov- Gerasimenko.

A partir de estas ideas, se realizó un trabajo experimental simulando las interacciones que se pudieron dar entre la arcilla y bases nitrogenadas de manera superficial en una “charca primitiva” de pH ácido, evaluando la interacción dinámica de la superficie mineral teniendo adsorbida y en suspensión una base nitrogenada en comparación con las disoluciones acuosas de las bases sin arcilla. Así se compararon dichos sistemas y la estabilidad relativa de cada una de las bases. Se empleó de apoyo simulación molecular en *HyperChem 8.0.1* haciendo modelos de la interacción del mineral con cada molécula

orgánica por los métodos de MM+ (mecánica molecular) y PM3 (semi-empírico) usando en ambos dinámica molecular. Cabe destacar que los experimentos y modelos presentados en este trabajo también podrían tener analogías con el medio interplanetario e interestelar. Todo lo presentado se basa en estudios multidisciplinarios donde se involucran distintas ramas de la ciencia como la química orgánica e inorgánica, geología, mineralogía, física, sistemas complejos, entre otros, englobando la multi e interdisciplina de las Ciencias de la Tierra.

1 ABSTRACT

Since the Earth was formed, it has undergone many important transformations. One of them involved the transformation from a sterile planet to one with living forms. There are several hypotheses that try to explain how this phenomenon could have happened. One of them is a hypothetical stage called "chemical evolution", a period of the primitive Earth in which it is thought that life could have been formed by physicochemical processes that gradually increased the complexity of organic molecules.

The chemical evolution in the primitive Earth has yet neither been bounded into a specific time, nor specified in what times of physical media was developed. Nevertheless some potential environments and microenvironments are proposed in which these processes could have developed. Some examples include places like hydrothermal vents, oceans, ponds, shallow waters, and volcanic flows; and can't rule out the contribution of organic matter to these environments by bodies impacted with Earth like meteorites or comets, based on the organic compounds found in some of these bodies, such as the Murchison meteorite or in comet 67P/ Churyumov- Gerasimenko.

Based on these assumptions, an experimental work has been carried out, which simulates the interactions that could superficially occur between the clay mineral and nitrogenous bases in a "primitive pond" of acidic pH, where the dynamic interaction of the mineral surface with the nitrogenous base, which is adsorbed and in suspension, was evaluated, alongside the dynamics of aqueous solutions of the same base without clay mineral, in order to compare the relative stability of each of the bases in both systems. As a complement of the experimental work, we used a computational simulation with

HyperChem 8.0.1, making molecular models about the interaction of the mineral phase with each nitrogenous base, calculating all data with two different type of methods MM+ (molecular mechanic) and PM3 (semi-empirical), using in both molecular dynamics. The experimental and theoretical simulations presented in this work could also be used as an analog of the interplanetary and interstellar medium. All the information and experiments presented are based on multidisciplinary studies that involve different branches of science such as organic and inorganic chemistry, geology, mineralogy, physics, complex systems, among others, encompassing the multi and interdisciplinarity of Earth sciences.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 El estudio de la evolución química.

El estudio de la evolución química es un trabajo tanto experimental como teórico, en el que se trata de simular ambientes primitivos, así como las condiciones intrínsecas de éstos para analizar la posible influencia de los diferentes factores que afectan a los compuestos inorgánicos y orgánicos, y su estabilidad.

La evolución química se entiende como una serie de procesos físicos y químicos que explican la formación abiótica de compuestos orgánicos de importancia biológica (Negrón-Mendoza *et al.*, 1992); ya que se piensa que la vida se pudo formar por procesos fisicoquímicos que fueron aumentando gradualmente la complejidad de las moléculas orgánicas en la Tierra primitiva (Ponnamperuma *et al.*, 1995).

La química prebiótica hace referencia a la simulación de los procesos por los cuales se pudieron formar moléculas orgánicas tomando en consideración los compuestos que pudieron haber estado presentes en la Tierra primitiva, aunque ahora esta definición es extrapolable a cuerpos exoplanetarios (Hill y Nuth, 2004). Los primeros experimentos de síntesis prebiótica fueron propuestos por Miller (1953), donde se sintetizaron diversos aminoácidos a partir de un experimento donde se emplean diferentes gases de una atmósfera primitiva reductora (H_2O , CH_4 , NH_3 , H_2) y descargas eléctricas. A partir de este punto se da un cambio en la química y la biología dando otro panorama para abordar el problema del origen de la vida. Algunas moléculas como el ácido cianhídrico (Oró y Kimball, 1961), son muy importantes por su versatilidad química y su capacidad de formar compuestos orgánicos como los aminoácidos, bases nitrogenadas, ácidos orgánicos, etc.

Asimismo, esta molécula se halla en la Tierra y también en el medio interestelar, Titán y otros cuerpos del sistema solar (Basile *et al.*, 1984).

El estudio de la síntesis prebiótica de las moléculas orgánicas que componen al RNA es de gran relevancia en los estudios de evolución química, química prebiótica, astrobiología y el origen de la vida. Actualmente, la teoría del mundo del RNA (Gilbert, 1986) es una de las más aceptadas por las funciones que puede realizar esta macromolécula, viéndose como precursora del DNA y las proteínas. Esto se menciona ya que las moléculas de interés en este trabajo son la guanina y la citosina, ambos bloques formadores de RNA y DNA.

2.2 Condiciones de la Tierra primitiva.

Los componentes de la atmósfera primitiva siguen siendo un debate actual sin algún acuerdo; cabe señalar que hay muy pocas evidencias geológicas relativas a las condiciones de la Tierra de 4.5×10^9 a 3.8×10^9 años (*i. e.* Valley, 2006). La mayoría de las hipótesis apoyan un ambiente reductor rico en CO₂ y CH₄ (Zahnle, 2006), parte de la química orgánica puede dar predicciones explícitas sobre los compuestos atmosféricos y las atmósferas más reductoras favorecen la síntesis, tanto en términos de rendimiento como en términos de variedad de compuestos obtenidos. Tales consideraciones no pueden demostrar cuál era la composición de la atmósfera primitiva, pero las restricciones de síntesis prebiótica deben ser una consideración importante (Miller, 1993).

Se plantea que las principales fuentes de energía en la Tierra primitiva pudieron ser la energía ultravioleta emitida por el Sol, muy relevante por las reacciones fotolíticas que

puede generar en la atmósfera y en los compuestos orgánicos, las ondas de choque por impactos de asteroides, las lavas emitidas por volcanes y el decaimiento radioactivo de elementos concentrados principalmente en la corteza (Miller, 1993).

Aunque la radiación ionizante posiblemente no era una fuente de energía muy abundante en la superficie de la Tierra primitiva, su eficiencia en la síntesis de compuestos orgánicos (Draganić *et al.*, 1993) le valió ser considerada de relevancia en la evolución química en la Tierra primitiva. Como ejemplos de isótopos radioactivos, el ^{40}K , constituye el 0.012% del K total en la Tierra contemporánea, representando un 0.1% del potasio total hace 3800 Ma (millones de años), estando en sales disueltas en el océano (Draganić *et al.*, 1991); los isótopos de U y Th también debieron de estar concentrados en diferentes minerales de la corteza terrestre (Whitehouse *et al.*, 1999).

Tabla 1. Fuentes de radiación ionizante en la Tierra primitiva (Modificado de Draganić y Draganić, 1978).

Fuente	Vida media (años)
^{40}K	1.31×10^9
^{232}Th	1.41×10^{10}
^{235}U	0.7×10^9
^{238}U	4.5×10^9
^{244}Pu	7.6×10^7

2.3 Las arcillas y las moléculas orgánicas.

El término "arcilla" se refiere a un material natural compuesto principalmente de minerales de grano fino, que generalmente es plástico cuando se humedece y se endurece con calor o al ser secado. Aunque la arcilla generalmente contiene filosilicatos, puede contener otros materiales que cambian su plasticidad y materia orgánica (Guggenheim y Martin, 1995).

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados (Pinnavaia, 1983) y pueden estar compuestas de mezclas minerales de grano fino y cristales de minerales tales como cuarzo, carbonato y óxidos metálicos. Contienen invariablemente cationes intercambiables y aniones en la superficie que se pueden intercambiar con otros iones con relativa facilidad sin afectar la estructura mineral de la arcilla (Bhattacharyya y Gupta, 2008).

Características como su gran superficie específica, estabilidad química y mecánica, estructura de capas, alta capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés), etc. hace que las arcillas sean excelentes materiales adsorbentes; esta fue la razón por la cual la montmorillonita fue empleada en los experimentos de este trabajo.

La estructura de la montmorillonita fue descrita por Marshall, (1935). Esta se compone de unidades formadas por dos láminas tetraédricas de sílice con una lámina octaédrica de alúmina central. Las láminas tetraédricas y octaédricas se combinan de tal manera que las puntas de los tetraedros de cada lámina de sílice y una de las capas con oxígeno de la lámina octaédrica forman una capa común (Figura 1). Por lo tanto, se denomina un mineral de arcilla de tres capas, con capas T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro) que constituyen la unidad estructural.

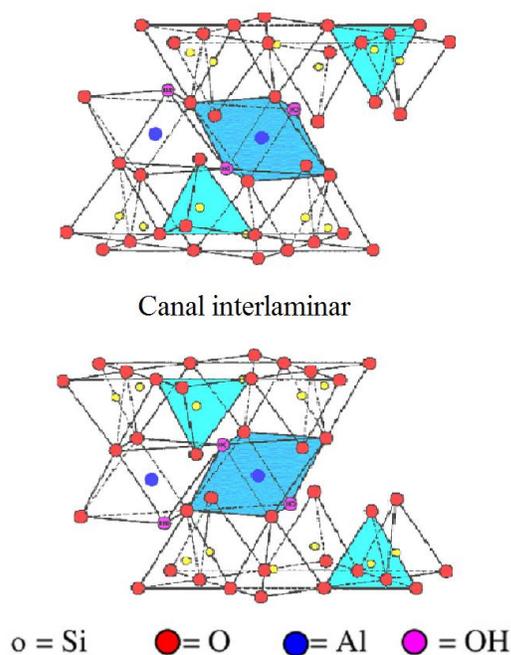


Figura 1. Estructura de la montmorillonita (modificada de Bhattacharyya y Gupta, 2008).

Las unidades sílice-alúmina-sílice son continuas en las direcciones cristalográficas a y b y se apilan una encima de la otra en la dirección c . En el apilamiento de estas unidades, las capas de oxígeno de cada unidad son adyacentes al oxígeno de las unidades vecinas, esto causa un enlace débil y una excelente división entre las unidades. El agua y otras moléculas polares pueden entrar entre las capas haciendo que la red se expanda en la dirección c . Así, la dimensión del eje c en la montmorillonita varía y tiene un valor mínimo de 9,6 Å cuando no hay moléculas polares entre las capas unitarias y superiores. La separación de los ejes c también varía con la naturaleza de los cationes interplanares presentes entre las capas de silicato (Bhattacharyya y Gupta, 2008).

La fórmula química para la montmorillonita es $(\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ y la composición teórica sin el material intercapa es 66.7% de SiO_2 , 28.3% de Al_2O_3 , 5% de

H₂O. La fórmula anterior indica que hay sustitución de Si⁴⁺ por Al³⁺ en la capa tetraédrica y de Al³⁺ por Mg²⁺ en la capa octaédrica. Una celda unidad tiene una carga total de -0.8, la cual se balancea con los cationes intercambiables adsorbidos en las celdas unidad y en los bordes (Bhattacharyya y Gupta, 2008).

El papel clave de los minerales arcillosos en los orígenes de la vida fue sugerido por Bernal (1949). Para Bernal, las ventajas de las arcillas son: (i) su arreglo cristalino ordenado, (ii) su gran capacidad de adsorción, (iii) su posible papel como protector contra la luz solar (radiación ultravioleta), (iv) su capacidad para concentrar sustancias químicas orgánicas y (v) su capacidad para servir de plantillas de polimerización (Brack, 2006).

Los minerales de arcilla se habrían formado por el intemperismo del vidrio volcánico y las rocas. Además, cuando la temperatura de la Tierra y de la atmósfera disminuyó, los cationes y aniones altamente concentrados en el océano primitivo habrían precipitado en el suelo oceánico y allí interactuaron para producir ciertos compuestos. La roca más antigua de la Tierra es de origen sedimentario, lo que sugiere que la erosión de la tierra por los ríos ya había ocurrido. El agua habría entrado en contacto con el vidrio volcánico y las rocas, abriendo el camino a la formación de arcilla mineral (Hashizume, 2012).

La investigación de Marte indica la presencia en la superficie del planeta de minerales de arcilla con una edad mayor a 3.5 Ga y una composición química consistente con sistemas de Al-Si-O-H y Mg-Si-O-H (Bristow y Milliken, 2011). Por analogía, los minerales de arcilla también se habrían formado en la Tierra primitiva (Hashizume, 2012).

2.4 Síntesis prebiótica.

Como ya se ha mencionado, las moléculas orgánicas empleadas en este trabajo son guanina y citosina. Para poder suponer presentes estas moléculas orgánicas en una simulación de Tierra primitiva o medio interestelar hay que retomar su síntesis, la cual tiene variados caminos. A continuación se hará mención de uno de esos mecanismos que se considera plausible.

2.4.1 Primera síntesis prebiótica de una purina: Oró, (1961).

De acuerdo con Miller y Urey, (1959) dos son los mayores problemas después de la síntesis prebiótica de aminoácidos, para la comprensión del origen de la vida: 1) la síntesis de péptidos y 2) la síntesis de purinas y pirimidinas.

Juan Oró fue el primero y uno de los más importantes investigadores en la síntesis de purinas y pirimidinas. En 1960, a partir de una disolución acuosa de cianuro de amonio que puso a condensar por 24 h a $\sim 90^\circ \text{C}$, logró sintetizar adenina (Oró, 1960). En la Figura 2 se muestran dos espectros UV de ese experimento; a la derecha se despliega una muestra patrón de adenina y a la izquierda el producto de la condensación del cianuro de amonio, donde se ve que el producto del experimento es adenina.

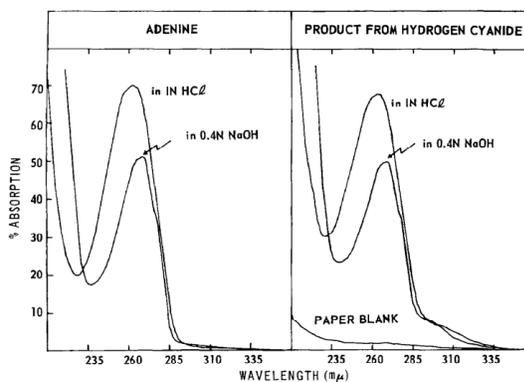


Figura 2. Comparación de espectros UV de una disolución patrón de adenina y la primera síntesis de adenina en un medio prebiótico que realizó Oró (1960).

2.4.2 La importancia del ácido cianhídrico y el mecanismo de reacción para la síntesis de una purina: la adenina.

En 1961 Oró y Kimball mostraron que se pueden sintetizar purinas en un ambiente prebiótico a partir de ácido cianhídrico (HCN) en bajas concentraciones. Se usó HCN para saturar la disolución de hidróxido de amonio empleadas en el experimento antes mencionado (revisar el método de Oró, 1960). En la Figura 3 se ve que la descomposición del ácido cianhídrico es proporcional a la síntesis de adenina.

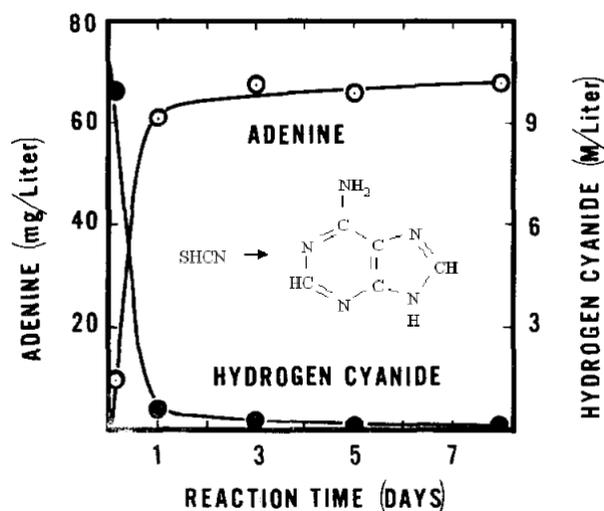


Figura 3. Descomposición de ácido cianhídrico y formación de adenina (Oró y Kimball, 1961).

En este mismo año, Oró, (1961) propone un mecanismo de reacción (Figura 5) para la síntesis de adenina con base al último experimento mencionado. El mecanismo es simple, comenzando por ácido cianhídrico más cianuro, al reaccionar con más HCN, en una reacción de composición, se da la formación de aminomaleonitrilo, el cual es un tetrámero de HCN, este vuelve a reaccionar con HCN y forma diaminomaleonitrilo (Figura 4); éste es un tetrámero de HCN el cual es de suma importancia para la síntesis de diferentes bases nitrogenadas. Posteriormente, el tetrámero reacciona con formamidina, formando

2.4.3 Síntesis de guanina.

Bajo el concepto de la síntesis prebiótica, una de las formas para la síntesis de guanina parte del aminodazolcarbonitrilo, que es el producto precursor de la adenina, al hidrolizarse y reaccionar con el ion cianato (OCN^-), obtenemos como producto la guanina (Figura 7) y al hidrolizarse ésta, se sintetiza xantina (Oró y Kimball, 1962).

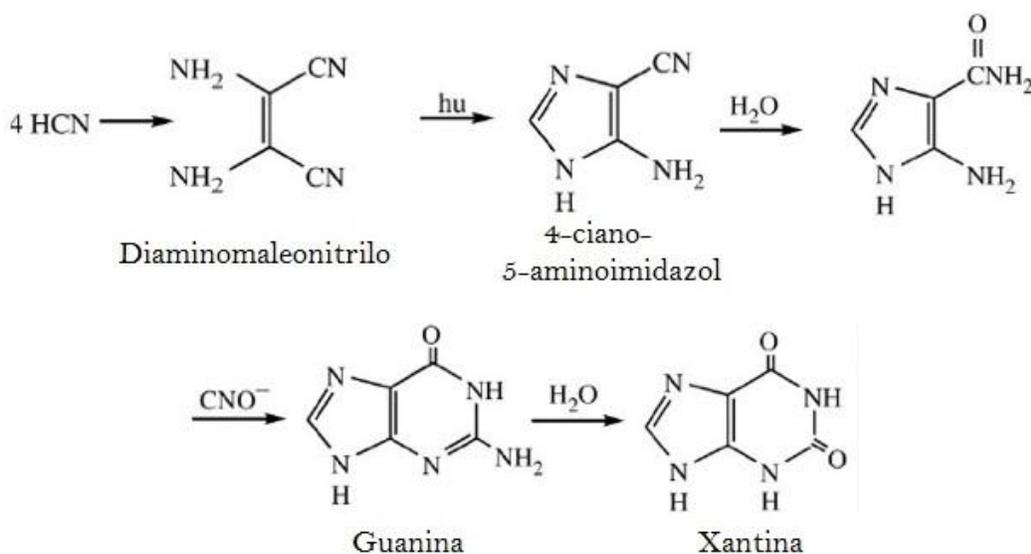


Figura 7. Síntesis de guanina y xantina a partir de tetrámeros de HCN (*com. per.*, Lazcano, 2017).

2.4.4 Síntesis de citosina

Ferris y colaboradores, (1978) realizaron un experimento donde se condensa cianoacetaldehído con guanidina en una disolución acuosa diluida para formar 2,4-diaminopirimidina que a su vez se hidroliza a citosina y uracilo.

La citosina se sintetiza a partir de cianoacetileno (Figura 8), al hidrolizarse y reaccionar con urea (Orgel, 2004b).

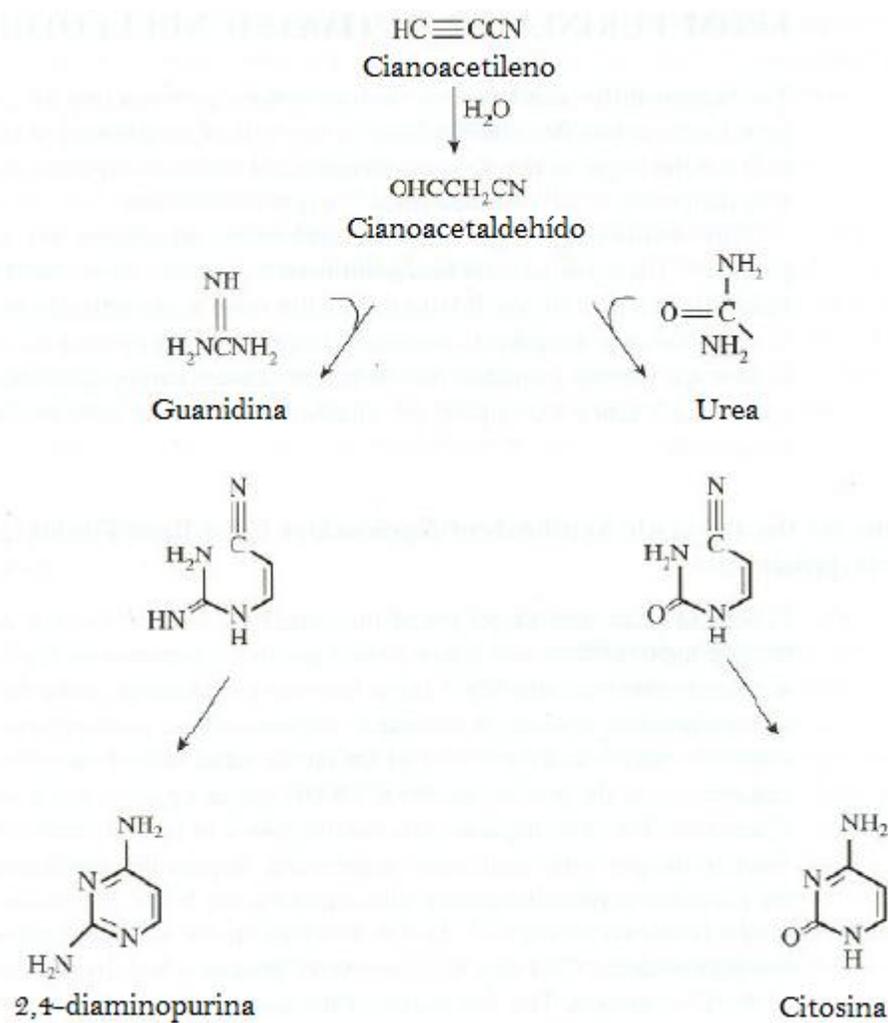


Figura 8. Síntesis de citosina y 2,4-diaminopurina a partir de cianoacetileno (*com. per.*, Lazcano, 2017).

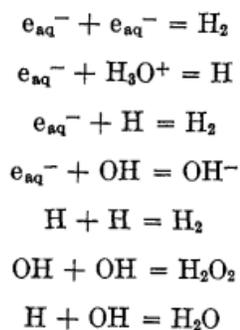
En la Figura 8, se muestra que 2,4-diaminopurina también es un producto del cianoacetileno al reaccionar con guanidina. Ambas formas de síntesis son muy similares y son dos caminos igual de viables para la formación de citosina. Estudios más recientes como los de Nuevo y colaboradores (2014) muestran mecanismos de reacción donde se pueden sintetizar estos dos compuestos y otras pirimidinas (entre ellas uracilo) a partir de la fotólisis de pirimidina y reacción con grupos amina o hidroxilo.

La formación de cianoacetileno en un medio prebiótico es relativamente sencilla, al inducir una reacción entre metano y nitrógeno: $\text{CH}_4 + \text{N} \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CCN}$.

2.5 Radiólisis del agua.

Es imperante mencionar un breve apartado sobre la radiólisis del agua, ya que todas las reacciones descritas anteriormente y todos los experimentos que se realizaron en este trabajo fueron en medio acuoso.

La radiólisis del agua ha sido comúnmente descrita en términos del grupo que contiene aproximadamente cuatro H_2O descompuestos en racimos dentro de un radio de 20 Å para dar e_{aq}^- , OH, y H_3O^+ . Las reacciones que dan los productos primarios pueden incluir:



Esta descripción sólo es una primera aproximación ya que hay muchas otras variantes involucradas en este sistema (Hamill, 1969), como las que muestran Spinks y Woods (1990), donde como primera aproximación de la radiólisis de agua líquida hay 17 reacciones involucradas aclarando que existen más reacciones por radicales en las reacciones primarias de la radiación.

Los principales cambios químicos en los solutos ocurren cuando estos reaccionan con los productos de la radiólisis del agua, los radicales e_{aq}^- , H, OH y HO₂ (y las formas iónicas de los radicales) y los productos moleculares *i.e.* H₂O₂. Otros productos moleculares de la radiólisis del agua *i.e.* H₂ normalmente toman sólo una pequeña parte en las subsecuentes reacciones químicas,(Spinks y Woods, 1990).

Los principales cambios químicos en los solutos bajo estudio ocurren cuando estos reaccionan con los productos de la radiólisis del agua, los radicales , H, OH (y las formas iónicas de los radicales), y los productos moleculares. Otros productos moleculares de la radiólisis del agua (*i.e.* H₂) normalmente toman sólo una pequeña parte en las subsecuentes reacciones químicas (Spinks y Woods, 1990).

3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La guanina y citosina son bloques fundamentales del ADN, por lo tanto también lo son para la vida misma. Estudiar los medios en que pudieron desarrollarse estas moléculas en la Tierra primitiva es de importancia prístina para el desarrollo del conocimiento en las áreas de la evolución química, el origen de la vida, y, este trabajo en particular dadas las condiciones experimentales, la química de radiaciones. Las charcas son unos de los medios acuosos en que se pudo dar el origen y evolución de estas moléculas orgánicas, siendo las diferentes interacciones con minerales uno de los métodos propuestos más aceptados para su estabilidad, catálisis, y polimerización.

El objetivo general de este trabajo es evaluar la estabilidad de la guanina y citosina, en disolución acuosa y en suspensión con montmorillonita sódica al ser sometidas a diferentes dosis de radiación ionizante (radiación gamma).

Como objetivos particulares se tienen: A) Estudiar las moléculas mediante espectroscopía UV-Vis así como los procesos de adsorción de estos compuestos en la arcilla. B) Estudiar el efecto de la radiación en la estabilidad de guanina y citosina en disolución acuosa y en suspensiones en montmorillonita sódica. C) Utilizar modelación molecular para dar una explicación a nivel molecular de la interacción entre los compuestos orgánicos usados y la superficie cristalina de la montmorillonita.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Evolución Química y Química de Radiaciones del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Los análisis de difracción de rayos X (sección 4.6) fueron realizados en el Instituto de Geología, UNAM. Toda la metodología experimental (instrumentación, tiempos de agitación y centrifugación), excepto la sección 4.6, fue basada y modificada de los experimentos descritos por Meléndez (2008) y Meléndez y colaboradores (2014) dónde, entre varias cosas, se realizaron experimentos de adsorción de guanina en montmorillonita en los canales interlaminares y orillas del mineral, así como experimentos de irradiación de la montmorillonita con guanina adsorbida. En este trabajo se evalúan las interacciones superficiales de las moléculas orgánicas y su estabilidad ante esos campos de radiación sin encontrarse adsorbidas necesariamente.

Se acotaron las simulaciones realizadas a un medio acuoso de pH 2 con montmorillonita de sodio como mineral basal con el cual las moléculas orgánicas pueden o no interactuar, y usado radiación gamma como fuente de energía que perturba dicho sistema.

Con el objetivo de averiguar sobre la protección de la guanina y la citosina en interacción con la montmorillonita, se utilizaron reactivos de alta pureza. A continuación se hace un listado de los reactivos, materiales e instrumentación empleados.

4.1 Materiales, reactivos e instrumentación de análisis.

- Montmorillonita de sodio (SWy-2) obtenida de “Clay Minerals Repository of the ClayMinerals Society” de la Universidad de Missouri, USA.
- Guanina (C₅H₅N₅O) marca Sigma, USA, pureza > 98%.
- Citosina (C₄H₅N₃O) marca Sigma Aldrich, USA, pureza > 99%.
- Ácido clorhídrico (HCl) al 37% marca Merck, Mex.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) en lentejas marca Merck, pureza > 99%.
- Agua desionizada de un sistema de agua ultrapura Milo-Q plus.
- Agua tridestilada preparada a partir del siguiente sistema: Por litro de agua; primer matraz, 1g de permanganato de potasio y 1 g de hidróxido de sodio; segundo matraz, 0.5 mL de ácido sulfúrico al ~98.8% y 1 g de dicromato de potasio, tercer matraz, destilación simple.
- Tubos de centrífuga (50 mL) marca Beckman, USA.
- Tubos de centrífuga (13.5 mL) marca Beckman, USA.
- Acrodiscos de nylon de 20 µm marca Millex, USA.
- Centrífuga marca Beckman, modelo CoulterAllegra™ 64 R, USA.
- Agitador cirtex ThermoScientific Maxi Mix II Mixer M37615, USA.
- Tiras de papel pH Hydrion™Brillant DipSiks (pH range 1-14) marca Sigma-Aldrich, DK.
- Espectrofotómetro Varian 100 Scan Cary, California USA, UV-Visible con celdas de cuarzo de 1 cm de la misma marca.

- Fuente de radiación gamma Gammabeam (651-PT), ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM).
- Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D.
- Todo el material de vidrio empleado fue lavado con mezcla sulfonítrica (ácido nítrico y ácido sulfúrico), enjuagado con agua tridestilada y esterilizado en una mufla a 300 °C por 24 h.

4.2 Preparación de las disoluciones iniciales para la determinación de la longitud de onda (λ) óptima.

Se realizaron disoluciones de guanina en agua desionizada a diferentes concentraciones molares (1×10^{-3} – 1×10^{-5} M), partiendo de una disolución madre 1×10^{-3} M. Para solvatar la guanina fueron adicionados 0.80 g de NaOH y se agitó por 1 h en un vortex. Individualmente cada disolución fue llevada a pH 2 antes de su análisis por fotoespectrometría UV.

Un procedimiento análogo se empleó para los experimentos con citosina omitiendo la adición de NaOH y agitando sólo 20 min ya que esta molécula sí es soluble en agua.

4.3 Curvas de adsorción de las bases

Se partió de una disolución de 250 mL, 5×10^{-3} M de guanina, pesando ~0.0188 g. del soluto. Como la guanina no es soluble en agua, se agregó 0.10 g (media lenteja) de

NaOH para que solvatara; después de una hora de agitación en un vortex se obtuvo una disolución traslúcida.

Posteriormente, se agregan 6 mL de la disolución y 6 mL de agua desionizada en 7 tubos para centrífuga, se agregan 0.05 mL de HCl (37 %) para llevar las disoluciones a pH 2 y se añaden las siguientes cantidades de montmorillonita sódica a cada muestra respectivamente: 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.003, 0.001 g.

Las muestras son agitadas por 20 minutos en una plancha de agitación a 150 rpm, posteriormente, los tubos son puestos a centrifugar por 30 minutos a 20000 rpm a temperatura ambiente. El sobrenadante obtenido se cambia de tubo y es puesto a centrifugar por 20 minutos a 20000 rpm a temperatura ambiente, finalmente el sobrenadante es filtrado en un acrodisco de 20 nm. Este sobrenadante es analizado por fotoespectrometría UV mediante un barrido de los 300 a los 200 nm.

Un procedimiento análogo se empleó para los experimentos con citosina, pero con 12 mL de disolución de citosina, omitiendo la adición de NaOH ya que ésta es soluble.

4.4 Irradiación de disoluciones acuosas y suspensiones de las bases a una concentración fija de arcilla y pH 2.

4.4.1 Preparación de las muestras.

Se siguió el mismo procedimiento descrito en el punto 4.3, sólo que no fueron separados el sobrenadante de la arcilla ya que fue irradiada la suspensión con ambos componentes.

4.4.2 Irradiación.

Las disoluciones acuosas fueron hechas a una concentración de 5×10^{-4} M para ambas bases nitrogenadas y se irradiaron de 1 a 5 kGy.

Las suspensiones de guanina y el mineral fueron colocadas en tubos de cultivo que fueron sometidas a diferentes dosis de irradiación, desde 1 a 20 kGy, en una fuente de radiación gamma (Gammabeam 651-PT, en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) a temperatura ambiente. La tasa de dosis fue de 235 Gy/min medida mediante el dosímetro de Fricke (Spinks y Woods, 1990).

4.5 Análisis de las muestras irradiadas.

Las disoluciones acuosas de guanina o citosina fueron analizadas mediante espectrofotometría UV a una longitud de onda de 248 y 275 nm respectivamente.

Para las suspensiones de guanina o citosina, los tubos son puestos a centrifugar por 30 minutos a 20000 rpm a temperatura ambiente, el sobrenadante obtenido se cambia de tubo y es puesto a centrifugar por 30 min a 20000 rpm a temperatura ambiente, posteriormente el sobrenadante es filtrado en un acrodisco de 20 mm. Finalmente, las suspensiones fueron analizadas mediante espectrofotometría UV a una longitud de onda de 248 nm para guanina y 275 nm para citosina.

4.6 Difracción de rayos X en las arcillas.

Se analizaron por difracción de rayos X cuatro muestras de montmorillonita que fueron usadas en los experimentos. Las muestras se homogeneizaron mediante un mortero

de ágata y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un *step scan* de 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40 segundos por paso.

4.7 Modelación molecular con *HyperChem 8.0.1*.

El software *HyperChem* es un entorno de modelado, emplea visualización 3D y animación con cálculos químicos cuánticos, cinemática y mecánica molecular.

4.7.1 Optimización de geometría y dinámica molecular en MM+.

En *HyperChem* los tipos de átomos están rigurosamente vinculados a un campo de fuerza, existen diferentes tipos de campos disponibles (MM+, AMBER, OPLS y BIO+) con métodos analíticos particulares. En particular la forma funcional de MM+ describe la forma analítica de cada uno de los términos en el potencial teniendo un término cuadrático y uno cúbico. Siendo uno de los campos más precisos para algunos cálculos, *i.e.* fuerzas de repulsión (Hypercube, 2002).

4.7.1.1 Metodología

Se obtuvo la celda unidad del mineral montmorillonita de la base de datos de *American Mineralogist Crystal Structure Database*, empleando el programa *Avogadro1.0.38*. Se exploró la estructura, se obtuvieron sus parámetros y se exportó a *HyperChem8.0.1* (extensión .MOL). Ya en *HyperChem* se modificó la celda unidad para obtener una cama del silicato. Se hizo un modelo para guanina y otro para citosina.

Se construyó la molécula orgánica y se optimizó la geometría por un campo MM+, posteriormente fue exportada a donde se encontraba la cama de silicatos, el modelo consistió en 4 moléculas orgánicas dispuestas en posiciones aleatorias a una distancia de 6 a

8 Å de la cama de silicatos (Figura 16 A y B), las distancias fueron seleccionadas con el fin de que no estuvieran ligadas por interacciones débiles y a la vez, que no estuvieran tan alejadas como para no interactuar.

4.7.1.2 Cálculos.

Se empleó un campo de fuerzas MM+ con ciclos de optimización de geometría, *Polak-Ribiere conjugate gradient*, RMS 0.0001 kcalÅ⁻¹mol⁻¹) y dinámica molecular (10000 ciclos).

4.7.2 Optimización de geometría y dinámica molecular en el método semi-empírico.

Un método semi-empírico es una forma de aproximar soluciones a diferentes parámetros de la ecuación de Schrödinger ($H\Psi=E\Psi$). Siendo una herramienta útil para predecir muchas propiedades químicas, como las estructuras y conformaciones, calores de formación, potenciales de ionización y afinidades electrónicas (Hypercube, 2002).

HyperChem puede utilizar diferentes métodos semi-empíricos (NDDO, MINDO/3, MNDO, AM1 y PM3) basados en un tipo de aproximación llamada NDO (*Neglect of Differential Overlap*), que básicamente incluye repulsiones de electrones, pero las ecuaciones resultantes no son lineales. El cálculo de energía incluye términos para pares de electrones, también para repulsiones nucleares, pero solo al reducir la carga en cada núcleo por la cantidad de electrones a su alrededor (electrones de valencia) (Hypercube, 2002).

El método PM3 fue desarrollado por Stewart (1989), los parámetros bajo lo que trabaja se obtuvieron al comparar propiedades moleculares experimentales frente a calculadas. Típicamente, las interacciones no ligadas son menos repulsivas en PM3 que en AM1. PM3 se utiliza principalmente para moléculas orgánicas, pero también se parametriza

para muchos elementos del grupo de los metales de transición, por eso es útil para la modelación de silicatos.

4.7.2.1 Metodología

A partir de la celda unidad descrita en la sección 4.7.1.1, en *HyperChem* se modificó la celda unidad para obtener una unidad básica de $\text{Si}(\text{OH})_4\text{Mg}(\text{OH})_6$ y se optimizó con *MM+*.

4.7.2.2 Cálculos

Se usó el campo de fuerza *MM+* (dos ciclos de optimización de geometría, *Polak-Ribiere conjugate gradient*, RMS 0.0001 kcalÅ⁻¹mol⁻¹) y dinámica molecular (1 picosegundos en cada ciclo) a 298 K.

Luego de ser optimizadas mediante *MM+*, estas estructuras, parte orgánica y parte inorgánica, se obtuvieron las energías en "*single point*". De igual forma se emplearon ciclos de optimización de geometría (*Polak-Ribiere conjugate gradient*, RMS 0.0001 kcal Å⁻¹mol⁻¹, UHF) a 298 K. Para simular los efectos de la radiación ionizante se cambiaron los parámetros de simulación a carga de -1 y multiplicidad del espín 2 (*semi-empirical options, single point*).

5 RESULTADOS

Siguiendo la cronología del método descrito en la sección anterior se presentan los análisis vía espectrofotometría UV de las curvas patrón para la guanina y citosina, sus correspondientes adsorciones en montmorillonita sódica y la estabilidad de estos sistemas bajo radiación gamma (1-20 kGy), así como la identificación por difracción de rayos X de diferentes muestras de montmorillonita usada en los procesos de adsorción e irradiación. También se presentan los resultados de las simulaciones moleculares con los métodos MM+ y PM3 realizados en *HypeerChem 8.0.1*

5.1 Experimentales

5.1.1 Curvas patrón de absorbancia de disoluciones.

A partir de análisis de fotoespectrometría UV-Vis en un rango de longitud de onda de 300-200 nm se caracterizaron la guanina y citosina a determinadas longitudes de onda.

En la Figura 9 se tienen curvas de absorbancia de guanina a diferentes concentraciones molares (1×10^{-4} – 5×10^{-4} M); se muestra una relación entre la concentración molar de la guanina en disolución respecto a la respuesta del espectrofotómetro. Se determinó la longitud de onda de mayor absorbancia para esta molécula (el máximo en el eje de absorbancia) que es en 248 nm, acorde con lo reportado por Johnson, (1971). Es de notar que con una concentración de 5×10^{-4} M se presentan máximos de absorbancia diferentes (o máximos locales), eso representa la saturación de la capacidad analítica del equipo debido a la alta concentración molar de la guaina en la disolución.

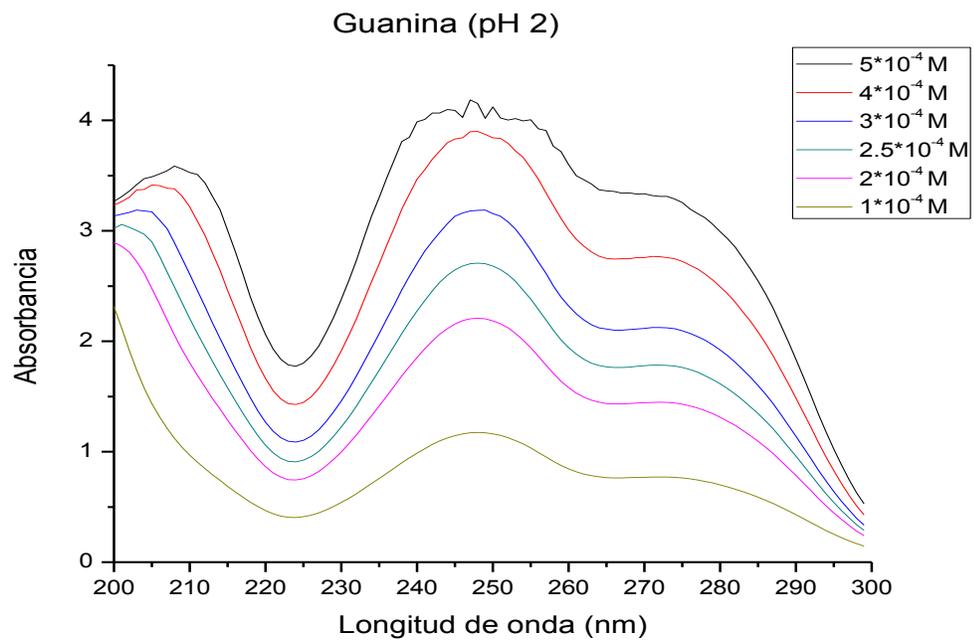


Figura 9. Absorbancia en UV de guanina a diferentes concentraciones molares.

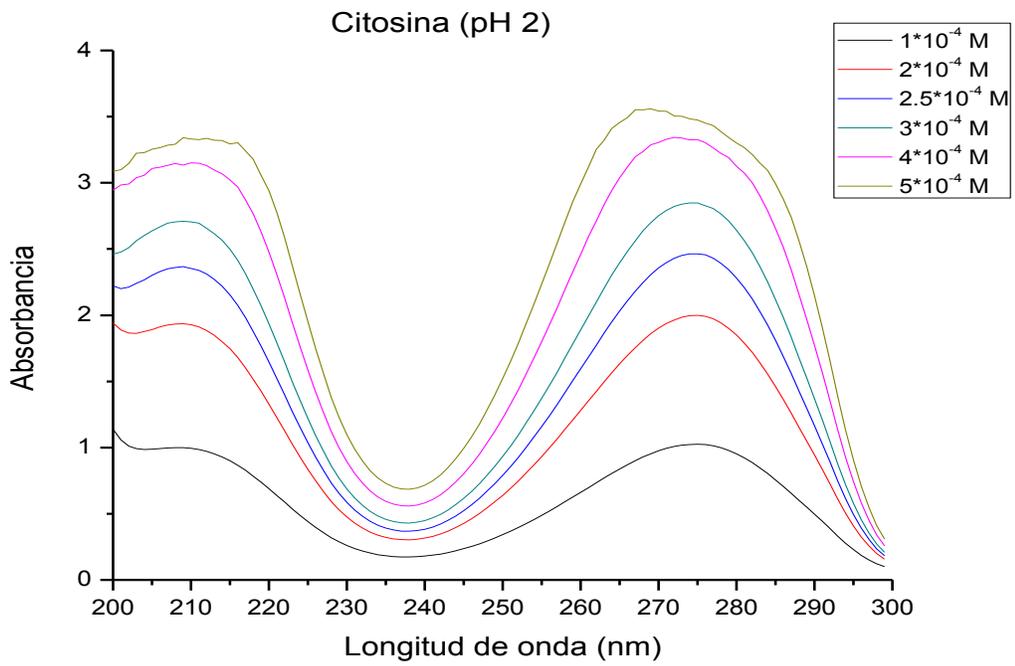


Figura 10. Absorbancia en UV de citosina a diferentes concentraciones molares.

La determinación de la longitud de onda óptima para la caracterización y análisis de citosina (Figura 10) es similar al explicado en el párrafo anterior, con la diferencia de que el máximo de absorbancia se muestra en 275 nm, acorde con lo reportado por Lang, (1961). En este caso también se presenta esa saturación de absorbancia, aunque en menor medida, a concentraciones de 5×10^{-4} M.

5.1.2 Curvas de adsorción de guanina y citosina en montmorillonita sódica.

La caracterización de las bases nitrogenadas a ciertas longitudes de onda se empleó para los análisis de las pruebas de adsorción de disoluciones 5×10^{-3} M a diferentes concentraciones de montmorillonita sódica. En la Figura 11 se presenta la detección de guanina en el sobrenadante remanente posterior a la interacción de la disolución con la arcilla, siendo que con 0.2, 0.18 y 0.16 g de arcilla no se presenta absorbancia de guanina, lo que significa que está siendo adsorbida completamente en la arcilla. Al haber una respuesta de absorbancia en el espectrofotómetro, significa que se comienzan a saturar los canales interlaminares y orillas de la arcilla por la adsorción de guanina, y ésta, se queda en el sobrenadante, pudiendo ser detectada.

La Figura 12 es la adsorción de disoluciones de citosina 5×10^{-3} M en montmorillonita sódica, con 0.2 g de arcilla la citosina se adsorbe completamente y a partir de 0.18 g de arcilla comienza a haber una respuesta del sobrenadante

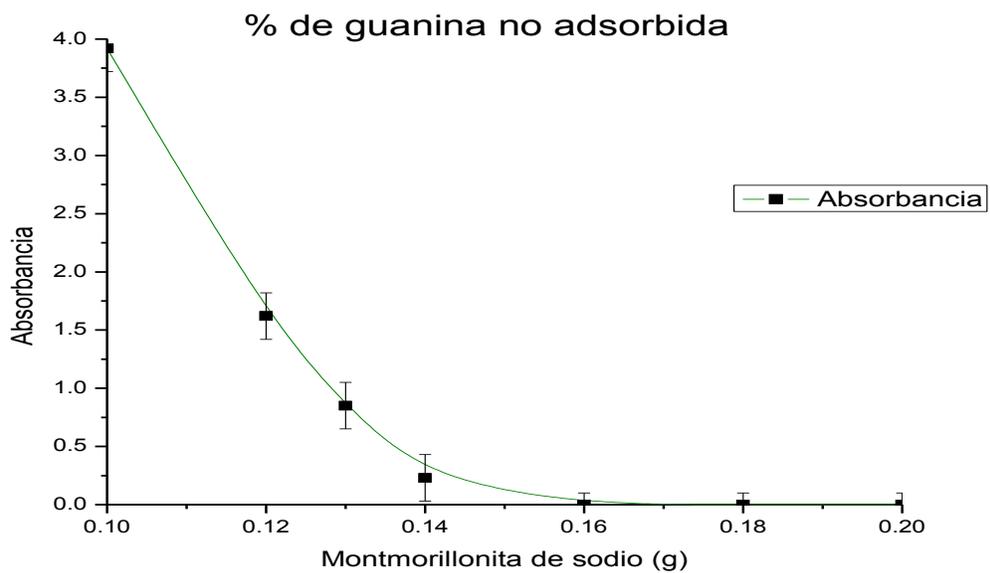


Figura 11. Guanina en el sobrenadante después de interactuar una disolución 5×10^{-3} M con una cantidad variada de montmorillonita sódica.

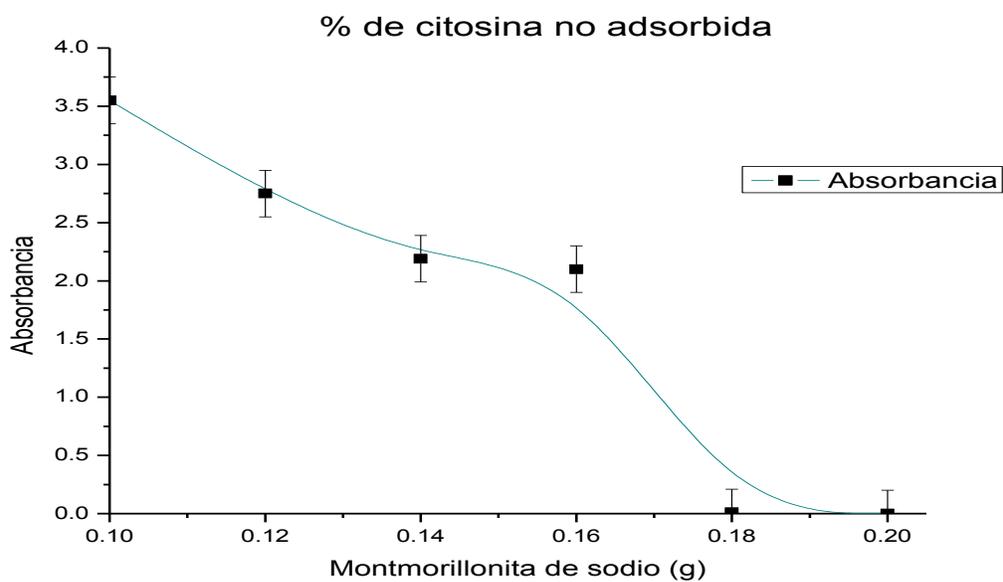


Figura 12. Citosina en el sobrenadante después de interactuar una disolución 5×10^{-3} M con una cantidad variada de montmorillonita sódica.

5.1.3 Descomposición por irradiación.

Posterior a las adsorciones, se estableció que las irradiaciones serían hechas a sistemas compuestos por 0.1 g de montmorillonita con una concentración de 5×10^{-3} M de guanina y citosina, respectivamente; con esto se asegura que habría una concentración determinada de la molécula orgánica en el sobrenadante posterior a la adsorción. También se irradiaron disoluciones acuosas 5×10^{-4} M de guanina y citosina respectivamente, de 1 a 5 kGy, esto para tener un blanco con el cual comparar la descomposición.

En las Figuras 13 y 14 se tienen el sobrenadante y la disolución acuosa de la guanina y citosina respectivamente, irradiados a diferentes dosis; el decremento en el eje y representa la descomposición de la molécula orgánica.

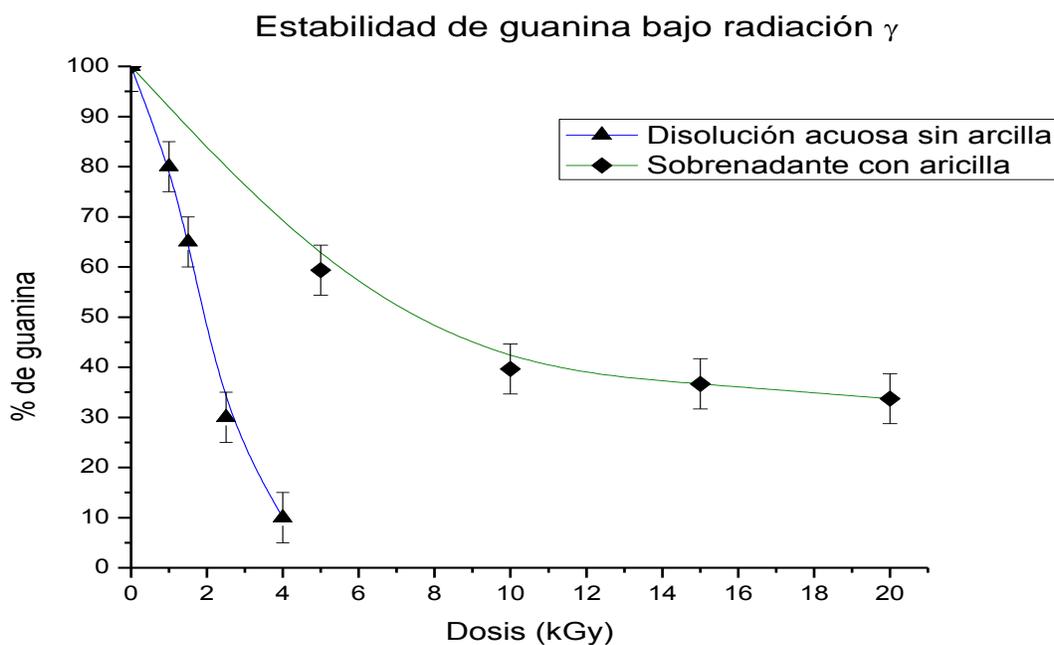


Figura 13. Porcentaje de guanina en disolución acuosa y en suspensión con arcilla después de ser expuesta a diferentes dosis de radiación.

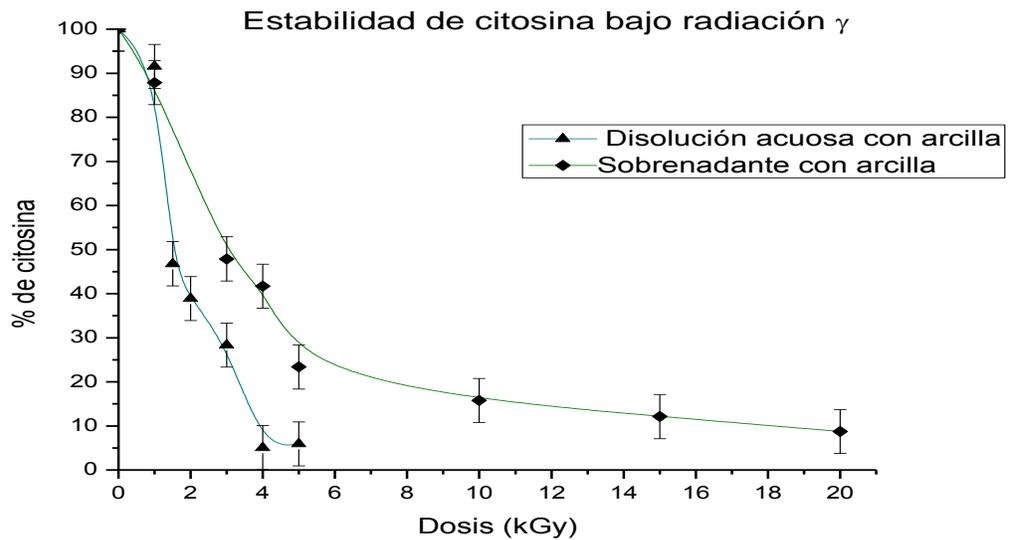


Figura 14. Porcentaje de citosina en disolución acuosa y en suspensión con arcilla después de ser expuesta a diferentes dosis de radiación.

5.1.4 Difracción de rayos X en muestras de montmorillonita.

La difracción de rayos X se hizo para cuatro muestras: A) Montmorillonita de sodio sin ningún tratamiento, que sirve como blanco. B) Montmorillonita de sodio con guanina adsorbida. C) Montmorillonita de sodio con guanina adsorbida, para usarlo como confirmación de reproducibilidad. D) Montmorillonita de sodio con guanina adsorbida, irradiada 10 kGy.

Los difractogramas de la Figura 15 muestran la caracterización de la montmorillonita. En ellos sólo hay una diferencia significativa antes de los 10° . Este primer pico es el canal interlamilar de la arcilla (Dana y Hurlbut, 1981), el cual se observa mejor en la Figura 16, que es un acercamiento a esa zona de los difractogramas.

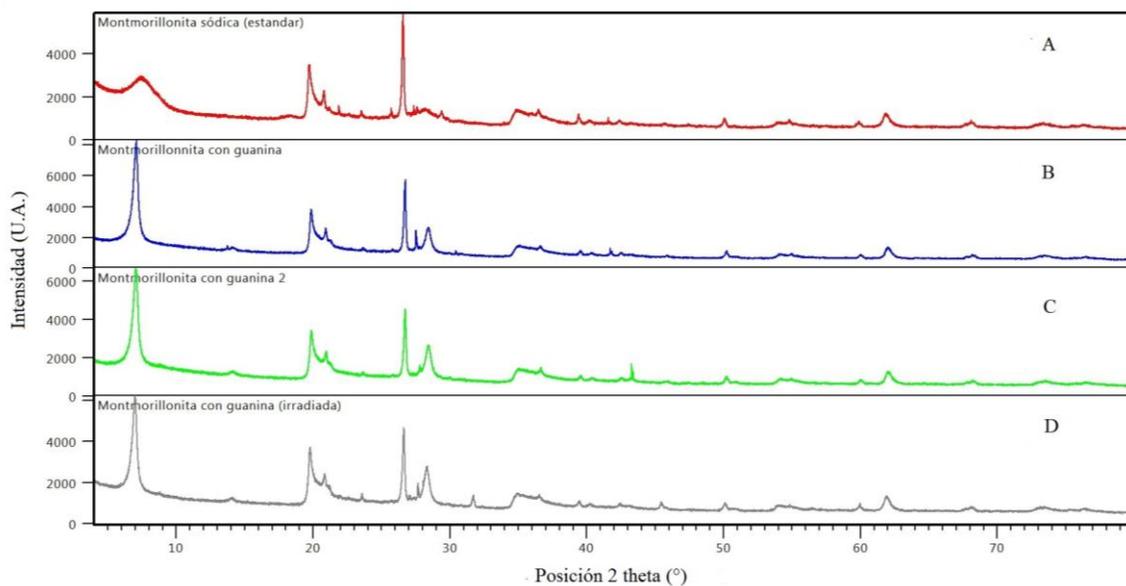


Figura 15. Difractogramas de rayos X a 4 muestras de arcillas: A) montmorillonita de sodio estándar, B) montmorillonita saturada con guanina, C) montmorillonita saturada con guanina, D) montmorillonita saturada con guanina e irradiada a 10 kGy.

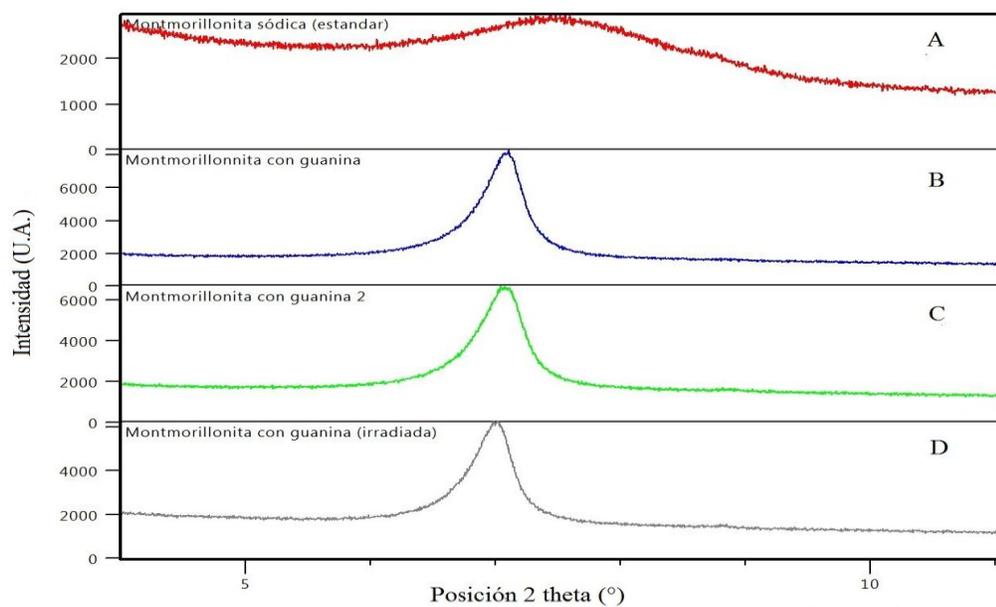


Figura 16. Acercamiento a los difractogramas de la Figura 15, el pico representativo del canal interlamilar se encuentra alrededor de los 7°. A, B, C y D ver pie de Figura 15.

5.2 Modelación molecular

En este apartado se realizaron cuatro modelos distintos, uno para cada molécula orgánica en los dos niveles de teoría empleados (MM+ y PM3).

5.2.1 Optimización de geometría y dinámica molecular en MM+.

Las Figuras 17 (A) y 18 (A) son modelos de una capa superficial de montmorillonita con cuatro moléculas de guanina y citosina respectivamente, colocadas de manera aleatoria a una distancia promedio de 6 a 8 Å con respecto a la cama de silicatos. La parte B de las Figuras 17 y 18 son el resultado de dejar correr el modelo durante 5 picosegundos (ps).

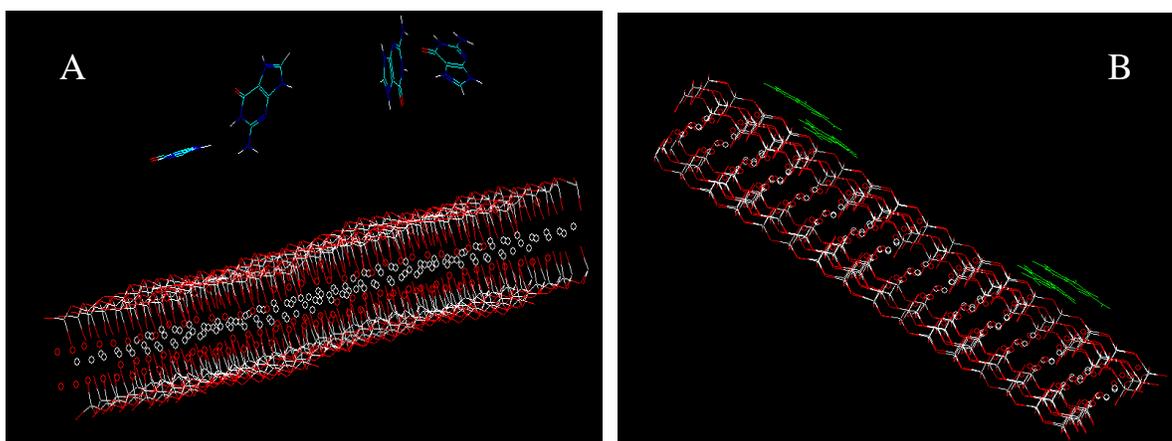


Figura 17. A) Cama de montmorillonita con cuatro moléculas de guanina colocadas aleatoriamente a una distancia promedio de 6 y 8 Å. B) Sistema A posterior a la dinámica molecular sobre las moléculas de guanina.

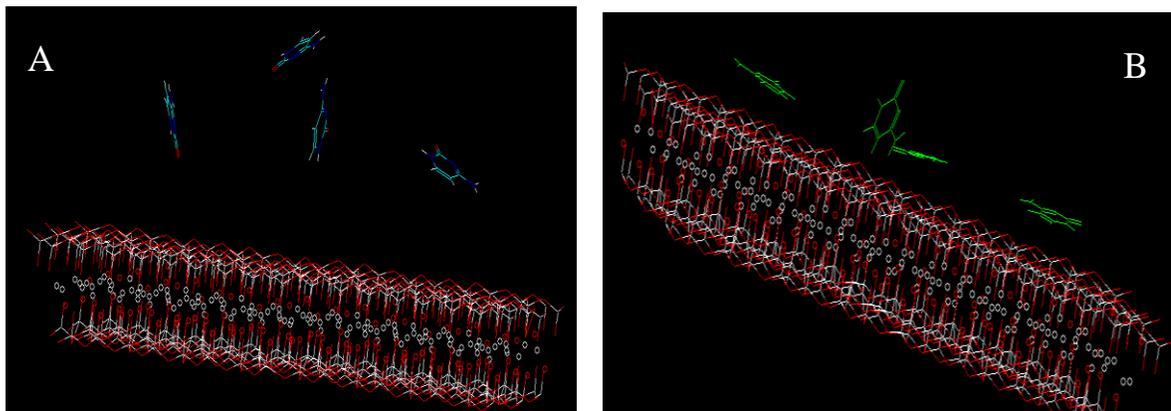


Figura 18. A) Cama de montmorillonita con cuatro moléculas de citosina colocadas aleatoriamente a una distancia promedio de 6 y 8 Å. B) Sistema A posterior a la dinámica molecular sobre las moléculas de citosina.

5.2.2 Optimización de geometría y dinámica molecular en el modelo semiempírico.

En los modelos semi-empíricos el nivel de teoría considera más ecuaciones para modelar el fenómeno, mm+ son esferas con carga y con resortes, en pm3 y los siguientes niveles se consideran los electrones de las capas externas, lo que se refleja en un mayor consumo de recursos computacionales, por eso los modelos son reducidos a la interacción de una molécula orgánica con una unidad mínima de silicato. En la Figura 19 (A) se muestra el mapa de potencial electrostático del sistema de la guanina con el silicato después de 1 ps de interacción; en la Figura 19 (B) se muestra un mapa análogo, con la diferencia de que la guanina se programó con carga -1 y multiplicidad de espín 2, lo que se significa que tiene un radical libre, esto con el fin de simular la interacción durante la irradiación ya que la generación de radicales libres en la guanina es uno de los efectos durante y posterior a la irradiación (Moorthy y Hayon, 1975).

Las Figuras 20 (A) y (B) son un símil del sistema descrito en el párrafo anterior, cambiando la guanina por citosina.

Las isolíneas representan la magnitud de la densidad electrónica (distribución de electrones de valencia), siendo las moradas los campos negativos y las verdes los campos positivos.

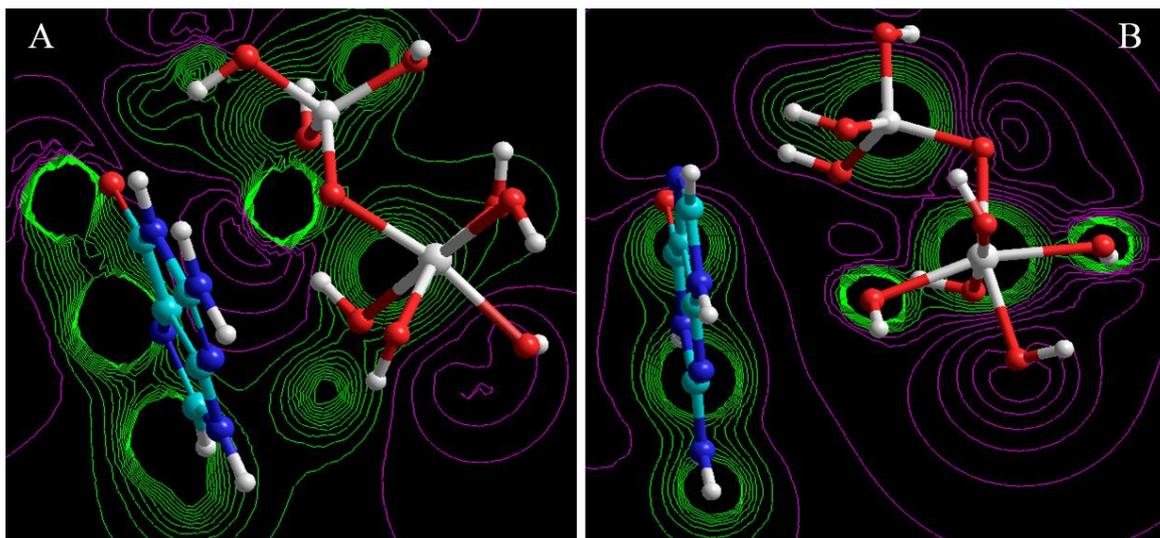


Figura 19. A) Campo densidad electrónica resultante de la guanina con la unidad básica de montmorillonita, después de los procesos MM+ y PM3. B) Campo de densidad electrónica resultante de la guanina con un radical y la unidad básica de montmorillonita, después de los procesos MM+ y PM3.

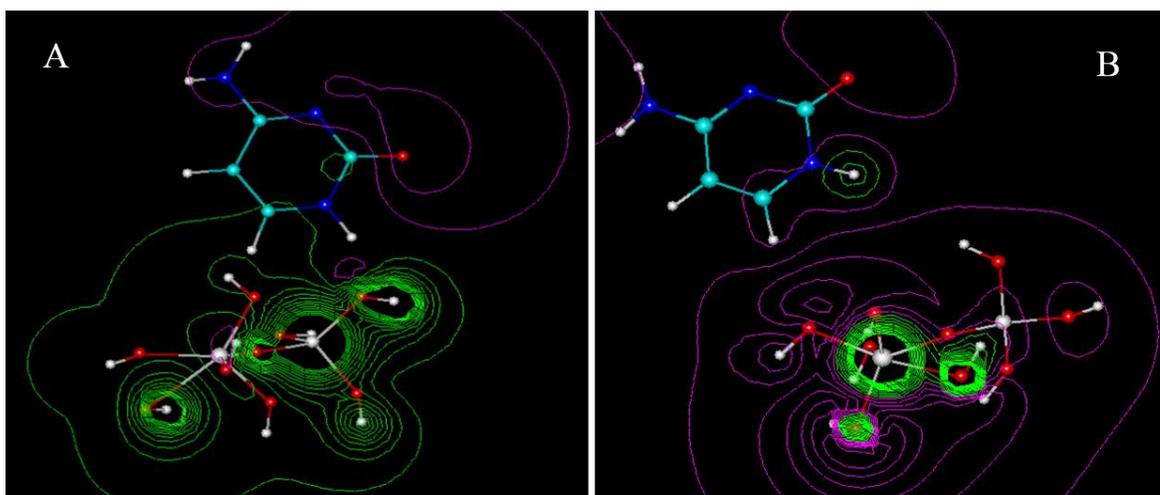


Figura 20. A) Campo de densidad electrónica resultante de la citosina con la unidad básica de montmorillonita, después de los procesos MM+ y PM3. B) Campo de densidad electrónica resultante de la citosina con un radical y la unidad básica de montmorillonita, después de los procesos MM+ y PM3.

En las siguientes tablas se presentan las energías y posiciones de interacción obtenidas a partir de los modelos semi-empíricos descritos anteriormente. La Tabla 2 contiene las energías de los sistemas al ser optimizados en cada método, la cuarta columna es el sistema donde la guanina tiene un radical libre.

Tabla 2. Energías del sistema al optimizar por los diferentes métodos.

Estructura	Energía (kcal/mol) MM+	Energía (kcal/mol) PM3	Energía (kcal/mol) PM3 (con radical)
Si(OH) ₄ Mg(OH) ₆	-5.3	-3070	-3148

La tabla 3 muestra las posiciones más cercanas entre la guanina y la unidad de silicato, que se entienden como las posiciones de interacción entre ellas. En la columna de posición se muestra el carbono de la guanina y su distancia respecto al Mg o Si de la estructura mineral. La Tabla 4 es similar a la 3, cambiando la guanina por citosina en los sistemas. Nótese que en ambos casos, las distancias más cercanas siempre fueron entre el carbono y el silicio.

Tabla 3. Distancias de enlace más cercanas que se obtuvieron con los modelos de guanina.

	Posición	Distancia de enlace (Å)
Guanina y mineral	C-9 (N-H) con Mg	2.6
Guanina con radical y mineral	C6 (C=O) con Si	2.19

Tabla 4. Distancias de enlace más cercanas que se obtuvieron con los modelos de citosina.

	Posición	Distancia de enlace (Å)
Citosina y mineral	C-4 (N-H) con Si	2.9
Citosina con radical y mineral	C5 (C-H) con Si	2.33

6. DISCUSIÓN

Los análisis experimentales parten de los espectros UV de la guanina y citosina (Figuras 9 y 10) con concentraciones 2.5×10^{-4} M y 5×10^{-4} M respectivamente, observando los máximos de absorbancia (2.91 y 3.55) a 248 y 275 nm para cada molécula, a pH 2. Para calcular el coeficiente de extinción molar de la guanina (ξ_g) y la citosina (ξ_c), se utilizó la ley de Beer-Lambert (Swinehart, 1962):

$$A = \xi c l \Rightarrow \xi = A/c l$$

$$\xi_g = \frac{2.919}{(2.5 \times 10^{-4} \text{ M}) (1 \text{ cm})} = 11676 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{cm}}$$

$$\xi_c = \frac{3.55}{(5 \times 10^{-4} \text{ M}) (1 \text{ cm})} = 7100 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{cm}}$$

donde: A = absorbancia, ξ = coeficiente de extinción molar, c = concentración molar y l = longitud atravesada por la luz en el medio que en este caso se vuelve un 1, ya que la celda de cuarzo utilizada en el espectrofotómetro fue de 1 cm. Con ellos se determinaron las concentraciones molares en los sobrenadantes de las muestras irradiadas de la sección (6.2).

6.1 Curvas de adsorción de guanina y citosina con diferentes concentraciones de montmorillonita de sodio.

En la Figura 11 se muestra la adsorción de guanina en la montmorillonita, el aumento de la concentración de guanina es inversamente proporcional a la cantidad de montmorillonita, al tener 0.2 g de montmorillonita se adsorbe en su totalidad la guanina y al disminuir esta cantidad, la guanina comienza a ocupar todos los sitios en los canales

interlaminares y orillas del mineral haciendo que se sature y el resto quede en el sobrenadante.

En el caso de la adsorción de citosina, se observa una tendencia menos lineal que con la guanina, esto puede ser debido al arreglo espacial de la molécula. Al usar 0.1 g de arcilla tiende a una concentración homogénea de absorbancia en el sobrenadante, indicando la saturación de los canales interlaminares y orillas del mineral, y con ella se puede evaluar la tasa de descomposición en los experimentos de irradiación.

6.2 Estabilidad de guanina y citosina irradiada a una concentración fija de arcilla.

Para calcular la concentración del sobrenadante usado como “blanco” de guanina (la muestra que no fue irradiada), se utilizó el coeficiente de extinción molar (ξ_g) calculado anteriormente y la absorbancia máxima con 0.1 g de arcilla:

$$A = \xi_g c l \rightarrow c = \frac{A}{\xi_g l} = \frac{3.92}{\left(11676 \frac{1}{M \cdot cm}\right) (1 cm)} = 3.35 * 10^{-4} M$$

Análogamente, fue calculada la concentración del sobrenadante “blanco” de citosina:

$$c = \frac{A}{\xi_c l} = \frac{3.55}{\left(7100 \frac{1}{M \cdot cm}\right) (1 cm)} = 5 x 10^{-4} M$$

En la Figura 13 se pueden comparar las irradiaciones de disoluciones acuosas de guanina y las suspensiones con montmorillonita, donde se muestra que la tasa de descomposición de guanina es menor cuando la disolución de guanina está en contacto con la superficie mineral, mostrando una permanencia de la guanina de hasta ~40 % al recibir una dosis de 20 kGy, siendo que en la disolución acuosa sin mineral hay una

descomposición casi total antes de los 5 kGy de radiación. Una explicación posible para este fenómeno es que, entre la guanina y el mineral haya un solapamiento de enlaces π que brindan estabilidad a la molécula, así como otras interacciones entre fuerzas débiles que puedan darse durante la irradiación, suposición que se puede sustentar con los mapas de potencial electrostático (Figura 19) de las simulaciones en *Hypechem 8.0.1*, descritos en sección 6.4 de este trabajo.

En el caso de la citosina (Figura 14), se observa una tasa de decaimiento rápida en la absorbancia de las disoluciones acuosas donde tiene una pérdida de más del 90% de la concentración inicial con una dosis de irradiación de 4 kGy. Con las suspensiones se tiene una tasa de decaimiento menor, con una dosis de 4 kGy de irradiación se mantiene cerca del 40 % de la disolución inicial y con una dosis de 20 kGy de irradiación se tiene ~10 % de ésta. La explicación a esta protección brindada por la superficie mineral es análoga al caso de la guanina, por interacciones débiles y solapamiento de enlaces π , lo cual también se observa en los mapas de potencial electrostático de la Figura 20 de la simulaciones moleculares (ver sección 6.4).

En primera instancia, es normal que la estabilidad sea menor en la citosina que en la guanina dada su estructura molecular, la guanina al estar formada por dos heterociclos tiene mayor facilidad de distribuir la energía incidente mediante la resonancia de los electrones de los enlaces dobles en ambos anillos, a diferencia de la citosina que solo está formada por un heterociclo.

6.3 Difracción de rayos X en las arcillas.

Resumiendo, se hicieron cuatro difractogramas (Figura 15): A) montmorillonita de sodio estándar, B) montmorillonita saturada con guanina, C) montmorillonita saturada con guanina, D) montmorillonita saturada con guanina e irradiada 10 kGy. Siendo B y C dos muestras con el mismo proceso, esto para comprobar la reproducibilidad de los experimentos.

El objetivo de utilizar esta técnica analítica es ver si se modifica el ensanchamiento del canal interlamilar, cuando la guanina está adsorbida en él.

Lo primero que se observa es que los difractogramas B, C y D de la Figura 15 son iguales, indicando que la estructura cristalina de la arcilla no se modifica con la radiación. Comparados con el difractograma A (Figura 15) se presenta una diferencia en el primer pico que parece mostrar un bajo nivel de simetría y que es el que representa el canal interlamilar del mineral. La Figura 16 es un acercamiento a la primera parte de los difractogramas, el pico de la Figura 16 A presenta una intensidad máxima de 2700 u.a., mientras que los picos de las muestras B, C y D muestran una intensidad máxima de 6600 u.a. en promedio. El pico de la muestra A indica una distancia interplanar de 11.69 Å y en las muestras B, C y D de 12.60 Å en promedio. Todo esto indica dos cosas: 1) la arcilla saturada con guanina muestra una estructura cristalina con mayor simetría, y 2) la arcilla que se usó como estándar, en realidad no está saturada en los canales interlaminares de iones sodio, esa curva que se observa en la Figura 16 A indica que tiene, mayoritariamente, agua en los canales interlaminares (Fukushima, 1984).

6.4 Optimización de geometría y dinámica molecular mediante mecánica molecular MM+ y el método semiempírico PM3.

Los modelos de dinámica molecular muestran que las distancias entre el mineral y las moléculas orgánicas se reducen a menos de 3 Å (Figuras 17 y 18, A y B); por otro lado, es importante notar el arreglo espacial favorable que toman las moléculas orgánicas con respecto a la cama de arcilla, que en ambos casos, tornan a inclinarse de forma perpendicular a ella (Figuras 17 y 18, A y B). Ambos resultados indican que sí existe una interacción dinámica importante entre los dos sistemas. En estos modelos no se presentan mapas de potencial electrostático debido a que los métodos de dinámica molecular no lo permiten.

En los modelos semi-empíricos, lo más importante a resaltar es que las interacciones de la arcilla con la molécula orgánica que tiene un radical libre generan un campo electrostático negativo que cubre en su perímetro a ambos (Figura 19 B y 20 B), lo cual indica una interacción entre electrones, cosa que no sucede en los modelos sin radical, en el caso de la guanina (Figura 19 A) las interacciones son tanto negativas como positivas; y en la citosina (Figura 20 A) la densidad electrónica está dominado por cargas positivas.

Todo lo anterior indicaría que existe una interacción electromagnética de atracción mínima entre las moléculas orgánicas y la arcilla en un sistema sin alteraciones, pero cuando el sistema se encuentra sometido a radiación se genera una diferencia de potencial entre las moléculas orgánicas y la unidad de mineral, y en consecuencia una interacción electromagnética más intensa, siendo esto el posible solapamiento de orbitales π

mencionado en la sección 6.2, y así, pudiendo el mineral brindar estabilidad a estas moléculas orgánicas.

Al analizar las distancias intermoleculares entre la unidad de mineral y las moléculas orgánicas en las Tablas 3 y 4, son menores en los sistemas donde existe el radical libre, dando énfasis a lo mencionado en el párrafo anterior.

Con todo lo mencionado en esta sección, ambos modelos moleculares muestran que las bases nitrogenadas tienden a un autoensamblaje con la fase mineral, lo cual ayudaría a las moléculas orgánicas a ser más estables bajo campos de radiación ionizante que es lo observado en la parte experimental de este trabajo.

6.5 Posibles ambientes geológicos acordes a las condiciones experimentales.

En evolución química y origen de la vida se ha usado el término “charca” indiscriminadamente, haciendo referencia a un ambiente continental con agua donde se pudieron dar interacciones entre moléculas orgánicas y algún mineral o minerales. Al ser una definición poco acotada, puede estar sujeta a muchas variables: pH, temperatura, moléculas y su molaridad en disolución, minerales, fuentes de energía y perturbación, etc.

Dadas las condiciones experimentales descritas en la sección 4, este trabajo puede ser asociado a diferentes ambientes continentales de lagos y/o lagunas, como por ejemplo: lagos cráter, lagos por cráteres de impacto, lagunas someras, lagos de origen tectónico, meandros abortados, lagos por represamiento o formados por corrientes endorreicas. Esta asociación es el punto de comparación entre un ambiente geológico en el presente y uno probablemente posible en la Tierra primitiva.

De todos los ambientes antes mencionados, los lagos cráter son la propuesta mejor asociada al trabajo experimental ya que pueden tener un pH ácido y sedimentos arcillosos en la zona basal. Armienta y colaboradores (2000), muestran las condiciones de lagos cráter en tres volcanes mexicanos: Popocatepetl, El Chichón y el Nevado de Toluca. El primero es un volcán en estado pre-eruptivo, situado en los estados de Puebla y Morelos, los lagos cráter presentan un pH 1.37-1.5 en promedio (Werner *et al.*, 1997). El segundo es un volcán en estado post-eruptivo, situado en el estado de Chiapas, los lagos cráter presentan un pH de 0.56 hasta 2.87 (Casadevall *et al.*, 1984). El último es un volcán inactivo, situado en el Estado de México, los lagos cráter presentan un pH promedio de 5.90 (Caballero, 1996).

En el caso del lago cráter del volcán El Chichón (Figura 21), el estudio de Taran y colaboradores (2008), mencionan que los minerales arcillosos pueden encontrar un punto de equilibrio en aguas con pH ácido a temperatura ≥ 120 °C, los elementos mayores y menores muestra una cantidad significativamente alta de silicatos (muscovita, piroxenos y micas), hematita y algunos sulfatos y carbonatos en menor proporción, en ese mismo estudio los aniones más abundantes con sodio y potasio. Esto indicaría que sí puede haber montmorillonita presente en algunas zonas basales del lago cráter.

Por lo tanto, los lagos cráter son un análogo geológico viable para considerar acorde con las condiciones experimentales de este trabajo. Así mismo, es factible sugerir la presencia de estos ambientes geológicos en la Tierra primitiva debido a la basta actividad volcánica presente en ese tiempo.



Figura 21. Toma aérea del lago cráter del volcán El Chichón en septiembre de 1986, (tomado de Armienta *et al*; 2000).

7 CONCLUSIONES

Los estudios realizados en este trabajo demuestran que la montmorillonita ayuda a la estabilidad de las disoluciones de guanina y citosina al ser sometidos a campos de alta radiación gamma, posiblemente debido a interacciones de fuerzas débiles entre las moléculas orgánicas y la superficie de la montmorillonita, hipótesis sustentada por los modelos moleculares que muestran la posibilidad de un mecanismo de autoensamble entre las bases nitrogenadas y la arcilla. Siendo la guanina más estable que la citosina a altas dosis de radiación.

Se caracterizó la guanina por fotoespectrometría UV a pH 2, mostrando su máximo de absorbancia a una longitud de onda de 248 nm, y la citosina a 275 nm. También se determinó que ambas bases nitrogenadas tienen tasas diferentes de adsorción en montmorillonita y que las disoluciones acuosas 5×10^{-4} M de guanina y citosina se descomponen casi en su totalidad a una dosis de 5 kGy.

Es notable que la montmorillonita con guanina adsorbida presenta una mayor simetría en su estructura cristalina respecto a montmorillonita que tiene iones de sodio y agua en su canal interlaminar, así mismo que la radiación a dosis de 10 kGy no afecta la estructura cristalina de tal mineral.

Finalmente, la importancia de las arcillas en los procesos de la evolución química es prioritaria y con este trabajo se expande el cómo se puede idear y comprender las interacciones de sistemas complejos, como los son bases nitrogenadas y arcillas en charcas de la Tierra primitiva, las posibles analogías de las condiciones experimentales determinadas con ambientes geológicos; y genera nuevas incógnitas sobre ellos. Se espera

que las propuestas hechas en este trabajo sean un aporte para vislumbrar los mecanismos de protección, ya que son fenómenos para los cuales, actualmente, no se tiene una explicación clara.

REFERENCIAS

- Armienta, M. A., De la Cruz-Reyna, S., y Macias, J. L. (2000). Chemical characteristics of the crater lakes of Popocatepetl, El Chicon, and Nevado de Toluca volcanoes, México, *Journal of Vulcanology and Geothermal Research*, 97(1-4), 105,125.
- Basile, B., Lazcano, A., y Oró, J. (1984). Prebiotic syntheses of purines and pyrimidines. *Advances in Space Research*, 4(12), 125–131.
- Bernal, J. D. (1949). The Physical Basis of Life. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(9), 537–558.
- Bhattacharyya, K. G., y Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114–131.
- Brack, A. (2006). Chapter 7.4 Clay Minerals and the Origin of Life. *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 379–391).
- Bristow, T. F., y Milliken, R. E. (2011). Terrestrial perspective on authigenic clay mineral production in ancient Martian lakes. *Clays and Clay Minerals*, 59(4), 339–358.
- Casadevall, T.J., De la Cruz-Reyna, S., Rose Jr., W.I., Bagley, S., Finnegan, D.L., Zoller, W.H. (1984). Crater Lake and post-eruption hydrothermal activity, El Chicho'n Volcano, México. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 169–191.
- Caballero-Miranda, M. (1996). The diatom flora of two acid lakes in central México. *Diatom Res.* 11, 227–240.
- Dana, J. D., & Hurlbut, C. S. (1981). *Manual de mineralogía de Dana* (No. 549 D35Y 1981).

- Draganic, I. G., y Draganic, Z. D. (1978). Radioactivity and Radiation-Chemistry on the Early Earth. *Lectura plenaria en el Segundo Simposium de Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones, México.*
- Draganić, I. G., Bjergbakke, E., Draganić, Z. D., y Sehested, K. (1991). Decomposition of ocean waters by potassium-40 radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Research*, 52(3–4), 337–345.
- Draganić, I. G., Draganić, Z. D., y Adloff, J. P. (1993). Radiation and radioactivity on earth and beyond (2nd ed). *Boca Raton: CRC Press.*
- Ferris, J. P., Joshi, P. C., Edelson, E. H., y Lawless, J. G. (1978). HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *Journal of Molecular Evolution*, 11(4), 293–311.
- Fukushima, Y. (1984). X-ray diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions. *CLAYS CLAY MINER. Clays clay miner.*, 32(4), 320.
- Gilbert, W. (1986). Origin of life: The RNA world. *Nature*, 319(6055), 618–618.
- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43(2), 255-256.
- Hamill, W. H. (1969). Model for the radiolysis of water. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(5), 1341–1347.

- Hashizume, H. (2012). Role of Clay Minerals in Chemical Evolution and the Origins of Life. En M. Valaskova (Ed.), *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*. InTech.
- Hill, H. G., y Nuth, J. A. (2003). The catalytic potential of cosmic dust: implications for prebiotic chemistry in the solar nebula and other protoplanetary systems. *Astrobiology*, 3(2), 291-304.
- Hypercube, INC. (2002). HyperChem release 7, Tools for molecular modeling. Computational Chemistry, part 2: Theory and Methods. USA. Publication HC70-00-04-00.
- Johnson, E.A. (1971). UV atlas of organic compounds. 5, J10/2.
- Lang L. (1961), Absorption spectra in the ultraviolet and visible region, 1, 309.
- Lazcano A., (2017). "Comunicación personal", *Origen de la vida*, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Marshall, C. E. (1935). Layer Lattices and the Base-Exchange Clays. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 91(1-6).
- Meléndez-López, A.L., (2008) "Sitio de adsorción de guanina en montmorillonita de sodio" (Tesis de licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.
- Meléndez-López, A.L., Ramos-Bernal, S., y Ramírez-Vázquez, M. L. (2014) "Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77 and 298 K): Implications for chemical evolution studies", *AIP Conference Proceedings* 1607, 111.
- Miller, S. L. (1953). A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, 117(3046), 528-529.

- Miller, S. L. (1993). The Prebiotic Synthesis of Organic Compounds on the Early Earth. En M. H. Engel & S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (Vol. 11, pp. 625–637).
- Miller, S. L., y Urey, H. C. (1959). Organic Compound Synthes on the Primitive Eart: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied. *Science*, *130*(3370), 245–251.
- Moorthy PN, Hayon E (1975) Free-radical intermediates produced from the one-electron reduction of purine, adenine and guanine derivatives in water. *J Am Chem Soc* *97*:3345–3350.
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., y Castillo-Rojas, S. (1992). Radiotracer method for the study of the radiolysis of aqueous solutions of pyruvic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, *160*(2), 461–466.
- Nuevo, M., Materese, C. K., y Sandford, S. A. (2014). The photochemistry of pyrimidine in realistic astrophysical ices and the production of nucleobases. *The Astrophysical Journal*, *793*(2), 125.
- Orgel, L. E. (2004a). Prebiotic Adenine Revisited: Eutectics and Photochemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, *34*(4), 361–369.
- Orgel, L. E. (2004b). Prebiotic Adenine Revisited: Eutectics and Photochemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, *34*(4), 361–369.
- Oró, J. (1960). Synthesis of adenine from ammonium cyanide. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, *2*(6), 407–412.
- Oró, J. (1961). Mechanism of Synthesis of Adenine from Hydrogen Cyanide under Possible Primitive Earth Conditions. *Nature*, *191*(4794), 1193–1194.

- Oró, J., y Kimball, A. P. (1961). Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 94(2), 217–227.
- Oró, J., y Kimball, A. P. (1962). Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 96(2), 293–313.
- Pinnavaia, T. J. (1983). Intercalated Clay Catalysts. *Science*, 220(4595), 365–371.
- Ponnamperuma, C., Chela-Flores, J., y Unesco (Eds.). (1995). *Chemical evolution--the structure and model of the first cell*. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Spinks, J. W. T., y Woods, R. J. (1990). *An introduction to radiation chemistry* (3rd ed). New York: Wiley.
- Stewart, J. J. P, (1989). Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. II. Applications *J. Comput. Chem.* 10:221.
- Swinehart, D. F. (1962). The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, 39(7), 333.
- Taran, Y., Rouwet, D., Inguaggiato, S., & Aiuppa, A. (2008). Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico: implications for monitoring of the volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(2), 224-236.
- Valley, J. W. (2006). Early earth. *Elements*, 2(4), 201-204.
- Werner, C., Janik, C.J., Goff, F., Counce, D., Johnson, L., Siebe, C., Delgado, H., Williams, S.N., Fisher, T.P. (1997). Geochemistry of summit fumarole vapors and flanking thermal/mineral waters at Popocatepetl Volcano, Mexico. Report LA-13289-Ms. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA.

Whitehouse, M. J., Kamber, B. S., y Moorbath, S. (1999). Age significance of U–Th–Pb zircon data from early Archaean rocks of west Greenland—a reassessment based on combined ion-microprobe and imaging studies. *Chemical Geology*, 160(3), 201–224.

Zahnle, K. J. (2006). Earth's earliest atmosphere. *Elements*, 2(4), 217-222.