



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SIMULACIÓN DE AMBIENTES PRIMIGENIOS PARA LA FORMACIÓN Y
ESTABILIDAD DE COMPUESTOS DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA:
RELEVANCIA EN EVOLUCIÓN QUÍMICA

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Adriana Leticia Meléndez López

DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2018



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SIMULACIÓN DE AMBIENTES PRIMIGENIOS PARA LA
FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE COMPUESTOS DE IMPORTANCIA
BIOLÓGICA: RELEVANCIA EN EVOLUCIÓN QUÍMICA**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Adriana Leticia Meléndez López

**DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**



Ciudad de México, Diciembre 2018

1. Agradecimientos

Deseo agradecer de manera muy especial a la Universidad Nacional Autónoma de México por TODO lo que me ha dado. Jamás hubiera sido la persona que represento sin la oportunidad que me ha brindado. Me siento una persona muy afortunada por pertenecer a la comunidad de la máxima casa de estudios de México, la UNAM. MUCHAS GRACIAS.

Agradezco al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM por permitirme obtener un grado más, el cuál representa una gran meta en mi vida profesional. Agradezco a todas las personas que integran el Programa. Gracias por la atención y paciencia que me han tenido.

Agradezco al Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones para llevar a cabo la realización del presente proyecto. Agradezco a los integrantes del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica por todo el apoyo brindado y por hacer del área de trabajo una zona agradable que me ha permitido ser tan feliz ahí.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca número 254533, la cual fue otorgada durante la realización de mis estudios de Doctorado.

Agradezco a la Dirección General de Apoyo a la Investigación y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica por la beca otorgada para concluir el trámite de titulación de Doctorado, beca número IA203217.

Agradezco a mi madre académica, la Dra. Alicia Negrón Mendoza por todos los años que me ha permitido estar a su lado, en los cuáles ha sido un verdadero ejemplo. En estos años me ha regalado: conocimiento, apoyo, consejos, paciencia, amistad, en fin; no podría terminar de agradecerle todo lo que ha dado. MIL GRACIAS.

Agradezco a mi padre académico, el Dr. Sergio Ramos Bernal, por sus consejos, confianza y claro, también por los regaños.

Agradezco al Dr. Manuel Jiménez Estrada por aceptar ser el presidente del jurado evaluador de este trabajo; por su tiempo y sus consejos.

Agradezco al Dr. Germinal Gocho Gil por aceptar ser parte del jurado evaluador de este trabajo y aún más, muchas gracias por su ejemplo.

Agradezco al Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro por aceptar ser parte del jurado evaluador de este trabajo y por su tiempo dedicado a la revisión de este escrito.

Agradezco al Dr. Emilio Bucio Carrillo por aceptar ser parte del jurado evaluador de este trabajo, además por el tiempo invertido en la revisión del escrito. Y aún más importante, por todos los años de amistad y confianza.

Agradezco a la Dra. María Colín García por aceptar ser parte del jurado evaluador de este trabajo, por el compromiso y dedicación brindado en la realización del presente escrito. Además, gracias por la amistad y confianza que depositas en mí.

Agradezco al Dr. Alejandro Heredia Barbero por su siempre disposición a ayudar y la confianza brindada.

Agradezco a la QFB. Claudia Camargo Raya por la ayuda proporcionada en el laboratorio en donde se realizaron los experimentos de este trabajo, pero muchas más gracias por la amistad y confianza.

Agradezco al M. en C. Jorge Armando Cruz Castañeda por todos estos años que ha caminado a mi lado. Gracias por ser mi mano derecha, el apoyo y la inspiración que necesito. Gracias por TODO. Te amo.

***Gracias a mi familia, a las personas, a los lugares y a los momentos que me han
permitido descubrir quién soy***

A continuación se enlista los artículos obtenidos y la participación en congresos, resultado del presente trabajo.

Artículos

1. A. L. Melendez-Lopez, A. Paredes-Arriaga, J. Cruz-Castañeda, A. Negron-Mendoza, S. Ramos-Bernal, M. Colín-García and A. Heredia. Gamma Dosimetry Using Some Dyes in Organic Solvents Solutions at 295 and 77 K. *Journal of Nuclear Physics, Material Science, Radiation and Applications* 6:1: 87–92 (2018)
2. A. L. Meléndez-López, J. Cruz-Castañeda, A. Paredes-Arriaga, A. Negrón-Mendoza and S. Ramos-Bernal. Study of L-Glutamic Acid in Solid State for its Possible Use as a Gamma Dosimeter at Different Temperatures (77, 195 and 295 K). *Journal of Nuclear physics, Material Science, Radiation and Applications* 5:1:17-186 (2017)
3. A. L. Meléndez-López, S. Ramos-Bernal and A. Negrón-Mendoza. Stability of Aspartic Acid at 77 K under Gamma Radiation in a Comet Cores Simulation: Implications for Evolution Studies. *Journal of Nuclear physics, Material Science, Radiation and Applications* 4:1:191-201 (2016)
4. A. L. Meléndez-López, A. Negrón-Mendoza, V. Gómez-Vidales, R. M. Uribe y S. Ramos-Bernal. Study of L-aspartic acid for its possible use as a dosimeter in the interval of 3.4-20 kGy at different irradiation temperatures, *Radiation Physics and Chemistry* 104: 230-234 (2014)
5. A. L. Meléndez-López, S. Ramos-Bernal y M. L. Ramírez-Vázquez. 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* 1607:111-115 (2014)

Participación en congresos

1. The First Billion Years: Bombardment conference, Flagstaff, Arizona, 2018
2. XIV International Symposium on Radiation Physics, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2018
3. Habitable Worlds 2017: A System Science Workshop in Laramie, Wyoming, USA, 2017
4. XVIIIth International Conference on the Origin of San Diego (UCSD) in La Jolla, California, USA, 2017
5. XIII International Symposium on Radiation Physics, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2017
6. 2nd COSPAR Symposium, Foz do Iguaçu, Brasil, 2015
7. IX reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología, Guadalajara, México.
8. IX International Symposium on Radiation Physics, Puebla, México, 2013
9. XXIII Congreso Técnico-Científico ININ-SUTIN, Edo. de México, México, 2013

2. Índice general

1.	Agradecimientos	3
2.	Índice general	6
3.	Resumen	8
4.	Antecedentes.....	12
4.1.	Origen de la vida y evolución química.....	12
4.1.	Cometas.....	17
4.2.	Materia orgánica detectada en el medio interestelar.....	21
4.3.	Participación de la energía en los procesos abióticos.....	29
4.4.	Participación de las superficies sólidas en las síntesis prebióticas.....	30
4.5.	Propiedades y características de las arcillas.....	31
5.	Hipótesis.....	34
6.	Objetivos.....	35
6.1.	Objetivo general	35
6.2.	Objetivos particulares.....	35
7.	Desarrollo experimental.....	36
7.1.	Materiales.....	36
7.2.	Reactivos.....	36
7.3.	Análisis químico	37
7.4.	Análisis de los analitos en disolución acuosa.....	37
7.5.	Análisis de los analitos en estado sólido	38
7.6.	Desarrollo experimental (simulación cometaria).....	39
7.7.	Preparación de las muestras.....	39
7.8.	Irradiación de las muestras	39
7.9.	Radiólisis de materia orgánica: disolución acuosa y estado sólido.....	39
7.10.	Radiólisis del sistema montmorillonita-orgánico.....	40
7.11.	Radiólisis de hielos cometarios.....	40
7.12.	Radiólisis de mezclas de hielos cometarios en presencia de materia orgánica.....	40
7.13.	Radiólisis de conjunto de componentes del símil cometario: hielos, materia orgánica y mineral	41
8.	Resultados.....	44
8.1.	Radiólisis de materia orgánica: disolución acuosa y estado sólido.....	44
8.2.	Ácido aspártico en disolución acuosa.....	44
8.3.	Ácido aspártico en estado sólido.....	46
8.4.	Guanina en disolución acuosa	51
8.5.	Guanina en estado sólido.....	53
8.6.	Radiólisis del sistema: mineral-orgánico	54
8.7.	Montmorillonita de sodio-ácido aspártico	54
8.8.	Montmorillonita de sodio-guanina.....	58
8.9.	Radiólisis de hielos cometarios	62
8.10.	Metanol (0.04M).....	62
8.11.	Ácido fórmico (0.01M).....	65
8.12.	Radiólisis de una mezcla (1:1) de metanol y ácido fórmico.....	67
8.13.	Radiólisis de mezclas de hielos cometarios en presencia de la materia orgánica.....	69

8.14.	Mezcla (1:1:1) ácido fórmico-metanol-ácido aspártico	69
8.15.	Mezcla (1:1:1) ácido fórmico-metanol-guanina	70
8.16.	Radiólisis de todos los componentes del símil cometario: hielos, materia orgánica y mineral	70
8.17.	Mezcla (1:1:1:1) ácido fórmico-metanol-ácido aspártico-montmorillonita de sodio.....	71
8.18.	Mezcla (1:1:1:1) ácido fórmico-metanol-guanina-Na-montmorillonita	72
9.	Análisis de resultados.....	74
9.1.	Radiólisis de materia orgánica: disolución acuosa y estado sólido	74
9.2.	Ácido aspártico y guanina en disolución acuosa	75
9.3.	Ácido aspártico y guanina en estado sólido	79
9.4.	Radiólisis del sistema: mineral-orgánico	83
9.5.	Radiólisis de hielos cometarios (metanol y ácido fórmico)	84
9.6.	Radiólisis de mezclas de hielos cometarios en presencia de la materia orgánica.....	89
9.7.	Radiólisis de todos los componentes del símil cometario: hielos, materia orgánica y mineral	90
10.	Conclusiones	94
11.	Referencias	96
12.	Apéndice.....	110
12.1.	Dosímetro de Fricke modificado.....	110
13.	Índice de tablas.....	114
14.	Índice de figuras	115
15.	Artículos publicados.....	119

3. Resumen

Entender cómo y cuándo surgió la vida en la Tierra, es un tema que puede ser abordado por diferentes disciplinas. La Química al ser la ciencia encargada del estudio de la materia y los cambios que ocurren en ella, nos brinda las herramientas necesarias para deducir, mediante un modelo científico, los probables cambios por los cuales ha pasado nuestro planeta, al pasar de un mundo estéril a uno lleno de vida. Sin embargo, no solo se requiere de la Química, se necesita la participación de otras disciplinas como la Física, la Biología, la Geología, entre otras, para así entender cómo pudo haber sido ese proceso.

El estudio multidisciplinario del surgimiento de la vida, ha propuesto diferentes etapas por las que pudo haber pasado la Tierra antes de la aparición del primer ser vivo; se ha propuesto que la evolución biológica pudo haber sido precedida de una etapa de evolución química. La evolución química se define como la serie de procesos fisicoquímicos con los que se intenta explicar la formación abiótica de materia de importancia biológica y los mecanismos por los cuales fueron aumentando su complejidad y su ordenamiento, en condiciones que probablemente existieron en ambientes, antes de la aparición de la vida. Se han planteado diversos escenarios primitivos: terrestres y extraterrestres, en los cuales se pudieron llevar a cabo estos procesos.

En el presente trabajo se estudió la estabilidad de algunos de los compuestos de importancia biológica y prebiótica frente a la radiación gamma, en condiciones que simulan un cometa, proponiendo con los resultados, los mecanismos que pudieron dar lugar a esa etapa de evolución química de algunos compuestos de importancia biológica en ambientes primitivos, enmarcando así este trabajo en esa etapa que precede a la evolución biológica de la Tierra.

Un cometa es un cuerpo compuesto principalmente por hielos, minerales y materia orgánica, algunos solo circundan las vecindades de nuestro Sistema Solar pero otros se formaron en nuestro Sistema Solar. Estos cuerpos son irradiados con diferentes energías a diferentes temperaturas.

Mucho se ha especulado sobre la participación de los cometas como acarreadores de materia orgánica a la Tierra primitiva y para continuar proponiéndolos como cuerpos acarreadores, es necesario saber si la de materia orgánica que contienen es estable en las condiciones en las que se encuentran estos cuerpos, por ejemplo, altas dosis de radiación y bajas temperaturas.

En este trabajo se utilizó un símil muy simple de un núcleo cometario, compuesto principalmente por hielos de ácido fórmico, metanol y agua; montmorillonita de sodio y materia orgánica (ácido aspártico y/o guanina). Este símil fue irradiado a diferentes temperaturas (295 y 77 K) y diferentes dosis con energía ionizante (^{60}Co) proveniente del decaimiento radiactivo del ^{60}Co (gammabeam 651 PT, ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM). La radiólisis de las mezclas de hielos cometarias en estudio fueron en volumen (bulk), a diferencia de otros experimentos en los que se irradian monocapas elaboradas *in situ* de 1 μm . Experimentos con los que se ha propuesto que la radiación ionizante pudo haber tenido una importancia notable en la síntesis de materia orgánica en un ambiente tan adverso como el que presenta el medio interestelar.

Los resultados muestran que los compuestos estudiados son estables bajo las condiciones de temperatura e irradiación utilizadas. Adicionalmente, se identificaron productos de la radiólisis que también son importantes en un contexto prebiótico. De acuerdo a nuestros resultados, podemos sugerir de una manera muy cautelosa, que los cometas sí pudieron servir como acarreadores de materia orgánica a la Tierra primitiva, contribuyendo con el inventario de materia orgánica en un contexto prebiótico.

To understand how and when life on Earth emerged is an issue that can be studied by different disciplines. Chemistry, being the science responsible for the study of matter and the changes that occur in it, provides us with the necessary tools to deduce, through a scientific model, the probable changes through which our planet has passed, by passing from a sterile world to one full of life. However, not only Chemistry is required, but also the participation of other disciplines such as Physics, Biology, Geology, among others, in order to understand how this process could have been.

The multidisciplinary study of the emergence of life, has proposed different stages by which the Earth could have passed before the appearance of the first living being; It has been proposed that biological evolution could have been preceded by a stage of chemical evolution. The chemical evolution is defined as the series of physicochemical processes with which it is tried to explain the abiotic formation of matter of biological importance and the mechanisms by which they were increasing their complexity and their ordering, in conditions that probably existed in environments, before the appearance of life. Various primitive scenarios have been proposed: terrestrial and extraterrestrial, in which these processes could be carried out.

In the present work the stability of some of the compounds of biological and prebiotic importance against gamma radiation was studied, under conditions that simulate a comet, proposing with the results, the mechanisms that could give rise to that stage of chemical evolution of some compounds of biological importance in primitive environments, thus framing this work in that stage that precedes the biological evolution of the Earth.

A comet is a body composed mainly of ice, minerals and organic matter, some only surround the neighborhoods of our Solar System but others were formed in our Solar System. These bodies are irradiated with different energies at different temperatures.

Much has been speculated about the participation of comets as carriers of organic matter to the primitive Earth and to continue proposing them as carrying bodies, it is necessary to know if the organic matter they contain is stable in the

conditions in which these bodies are found, for example, high radiation doses and low temperatures.

In this work a simple simile of a cometary nucleus was used, composed mainly of ice of formic acid, methanol and water; sodium montmorillonite and organic matter (aspartic acid and / or guanine). This simile was irradiated at different temperatures (295 and 77 K) and different doses with ionizing energy (^{60}Co) from the radioactive decay of ^{60}Co (Gammabeam 651 PT, at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM). The radiolysis of cometary ice mixtures under study was in volume (bulk), unlike other experiments in which monolayers elaborated in situ of 1 μm are irradiated. Experiments with which it has been proposed that ionizing radiation may have had a significant importance in the synthesis of organic matter in an environment as adverse as that presented by the interstellar medium.

The results show that the compounds studied are stable under the conditions of temperature and irradiation used. Additionally, radiolysis products were identified that are also important in a prebiotic context. According to our results, we can suggest, that comets could serve as carriers of organic matter to the primitive Earth, contributing with the inventory of organic matter in a prebiotic context.

4. Antecedentes

4.1. Origen de la vida y evolución química

Mucho se ha especulado sobre la forma en la que debió haberse originado la vida en la Tierra. Sin embargo, este tema puede ser abordado científicamente desde dos hipótesis generales: la metabólica y la genética. La genética sugiere el término “replicador”, se propone que los primeros sistemas pudieron ser oligonucleótidos auto-replicantes que dieron lugar a "mundo de RNA"; este es un mundo prebiótico independiente en el que las moléculas funcionaban a la vez como material genético y como catalizadores (semejantes a las enzimas). Las primeras moléculas de importancia biológica son producto de una transformación química que probablemente implicó procesos fisicoquímicos en los que una simple molécula inorgánica fue transformada a una compleja molécula orgánica, en un proceso llamado de **evolución química** (Orgel, 1968).

Por otro lado, la hipótesis metabólica, propone que los primeros sistemas debieron ser compuestos auto-catalíticos, que se dispusieron en los mares primitivos, los cuáles servían de reactores para la biosíntesis y la formación de un metabolismo primitivo, conduciendo así a la aparición de seres vivos en la Tierra. Sin embargo, los partidarios de esta hipótesis no logran identificar al precursor más simple, el cual no es hasta ahora producto de una síntesis abiótica (Orgel, 1986; Wachtershauser, 1988).

Ambas hipótesis tienen argumentos a favor y en contra. Sin embargo, ambas convergen en un panorama primitivo, en el cual las disciplinas como la Astronomía, y la Geología, nos indican cómo pudieron ser las condiciones que probablemente existieron en la Tierra primitiva. Esto ha permitido proponer experimentos en el laboratorio que simulan ambientes primitivos, y estudiar la transformación de moléculas sencillas a otras más complejas.

Es cierto que solo podemos hablar de vida en la Tierra; sin embargo, no podemos limitarnos a pensar que no haya existido una etapa de evolución química en otros cuerpos del Sistema Solar (*i.e.*, planetas y cometas), y la pregunta de si los productos químicos básicos de la vida se originaron en el medio interestelar o en la Tierra primitiva, mediante reacciones químicas prebióticas es todavía un

tema de debate. Sin embargo, es un hecho que existe materia orgánica en el medio interestelar: Este material ha podido ser identificado por medios espectroscópicos, a través de sus transiciones electrónicas en el intervalo UV e IR del espectro electromagnético (Ehrenfreund y Cami, 2010). Además, es también sorprendente el hecho de haber identificado y caracterizado materia orgánica de importancia biológica en los núcleos cometarios (*i.e.* glicina) (Elsila, Glavin y Dworkin, 2009). Lo cual ha convertido a estos cuerpos en un sitio probable en donde pudo albergarse la materia de importancia biológica y posteriormente ser acarreada a la Tierra primitiva durante el periodo de bombardeo tardío, hace 4.5 a 4×10^9 años (Ehrenfreund *et al.*, 2002).

El inventario de especies detectadas hasta la fecha en el medio interestelar es muy similar a los encontrados en los cometas (Ehrenfreund and Schutte, 2000) sugiriendo así que gran parte del material interestelar se encuentra en estos cuerpos extraterrestres, como más adelante se explica.

Se ha propuesto una serie de experimentos, para simular las condiciones que probablemente existieron en los ambientes primigenios; de esta forma se trata de estudiar los posibles mecanismos de síntesis prebiótica de materia de importancia biológica. Dentro de los experimentos que se han realizado, algunas simulaciones son de ambientes terrestres (los océanos primitivos, manantiales hidrotermales, aguas someras, etc.) y otras más de ambientes extraterrestres (planetas, meteoritas, cometas, etc.), utilizando una o varias de las variables fisicoquímicas que implica cada ambiente, tales como: temperatura, fuentes de energía, pH, salinidad, etc.

Se puede mencionar una gran cantidad de trabajos enfocados a evolución química y es importante mencionar cuáles son los que nos han dado la pauta para su desarrollo experimental. Los primeros científicos a quienes se les ha atribuido este estudio son Oparin y Haldane (Oparin, 1976). Haldane introduce el término de “sopa prebiótica”, él creía que ésta estaba formada por compuestos orgánicos disueltos en los mares como materia prima para la formación de los primeros seres vivos, estos ingredientes eran producto de la síntesis abiótica de monómeros y polímeros en la Tierra primitiva. La hipótesis de Oparin y Haldane tiene como principales aportaciones: la aparición de hidrocarburos, cianógenos y

diversos derivados en el medio interestelar y en la Tierra primitiva, que dio lugar a la formación de sistemas poli-moleculares capaces de interactuar con el medio ambiente; y por último, el desarrollo del metabolismo y de estructuras moleculares y supramoleculares (Miller, Schopf y Lazcano, 1997).

Partiendo de esta hipótesis podemos numerar muchos trabajos que se han enfocado en este estudio. Por ejemplo, en 1950 Melvin Calvin intentó simular la síntesis de componentes orgánicos, bajo las condiciones de la Tierra primitiva, empleando fuentes de radiación altamente energéticas. Él y su equipo tuvieron algunos resultados importantes: la irradiación de disoluciones de CO₂, condujo a la formación del ácido fórmico, en cantidades bastante apreciables (Garrison *et al.*, 1951). En la actualidad se siguen haciendo este tipo de experimentos, por ejemplo, la radiólisis de diferentes mezclas de H₂O, CH₃OH, CO, CO₂, NH₃, etc., a diferentes temperaturas y con diferentes fuentes de energía; estos experimentos tratan de reproducir los núcleos cometarios, cuerpos que juegan un papel sobresaliente en el tema de evolución química (Hudson y Moore, 2004; Kminek and Bada 2006; Sandford et al. 2006; Colín-García *et al.*, 2009; Mate, Rodríguez-Lazcano *et al.*, 2011).

El experimento más conocido en la síntesis abiótica de compuestos de importancia biológica es el de 1953 por Stanley L. Miller (alumno de Harold C. Urey). En su trabajo se simulan las condiciones océano-atmósfera de la Tierra primitiva, producto de una serie de reacciones que habían sido propuestas anteriormente por Urey. Esta atmósfera fue sometida a constantes descargas eléctricas de aproximadamente 100,000 V simulando una fuente de energía que pudo existir en esa época. Los productos de reacción obtenidos fueron algunos aminoácidos y otros productos orgánicos (Bada y Lazcano, 2003). La formación de aminoácidos se ha explicado como producto de la síntesis de Strecker (Schlesinger y Miller, 1983) (Fig. 1).

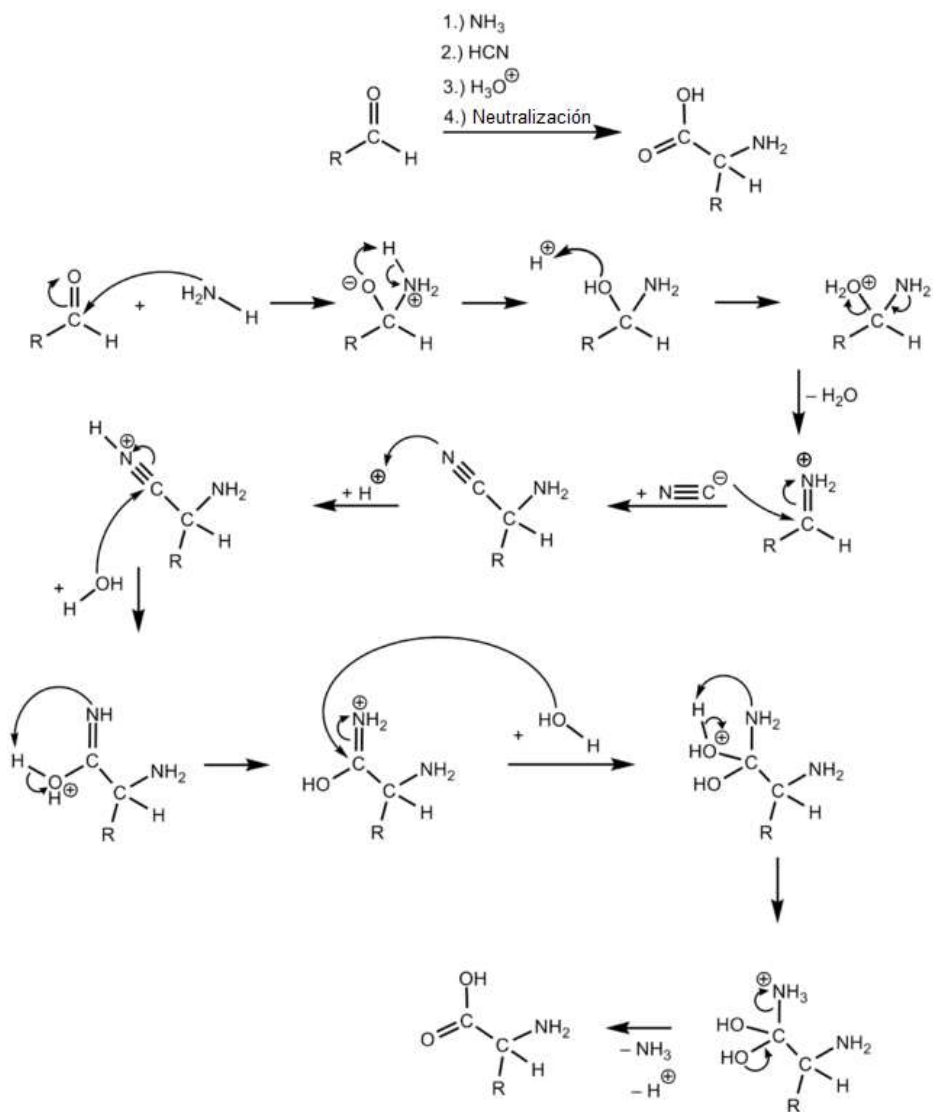


Fig. 1. El experimento de Miller es uno de los más conocidos, debido a la producción de aminoácidos, explicados por la reacción de Streker.

El experimento de Miller se ha convertido en el experimento más conocido en este ámbito. Sin embargo, no está de más aclarar que en otras partes del mundo ya había científicos interesados en estos estudios. Por ejemplo, en México, Alfonso Luis Herrera López (Fig. 2), fue uno de los científicos que realizó los primeros estudios en el estudio del origen de la vida, de los cuales fue un destacado precursor con la creación de la Teoría de la Plasmogenia, en 1911.



Fig. 2. El mexicano Alfonso L. Herrera fue uno de los primeros personajes en realizar estudios científicos sobre el origen de la vida.

Herrera hablaba de “la vida del Universo y la Tierra considerado como un organismo vivo”, es decir, tenía una visión biológica del mundo, encuadrada en la teoría evolutiva y su consecuencia lógica e inevitable: el origen de la vida. Su teoría estaba fundamentada sobre el estudio del origen del protoplasma (Negrón-Mendoza, 1995). Herrera proponía al protoplasma como un estado coloidal de la materia, su hipótesis puede resumirse de la siguiente manera: los seres coloidales inorgánicos dieron lugar a los seres coloidales orgánicos, los primeros representarían a la vida rudimentaria, los segundos a la vida en su forma más compleja, que culminaría con la aparición del hombre, a través de una serie de procesos fisicoquímicos. Por lo tanto, él ya contemplaba el concepto de cambios fisicoquímicos que originaron al protoplasma, incluso antes de Melvin Calvin en “Chemical evolution and origin of life” en 1964 (Ponnamperuma, 1964). Dentro de sus resultados experimentales más destacados se encuentran la síntesis abiótica de cisteína y metionina al hacer reaccionar formaldehído y tiocianato de amonio.

Por lo tanto, el mexicano, Alfonso L. Herrera, es uno de los personajes más importantes en el estudio del origen de la vida y aunque poco reconocido, se puede ligar a los grandes científicos que han destacado en este estudio.

Se ha propuesto que una combinación de fuentes exógenas y endógenas pudo haber contribuido a la síntesis y acumulación de los componentes básicos de la vida en la Tierra primitiva (Thomas, 2006). Por lo tanto, la participación de los cometas en este estudio ha sido relevante. El primer científico en proponerlo fue Joan Oró, quién enunció que algunos cuerpos extraterrestres pudieron servir como acarreadores de materia orgánica a la Tierra primitiva, acumulándose en los ambientes primitivos una gran cantidad de carbono, que pudo transformarse a materia de importancia biológica más compleja (*i.e.* ácidos, bases nitrogenadas y otros compuestos bioquímicos (Oró, 1961).

4.1. Cometas

Los cometas (vocablo griego κομήτης, cuyo significado es “cabellera”) son cuerpos que albergan material prístino de nuestro Sistema Solar en forma de hielo y polvo, contenidos en una parte congelada llamada “núcleo” (Prialnik y Rosenberg, 2009). La composición de este núcleo se ha determinado por la sublimación de sus componentes al entrar al Sistema Solar. Los principales componentes son: (1) **hielo** (~ 50%), dominado por hielo de agua y pequeñas contribuciones de CO, CO₂, CH₃OH, CH₄, C₂H₂, HCN y otras moléculas traza (Fig. 3), las cuales son importantes, porque pueden darnos pistas sobre las condiciones bajo las cuales se formaron los cometas; (2) **silicatos cristalinos** (~ 25%); (3) **material refractario orgánico** (~ 25%); y (4) **pequeñas moléculas carbonosas** (Greenberg y Li, 1999). Sin embargo, la composición original de estos cuerpos, puede ser diferente en función de su lugar de origen.

Los cometas parecen originarse a partir de dos fuentes distintas: (1) la nube de Oort (situada a más de 50 000 UA) son cometas denominados de periodo largo (mayor a 20 años); y (2) el Cinturón de Kuiper (localizado más allá de la órbita de Neptuno) son cometas de periodo corto (menor a 20 años) (Duncan, 1998; Weidenschilling, 1997). El origen de estos cuerpos y el grado en que han sido alterados durante el proceso de su formación está lejos de ser entendido. Sin

embargo, existen tres modelos que se han considerado para explicar el origen de los cometas: (1) el modelo que propone su formación en otros sistemas estelares y ambientes muy fríos ($T = 10\text{ K}$) (Bailey, 1996); (2) el modelo del equilibrio químico, en el cual el material precursor de estos cuerpos está químicamente alterado y posteriormente llega a un equilibrio (Lunine *et al.*, 1991); y (3) un modelo intermedio en el que el material ha sido química y físicamente procesado (Chick y Cassen, 1997). Estos cuerpos pueden ser clasificados en cuatro categorías: (1) P (periódicos); (2) C (no periódicos); (3) X (órbita no significativa); y (4) D (perdidos) (Williams, 1871).

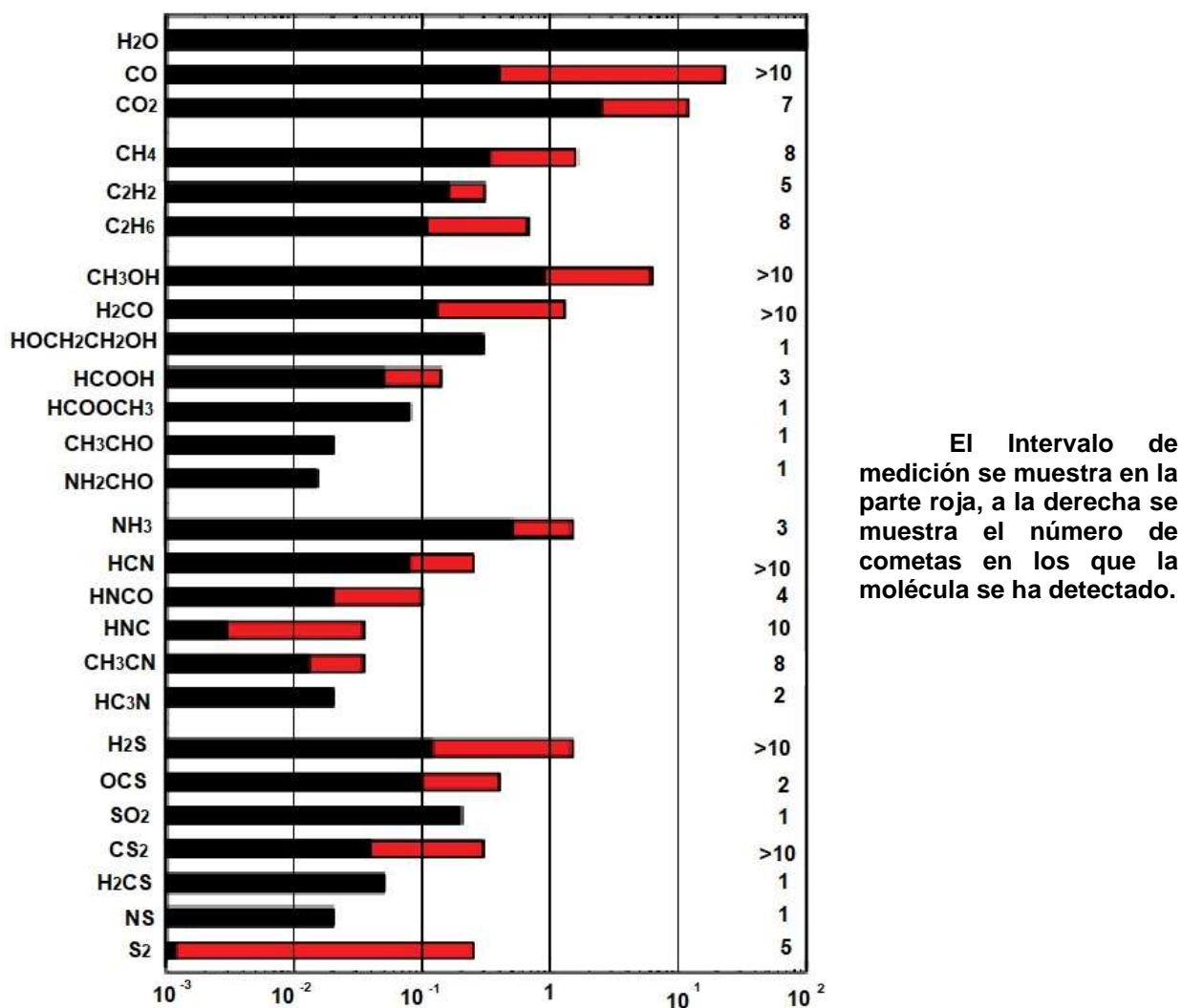


Fig. 3. Abundancias relativas (en comparación con el agua) de algunos compuestos orgánicos en un núcleo cometario.

Cuando los cometas entran al Sistema Solar son perturbados, la radiación solar calienta el material helado y forma una nube gaseosa, llamada “coma”. Durante este proceso de sublimación, los volátiles (Fig. 4), pueden ser posteriormente fotodisociados y producen radicales e iones, las denominadas especies "hijas" (Ehrenfreund y Charnley, 2000). Se ha detectado que existen más compuestos de importancia biológica presente en ellos, incluyendo muchas especies que contienen nitrógeno (Goesmann *et al.*, 2015). Todo lo anterior es producto de una gran cantidad de investigación referente a estos cuerpos extraterrestres y su posible participación en el origen de la vida, por lo que a continuación se incluye en la Tabla 1, en la que de forma muy resumida se escribe la información que se ha obtenido hasta la fecha.

Tabla 1. Se muestra las misiones espaciales llevadas a cabo con el objetivo de estudiar a los cometas.

Estudio o misión	Año	Cometa estudiado	Resultados
Misión Halley (URSS)	1984	1P/Halley	Tamaño de núcleo de unos 14 km de largo. Materiales con una composición similar a las condritas carbonáceas y además detectó clatratos helados (Sagdeev, Elyasberg, y Moroz 1988).
Deep Space (EE.UU)	2001	19P/Borrelly	Detección de moléculas gaseosas neutras (Parker <i>et al.</i> , 2003)
Stardust (EE.UU)	2004	81 P/Wild	Detección de glicina (Elsila, Glavin y Dworkin 2009)
Deep impact (EE. UU)	2005	9P/Tempel	Detección de Montmorillonita (A'Hearn <i>et al.</i> 2005)(Sunshine <i>et al.</i> , 2007)
Roseta Agencia Espacial Europea	2015	67P/Churyumov-Gerasimenko	Detección de volátiles que no se habían detectado (Feldman <i>et al.</i> , 2015)



Fig. 4. Cometa Halley, en él se puede ver la coma (sublimación de volátiles).

Al ser los cometas cuerpos sólidos compuestos de material volátil, rocas, polvo, minerales arcillosos, carbonatos y materia orgánica, se ha propuesto que estos cuerpos pudieron haber contribuido al origen de la vida, en un contexto de evolución química.

Existen dos vertientes en las que se puede proponer a los cometas como cuerpos de importancia en el contexto del origen de la vida: la primera, al considerar a los cometas como acarreadores directos de materia orgánica a la Tierra primitiva, y la segunda, al considerar que las energías de impacto pudieron ser benéficas, ya que esa energía pudo fungir como una fuente de activación para reacciones que dieran lugar a nuevas especies (Chapman, 2004).

La misión Rosetta estudió el gas de la coma del cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko y detectó vapor de agua, monóxido de carbono y varias sustancias orgánicas como el formaldehído (Tabla 2). Sin embargo, no se detectó ningún compuesto con azufre. Otro misterio es la ausencia de amoníaco y dióxido de carbono, dos de los compuestos más abundantes en los cometas, ausencias que quizá puede explicarse porque se trata de sustancias muy volátiles (Goesmann *et al.*, 2015)

Tabla 2. Resultados arrojados por la misión Rosetta, en la cual se presenta las moléculas orgánicas detectadas por COSAC (ESA/Philae/COSAC/Science)

Nombre	Fórmula	Masa molecular (g/mol)	Fracción molecular	Fracción relativa a la molécula de agua
Agua	H ₂ O	18	80.92	100
Metano	CH ₄	16	0.70	0.5
Ácido cianhídrico	HCN	27	1.06	0.9
Monóxido de carbono	CO	28	1.09	1.2
Metilamina	CH ₃ NH ₂	31	1.19	0.6
Acetonitrilo	CH ₃ CN	41	0.55	0.3
Ácido isocianhídrico	H-C≡N	43	0.47	0.3
Acetaldehído	CH ₃ CHO	44	1.01	0.5
Formamida	HCONH ₂	45	3.73	1.8
Etilamina	C ₂ H ₅ CHO	45	0.72	0.3
Metilisocianato	CH ₃ NCO	57	3.13	1.3
Acetona	CH ₃ COCH ₃	58	1.02	0.3
Propionaldehído	C ₂ H ₅ CHO	58	0.44	0.1
Acetamida	CH ₃ CONH ₂	59	2.20	0.7
Glicolaldehído	CH ₂ OHCHO	60	0.98	0.4
Etilenglicol	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	62	0.79	0.2

4.2. Materia orgánica detectada en el medio interestelar

Es grande la cantidad de materia orgánica que se ha detectado en el medio interestelar y en algunos cuerpos del medio extraterrestre (asteroides, meteoritas, polvo interplanetario, etc.), por ejemplo, en la fracción soluble del meteorito de Murchison (Murchison, Victoria en Australia, 1969), se identificaron más de 70 aminoácidos extraterrestres, además de muchos otros compuestos orgánicos incluyendo N-heterociclos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfúrico y ácido fosfórico, hidrocarburos alifáticos y aromáticos (d'Hendecourt y Ehrenfreund, 1997; Martins *et al.*, 2008). Sin embargo, el mayor componente de carbono en las muestras de las meteoritas está compuesta por una fracción orgánica macromolecular (Busemann, Alexander, y Nittler, 2007). La detección de esas moléculas en

ambientes extraterrestres deja abierta la posibilidad de encontrar más material de importancia biológica en otras partes del Sistema Solar; sin embargo, quizá este se encuentre en bajas concentraciones, lo que nos impide detectarlo mediante métodos espectroscópicos.

Se cree que el cinturón de Kuiper o la nube de Oort, sitios en donde las temperaturas son bajas, incluyen material orgánico muy primitivo incrustado en hielos y rocas, dicho material no se ha procesado por completo desde los tiempos de la formación del Sistema Solar hasta el presente (Iglesias-Groth *et al.*, 2010) Además, otros autores han realizado algunos experimentos en donde se ha demostrado que el congelamiento es un mecanismo capaz de promover oligomerización de algunos compuestos orgánicos (Kanavarioti, Monnard, y Deamer, 2001).

Existe una serie de trabajos que simulan las condiciones del medio interestelar en donde han propuesto la estabilidad de la materia orgánica bajo esas condiciones. Sin embargo, no fue hasta el año 2004 (Tabla 1), cuando la misión espacial Stardust detectó por primera vez un aminoácido (glicina) en el cometa 81 P/Wild (Elsila, Glavin y Dworkin, 2009). Los aminoácidos son muy importantes en un contexto bioquímico, ya que son componentes de las proteínas. Las proteínas son las macromoléculas que llevan a cabo virtualmente todas las actividades de la célula. Gran parte de las propiedades de una proteína se pueden entender al examinar las propiedades químicas de los aminoácidos que las constituyen. En las proteínas se encuentran casi siempre 20 aminoácidos diferentes (Karp, 2008). Uno de ellos es el ácido aspártico, es un aminoácido no esencial con fórmula química $C_4H_7NO_4$ y masa molecular de 133.10 g/mol, (Fig. 5) se metaboliza a partir del ácido L-glutámico. Su biosíntesis tiene lugar por trans-aminación del ácido oxalacético, un metabolito intermediario del ciclo de Krebs (o ciclo de los ácidos tricarboxílicos), siendo este ciclo parte del metabolismo (Fig. 6). La mayoría de estas reacciones puede agruparse en vías metabólicas que contienen una secuencia de reacciones químicas (Karp, 2008).

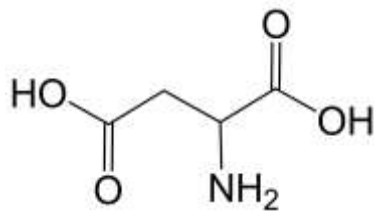
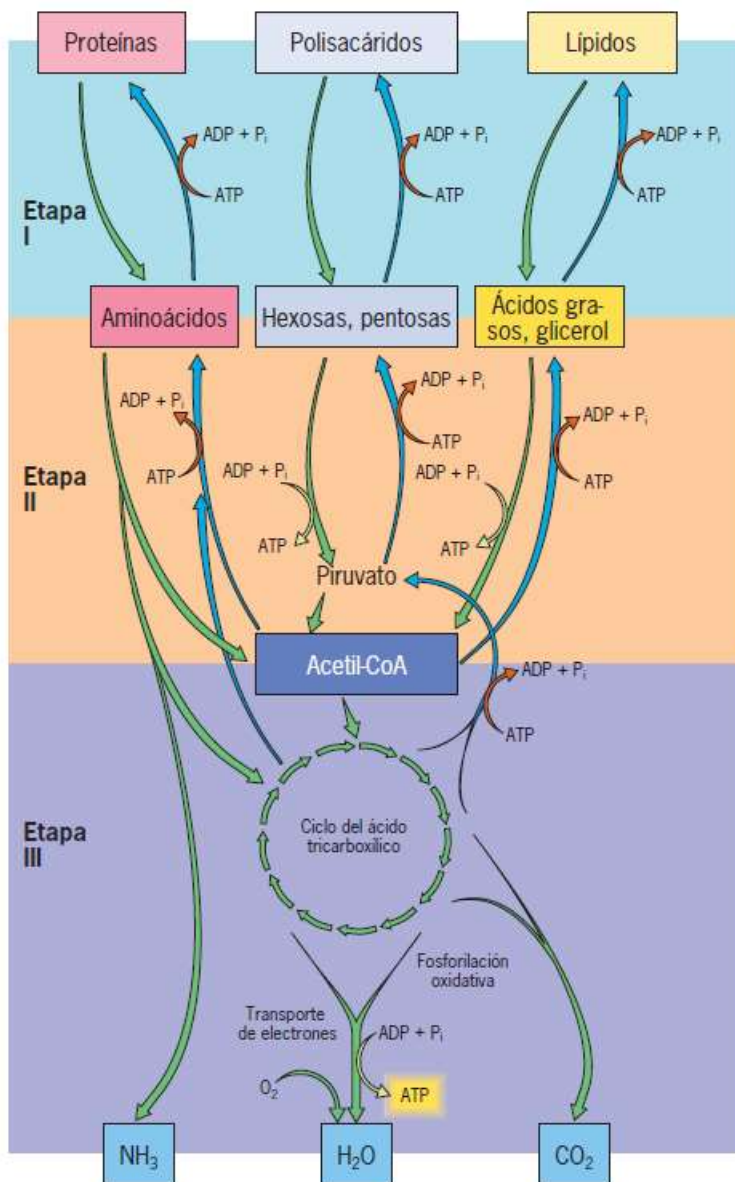


Fig. 5. Ácido aspártico (C₄H₇NO₄).



Las vías catabólicas (flechas verdes hacia abajo) convergen para formar los metabolitos comunes y conducen a la síntesis de ATP en la etapa III. Las vías anabólicas (flechas azules hacia arriba) comienzan de unos cuantos precursores en la etapa III y utilizan ATP para sintetizar una gran variedad de materiales celulares. Las vías metabólicas para los ácidos nucleicos son más complejas y no se muestran aquí. (Figura tomada de Nelson, Lehninger y Cox, 2006).

Fig. 6. Tres etapas del metabolismo.

Sin embargo, la producción de este aminoácido no solo puede ser el resultado de reacciones químicas que se dan en sistemas tan organizados como el de una

célula, también se ha comprobado que la síntesis de éste y otros aminoácidos se da mediante procesos abióticos. Un ejemplo de ello, se da al irradiar con partículas de alta energía, gases CO y N₂, proponiendo que los rayos cósmicos pueden ser una fuente de energía eficaz para la formación abiótica de materia de importancia biológica (Kobayashi *et al.*, 1995). Esta energía no es la única que se ha utilizado en estos experimentos, también se ha sugerido que la radiación UV pudo tener un papel fundamental entre otras más (Muñoz-Caro *et al.*, 2002).

Así como los aminoácidos existen otras moléculas importantes en los organismos actuales, por ejemplo: fosfolípidos, los cuales componen las membranas lipídicas; ácidos grasos di y tricarbóxicos relacionados con los procesos metabólicos; porfirinas como pigmentos; adenosintrifosfato (ATP), nicotinamida y sus derivados; azúcares y bases nitrogenadas (parte de los ácidos nucleicos), entre otras más. Las bases nitrogenadas (Fig. 7) están presentes en los ácidos nucleicos (DNA, ácido desoxirribonucleico y RNA, ácido ribonucleico). Las bases nitrogenadas se separan en dos grupos de moléculas, las llamadas bases púricas: la adenina y la guanina, las cuales deben su nombre a que provienen de la purina, contienen dos anillos heterocíclicos, uno de 6 y otro de 5 átomos. Mientras que las bases pirimídicas, son la citosina, la timina y el uracilo, estas provienen de la pirimidina, sólo tienen un anillo heterocíclico (McMurry, 2012).

Los ácidos nucleicos están formados por nucleótidos (Fig. 8), que son los ésteres fosfóricos de los nucleósidos. Se forman por unión de un nucleósido con una molécula de ácido fosfórico en forma de ión fosfato, lo que le confiere un carácter fuertemente ácido al compuesto. Los nucleótidos se distinguen unos de otros por las “bases” que los componen. La forma de acoplamiento es específica: siempre frente a una timina hay una adenina, y frente a una guanina una citosina. Los nucleósidos son las moléculas resultantes de la unión de una base nitrogenada y una pentosa (ribosa para el RNA y desoxirribosa para el DNA). La unión se realiza mediante un enlace N-glucosídico que se establece entre el C1 de la pentosa y un nitrógeno de la base (el N1 si es pirimídica y el N9 si es púrica) con la pérdida de una molécula de agua (Nelson, Lehninger y Cox, 2006).

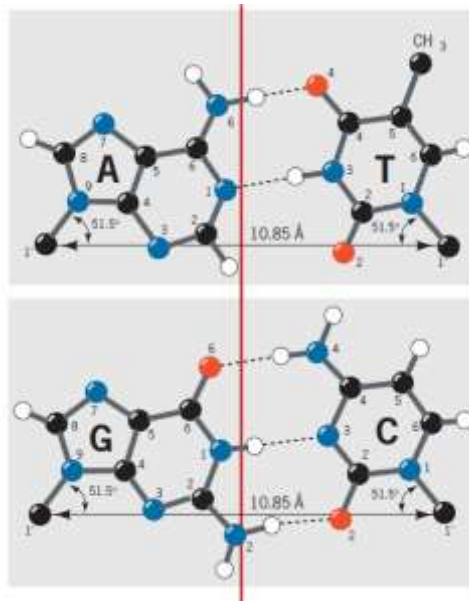
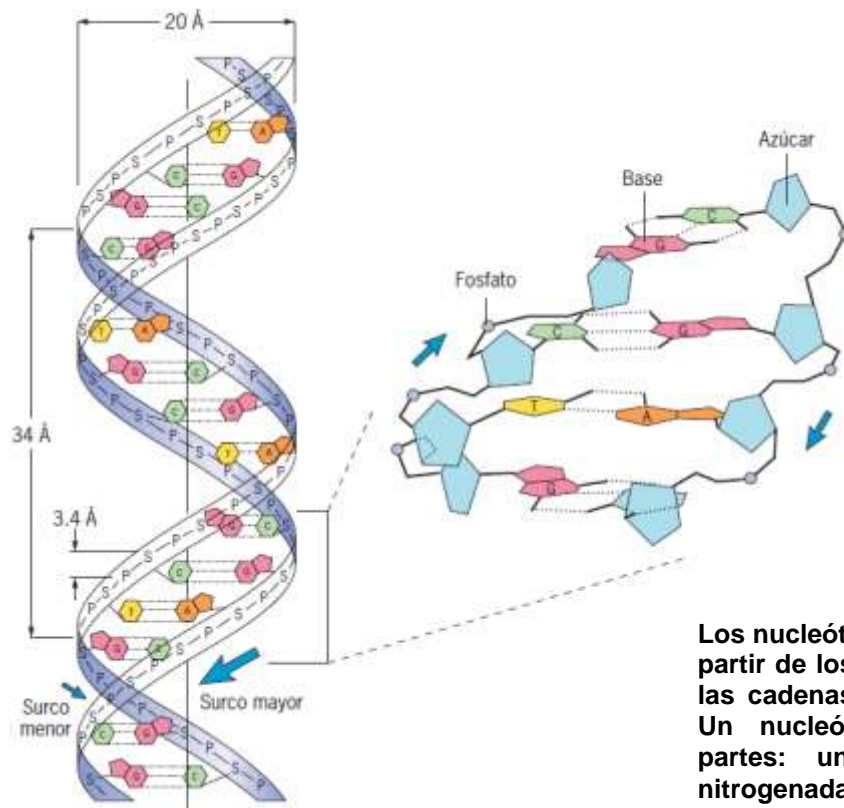


Fig. 7. Bases nitrogenadas, Adenina (A), Timina (T), Guanina (G) y Citosina (C).



Los nucleótidos son monómeros a partir de los cuales se construyen las cadenas de ácidos nucleicos. Un nucleótido consta de tres partes: un azúcar, una base nitrogenada y un fosfato.

Fig. 8. Nucleótidos y una cadena nucleotídica de DNA.

A pesar de que todos los organismos vivos emplean DNA para codificar y almacenar la información genética (Crick, 1970), es poco probable que esta molécula fuera la primera, debido a que solo puede auto-replicarse con ayuda de otras moléculas igual de complejas: las proteínas. Si el DNA requiere proteínas para replicarse y las proteínas requieren del DNA para codificarse, es esta dependencia la que no permite a los científicos proponer a esta molécula como la más primitiva, siendo este un ejemplo de muchos otros inconvenientes. Por lo tanto, se ha pensado que el DNA debió ser producto de la evolución de moléculas más simples, en donde el primer candidato es el RNA.

En los años ochenta, Thomas Cech y Sidney Altman, al trabajar con un organismo unicelular *Tetrahymena* descubrieron una reacción celular que era catalizada no por una proteína, sino por una molécula de RNA. Esto indicaba que existían otras moléculas que podían llevar a cabo funciones parecidas a las que lleva a cabo una enzima proteica, por lo que decidieron darle el nombre de ribozima, una molécula catalítica de RNA (Orgel, 2004). Este descubrimiento sirvió de apoyo a la hipótesis de que la vida surgió en un “mundo de RNA”. Por lo que existen científicos que han propuesto que la vida basada en el DNA fue precedida por un mundo distinto, donde el RNA almacenaba la información y también catalizaba reacciones. El mundo de RNA pudo haber surgido después de miles de millones de años de síntesis prebiótica, durante los cuales los nucleótidos de RNA quizá hayan estado entre las moléculas sintetizadas. Después obtener una concentración suficientemente alta, mediante la participación de minerales (arcillas) (Negron-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998), los nucleótidos probablemente se enlazaron para formar cadenas cortas de RNA (Ding, Kawamura y Ferris, 1996).

Estas superficies sólidas pudieron promover reacciones de polimerización de moléculas de importancia biológica. Para enlazar dos aminoácidos, se lleva a cabo una reacción de condensación que no es favorecida en un medio acuoso, por lo que se han propuesto diferentes mecanismos de condensación, que incluyen el uso de agentes condensantes como la cianamida, el uso de monómeros “activados”, los polifosfatos y en particular el uso de minerales arcillosos (Ferris *et*

al., 1978). Lo anterior muestra el posible rol que pudieron haber tenido las superficies sólidas primitivas, como más adelante se discute.

Existe una gran cantidad de experimentos enfocados en síntesis prebióticas y sus procesos de polimerización. En especial, la producción de bases nitrogenadas, partiendo del ácido cianhídrico (HCN) (Colín-García, Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2009), el cual juega un papel fundamental, y no sólo para la síntesis de bases nitrogenadas, sino también para la síntesis de aminoácidos y oligopéptidos. El ácido cianhídrico es un componente que se ha identificado en diferentes partes del medio extraterrestre (Vuitton, Yelle y Anicich, 2006) , por ejemplo en cometas (Magee-Sauer *et al.*, 2002).

Uno de los experimentos más destacados sobre la síntesis abiótica para la producción de bases nitrogenadas fue propuesto por Joan Oró en 1961, publicando la síntesis de adenina, a partir del ácido cianhídrico en un medio alcalino (Oró, 1961). En el trabajo original de Oró, obtuvo 4-aminoimidazol-5-carboxamida (AICA) y 4-aminoimidazol-5-carboxamidina (AICAI) (Fig. 9); siguiendo la secuencia de estas reacciones, Oró, realizó una síntesis con el tetrámero diaminomaleonitrilo (DAMN, un oligómero del HCN) con formamidina. Esta síntesis dio como principal producto de reacción el 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo (AICN) (Fig. 9). El AICN es precursor de una gran variedad de purinas (Sanchez, Ferris y Orgel, 1968). El AICN reacciona con el HCN para dar adenina e hipoxantina, con 1 y 7% de rendimiento, respectivamente; mientras que la guanina y la xantina se obtienen con un 5 y 10% de rendimiento, partiendo del AICN y urea. Así mismo, la guanina pudo ser sintetizada con un 20% de rendimiento, partiendo del AICA y cianato de potasio. Desde una posible fuente prebiótica de cianato, la cual pudo ser vía la hidrólisis del cianógeno, la reacción de AICA fue llevada a cabo en una disolución amoniacal de cianógeno en la que la guanina se produjo con un rendimiento de más del 43% (Ferris *et al.*, 1978) (Fig. 9).

Así como ha habido resultados favorables en las síntesis prebióticas, también se pueden nombrar algunos otros compuestos orgánicos que no son tan fáciles de obtener. Por ejemplo, la ribosa, un sacárido de cinco átomos de carbono, también presente en los ácidos nucleicos, se ha sintetizado por varias rutas; sin embargo, el rendimiento sólo representa el 1% del material original, ya que los azúcares son

inestables en disolución acuosa, particularmente si el pH es superior a 7 (Shapiro, 1988). O bien, se producen mezclas racémicas (D y L) en los azúcares, siendo que los organismos vivos utilizan los D-azúcares (Karp, 2008).

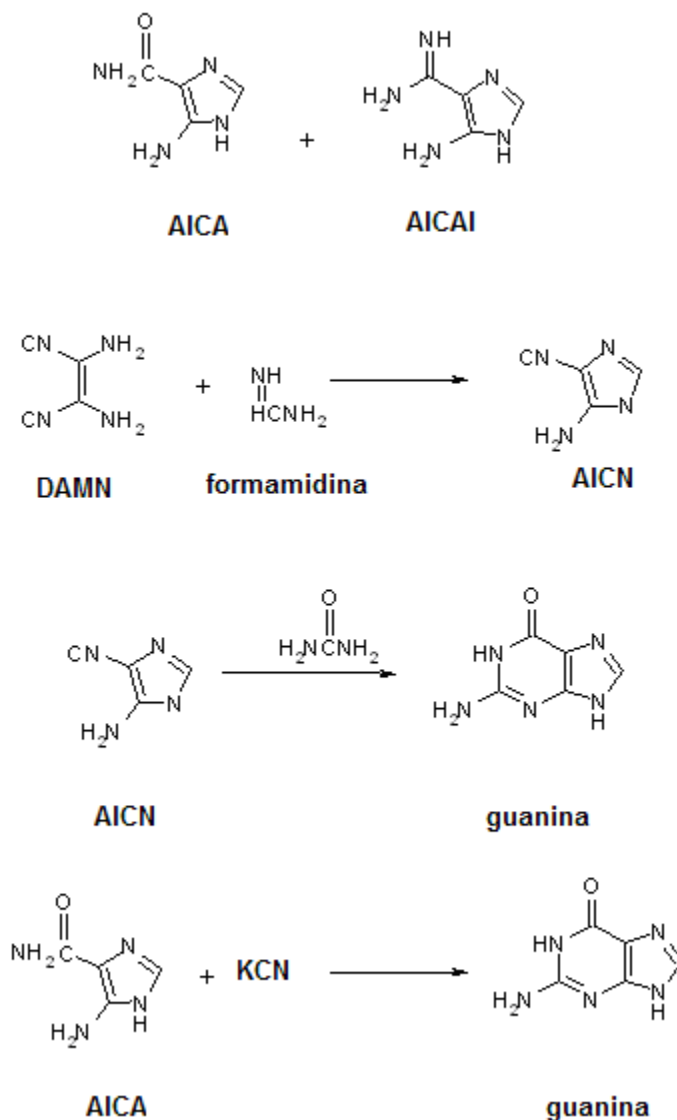


Fig. 9. Obtención de guanina, producto de reacción abiótica (Oró, 1961).

Así como es importante el estudio enfocado a la síntesis de materia orgánica también lo es estudiar la estabilidad de la misma frente a las condiciones que probablemente existían y siguen existiendo en ambientes extremos. Por lo que, también se han realizado experimentos que simulan impactos de cometas sobre la

Tierra primitiva; cuerpos que contienen aminoácidos, por ejemplo: ácido aspártico, glicina, asparagina, fenilalanina y ácido glutámico. Los resultados muestran que la materia orgánica es estable a tal fenómeno, por lo que al haberse impactado con la Tierra, los cometas pudieron aumentar la concentración de la materia que ya estaba presente (Pierazzo y Chyba, 1999) o bien contribuir al inventario de materia ya existente.

4.3. Participación de la energía en los procesos abióticos

La energía libre se define como la capacidad para efectuar un trabajo. Todas las formas de energía (química, calorífica, cinética, nuclear, etc.) son capaces de efectuar un trabajo pero no todas ellas tienen la misma importancia para los procesos prebióticos. En todos los procesos prebióticos como en cualquier proceso fisicoquímico, la energía es fundamental ya que será la encargada de promover un cambio en la materia, obedeciendo dos leyes fundamentales: (a) la ley de la conservación de la masa; y (b) la ley de la conservación de la energía.

La energía en general juega un papel importante en la evolución química, ya que es la encargada de promover y dirigir las reacciones químicas, en cualquier escenario. En lo que respecta a los cometas, las fuentes de energía que interactúan con estos cuerpos incluyen partículas, iones y fotones. Los rayos cósmicos (H^+ y He^+ , principalmente), partículas de viento solar y partículas magnetosféricas, son todas ellas radiación ionizante. Los procesos que resultan de la interacción de estas fuentes con la materia incluyen procesos térmicos, por colisión y de radiación (Alan-Stern, 2003).

Se han realizado experimentos en los que se ha probado diferentes fuentes de energía que probablemente existieron. Mientras que Miller en 1953, utilizó descargas eléctricas, de aproximadamente 100,000 Volts (Miller, 1953), algunos otros autores, han utilizado, radiación UV, IR, gamma, etc. (Hudson y Moore, 2001; Modica *et al.*, 2012; Negron *et al.*, 2002) y algunos más han experimentado con energía térmica (Cruz-Castañeda *et al.*, 2015; Yamamoto y Back, 1985).

Dentro de las fuentes de energía disponibles para los procesos en los que se encuentran inmersos los cometas, se encuentra la radiación ionizante (Draganić, Ryan y Draganić, 1987), proveniente del decaimiento radioactivo de ^{40}K , ^{232}Th ,

^{235}U , ^{244}Pu , entre otros (Wallis, 1980). Entre las principales características de la radiación ionizante es su especificidad para depositar la energía sin importar la concentración de los reactivos, el pH, estado de agregación y/o propiedades ópticas, dando como resultado dos eventos diferentes: ionización y/o excitación. Si la energía transferida a un electrón es lo suficientemente grande, el electrón es expulsado del átomo causando una ionización, pero si la energía no es lo suficientemente grande, sólo se produce una excitación (Attix, 1986). Cuando la radiación interacciona con la materia se producen especies excitadas e ionizadas. Estas se rearreglan y originan otras especies como los radicales libres, producto de una ruptura homolítica de un enlace covalente en el que cada fragmento conserva un electrón del enlace, lo que los convierte en especies altamente reactivas (McMurry, 2012).

4.4. Participación de las superficies sólidas en las síntesis prebióticas

Como se sabe, las macromoléculas de importancia biológica debieron formarse por reacciones de condensación que son endotérmicas y, por lo tanto, es muy poco probable que se llevaran a cabo en las condiciones de la Tierra primitiva, siendo esta una de las tantas razones por la cual se ha propuesto que las superficies sólidas debieron participar en los procesos de evolución química.

John D. Bernal fue el primer científico en sugerir que las arcillas pudieron servir como: (a) catalizadores, (b) agentes concentrantes, orientando a las moléculas; y (c) como protectores de la degradación de la materia orgánica (Bernal, 1949). Estos materiales debieron ser importantes en el contexto de evolución química debido a la gran relación superficie: volumen, a sus propiedades catalíticas y a su amplia distribución geológica. Además, las arcillas son componentes de condritas carbonáceas de 4500 millones de años de antigüedad (Kvenvolden, 1975), y de cometas, detectadas en la misión espacial Deep Impact en el año 2005 (A'Hearn *et al.*, 2005).

4.5. Propiedades y características de las arcillas

Las arcillas son minerales de origen natural, parte de la familia de los filosilicatos y sus partículas miden menos de 4 micras (Dunbar, 1957). Microscópicamente se caracterizan por tener sus componentes altamente organizados, razón por la cual se puede decir que una arcilla está formada por cristales.

Las arcillas están compuestas por silicio, aluminio, agua y cationes tales como Na^+ , Ca^{+2} o/y Fe^{+2} , Fe^{+3} , estos compuestos están organizados perfectamente en láminas o bien platos laminares, cada plato está formado por dos unidades. La primera es una capa octaédrica, la cual está compuesta por dos capas de átomos de oxígeno e hidroxilos, átomos de Al y Fe^{+2} y/o Fe^{+3} . En ella, cada átomo metálico está situado al centro y equidistante a 6 átomos de oxígeno formando así un octaedro. La segunda, es una capa tetraédrica conformada por átomos de silicio en el centro, equidistante a cuatro átomos de oxígeno e hidroxilos, que forman el tetraedro (Olphen, 1977) .

El número de octaedros y tetraedros presente en la estructura atómica de una arcilla es lo que hace que estas sean diferentes y es lo que brinda diferentes propiedades, por ejemplo: carga, capacidad de intercambio iónico, etc., propiedades que nos ha permitido darles gran uso y no sólo en un contexto prebiótico.

Existe una distancia conocida como canal interlaminar entre las capas de algunas las arcillas, que permite que moléculas que se alojen ahí, desde moléculas de agua (Médout-Marère *et al.*, 2000), hasta moléculas orgánicas (*i.e.* aminoácidos, proteínas y ácidos nucleicos (Kozak y Domka 2004; Cai *et al.*, 2006).

El principal fenómeno que se da en las arcillas, es el de adsorción mediante el proceso de intercambio iónico (aniónico o catiónico) (W. Brindley, E. Lailach y D. Thompson, 1968). El intercambio aniónico se da en las orillas del mineral, mientras que el catiónico se da en el canal interlaminar. La adsorción en las orillas es más débil, respecto a la adsorción en los canales interlaminares, sin embargo, es un fenómeno de gran importancia (Rao, Odom y Oró, 1980).

Existen diferentes arcillas utilizadas en experimentos enmarcados en los procesos de evolución química, algunos investigadores han estudiado desde

aminoácidos y bases nitrogenadas; hasta proteínas y ácidos nucleicos, en la Tabla 3 se muestra de manera resumida alguno de ellos.

Tabla 3. Se muestran algunos experimentos de adsorción de materia orgánica en minerales

Mineral	Molécula orgánica en estudio	Referencia
Montmorillonita	Di, tri y tetra péptidos de glicina	(Greenland, Laby, y Quirk, 1962).
Montmorillonita	Formosa	(Cairns-Smith, Ingram y Walker, 1972).
Kaolinita, bentonita	Glicina	(Lahav, White y Chang, 1978).
Montmorillonita	Bases nitrogenadas	(Castillo-Rojas <i>et al.</i> , 1992).
Vermiculita, atapulgita	Glicina	(Bujdák y Rode, 1999)
Hectorita	Glicina, alanina, prolina, etc.	(Bujdák y Rode, 1999).
Montmorillonita	RNA	(Ertem y Ferris 2000).
Montmorillonita, hectorita	Glicina y tirosina	(Porter <i>et al.</i> , 2001).
Calcita	D, L, ácido aspártico	(Hazen, Filley y Goodfriend, 2001).
Crisotilo	Ácido aspártico, glutámico y otros aminoácidos	(Hashizume, 2012).
Hectorita-TiO ₂	Formaldehído	(Kibanova <i>et al.</i> , 2012).
Kaolinita	Formamida	(Nguyen y Nguyen, 2014).
Montmorillonita modificada con sales de amonio	Acetoclor (pesticida)	(Kaluderović <i>et al.</i> , 2017)
Filosilicatos, nontronita y pirofilita	Monofosfato de guanósina	(Pedreira-Segade, Michot y Daniel, 2018)

Como puede observarse en la Tabla 3, la arcilla que más se ha utilizado para el estudio del origen de la vida ha sido sin lugar a dudas la montmorillonita, algunas de las razones por las que más se ha utilizado es debido a su abundancia y ubicuidad; se cree pudo haber estado presente en la Tierra primitiva.

La montmorillonita, es una de las arcillas con mayor pureza, superficie específica grande, alta capacidad de adsorción (del orden de 500 a 760 m²/g) y de intercambio iónico (Laszlo y Mathy, 1987) (Fig. 10).

Esta arcilla es una esméctita del tipo T-O-T o 2:1 (tetraedro-octaedro-tetraedro) que presenta un espacio interlaminar entre una celda y otra, la fórmula

química propuesta es $(Al_{1.67}, Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$, en la que se encuentran naturalmente cationes libres de Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{+2} o Mg^{+2} , en este orden de abundancia (Wachter, 1990).

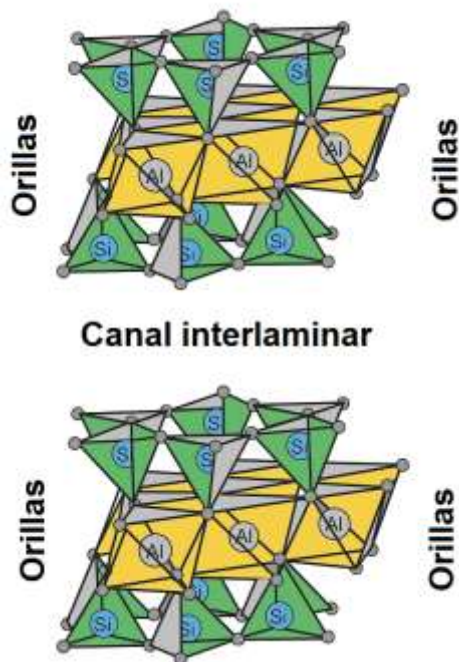


Fig. 10. Estructura de la montmorillonita

La montmorillonita ha demostrado servir como lugar óptimo para la síntesis o descomposición de algunos compuestos, como excelentes sitios de adsorción para otros, además de potenciar la polimerización y protección de materia orgánica frente a la radiación ionizante (F G Mosqueira, Albarrán y Negrón-Mendoza, 1996; Fernando G Mosqueira, Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2015).

5. Hipótesis

Si el ácido aspártico y la guanina, un prototipo de materia de importancia biológica actual, son estables sometidos a las condiciones de temperatura y energía presentes en un núcleo cometario, entonces, se puede proponer que estos compuestos pudieron ser acarreados para así contribuir al inventario de materia orgánica, y posteriormente participar en los procesos de evolución química en la Tierra.

6. Objetivos

6.1. Objetivo general

Estudiar la dinámica de síntesis-estabilidad de algunas moléculas orgánicas de importancia prebiótica, ante la radiación ionizante en presencia de hielos (metanol y ácido fórmico) y una arcilla (montmorillonita de sodio), simulando un núcleo cometario simplificado.

6.2. Objetivos particulares

- A. Estudiar la estabilidad frente a la radiación gamma de materia orgánica de importancia biológica (ácido aspártico y guanina), en estado sólido y disolución acuosa, a diferentes dosis de radiación y diferentes temperaturas.
- B. Identificar los productos de la radiólisis de la materia orgánica en estado sólido y disolución acuosa.
- C. Estudiar el comportamiento radiolítico de la materia orgánica en estudio en presencia de montmorillonita de sodio, un mineral que ha sido detectado en cometas.
- D. Estudiar la estabilidad de algunos de los hielos presentes en un núcleo cometario (metanol y ácido fórmico) a diferentes dosis de radiación y diferentes temperaturas.
- E. Realizar una mezcla binaria de algunos de los hielos presentes en un núcleo cometario (metanol y ácido fórmico) para estudiar el comportamiento de cada especie frente a diferentes dosis de radiación ionizante y a diferente temperatura.
- F. Identificar y estudiar la estabilidad de los productos de la radiólisis de la mezcla binaria de los hielos en estudio.
- G. Estudiar la estabilidad de la materia orgánica (ácido aspártico y guanina) en una mezcla de hielos (agua, metanol y ácido fórmico) y la presencia de montmorillonita de sodio.

7. Desarrollo experimental

En esta sección se describen los materiales, reactivos e instrumentos analíticos utilizados para llevar a cabo los experimentos planteados más adelante.

7.1. Materiales

El material de vidrio se trató como se recomienda para la realización de experimentos de Química de Radiaciones (Draganic y Draganic, 1971) debido a que las impurezas orgánicas pueden competir con las especies reactivas durante la irradiación de las muestras, obteniendo resultados falsos. Este tratamiento consiste en someter a un proceso de lavado el material de vidrio con una mezcla caliente de ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en una concentración 1:3 v/v, durante 30 minutos; después se enjuaga con exceso de agua para eliminar el ácido, y por último, se somete a un proceso de horneado en una mufla a 300 °C durante una noche.

Los tubos de centrifugación que se utilizaron son de la marca Polyallomer Tic Wall® de 13.5 mL y fueron sometidos a una limpieza ácida (HCl a 0.5 M) durante 24 horas, enjuagándolos y secándolos completamente con ayuda de una bomba de aire.

7.2. Reactivos

El agua que se utilizó para la preparación de todas las muestras en este trabajo es desionizada (Sistema de agua ultrapura Milli-Q Plus Millipore®) y tri-distilada. Esta última se obtuvo partiendo de agua bidestilada comercial y haciéndola pasar por dos medios distintos, uno que contiene 1 g de permanganato de potasio (KMnO_4) y 1 g de hidróxido de sodio (NaOH) por cada litro de agua; y el otro sistema que contiene 0.5 mL de H_2SO_4 y 1 g de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) por litro de agua. Por último, se realiza una tercera destilación, pero ahora sin agregar ningún reactivo. Los matraces están conectados para evitar riesgo de contaminación. Con este procedimiento se oxidan los compuestos orgánicos presentes (Draganic y Draganic, 1971).

La guanina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$) y al ácido aspártico ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) que se utilizaron tienen un 99% de pureza y son de la marca Merck®, mientras que los disolventes

utilizados (metanol (CH_4O), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) y ácido fórmico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$)) son grado HPLC de la marca Honeywell Burdick and Jacson®. La concentración de las disoluciones de guanina y ácido aspártico con las que se trabajó son del orden de 10^{-4} a 10^{-5} M. Para los hielos se trabajó con una concentración de 0.4 M para metanol y 0.01 M para el ácido fórmico.

Debido a la importancia de los sólidos en los cometas, se incluye en este símil a la montmorillonita de sodio, la cual se obtuvo de “Clay Minerals Repository of the Clay Minerals Society” de la Universidad de Missouri. Esta arcilla tiene una capacidad de intercambio catiónico de 101 meq Na^+ /100 g de arcilla, dato evaluado en el Instituto Mexicano del Petróleo (Meléndez-López, Ramos-Bernal y Ramírez-Vázquez, 2014).

Para conocer la dosis de radiación a la cuál sometimos nuestro símil cometario, fue necesario realizar dosimetría de Fricke modificado. Para la preparación del dosímetro, los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y de la más alta pureza disponible en el mercado, estos fueron: sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de la marca J.T Baker® con un 99.2 % de pureza, sulfuro de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de la marca J.T. Baker® con un 99 % de pureza y H_2SO_4 de la marca Merck®.

7.3. Análisis químico

Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los analitos, se escogió la técnica analítica a utilizar. En este trabajo se analizaron analitos en disolución acuosa y en estado sólido. Por lo anterior, se describen los instrumentos analíticos utilizados en este trabajo.

7.4. Análisis de los analitos en disolución acuosa

El potenciómetro con el cual se realizó el monitoreo del pH de las disoluciones en este trabajo fue de la marca Equipar S.A® modelo Pax 9000, el cual se calibró con amortiguadores de pH 4 y 7.

Las bases nitrogenadas absorben en el intervalo UV del espectro electromagnético, debido a su estructura química, razón por lo que parte de la metodología analítica se realizó con espectrofotometría UV-Vis.

El espectrofotómetro de ultravioleta que se utilizó fue un espectrofotómetro Varian Cary® modelo 100 Scan UV-Visible, con celdas de cuarzo de la misma marca, de 10 mm de paso.

Se llevaron a cabo análisis de cromatografía de líquidos de alta eficiencia-espectrometría de masas (HPLC-MS) en un cromatógrafo de la marca Waters® spray ESI con detector SQ, una columna C18 de la marca Waters® modelo Xbridge de 35 μm 3.0x100 mm, bomba de la marca Waters modelo 515® y una fase móvil de una mezcla de disolventes acetonitrilo-agua (1:1).

También fue utilizada la técnica de cromatografía de gases para identificar y cuantificar algunos de los productos de la radiólisis, para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama de la marca SRI® modelo 86110C con una columna capilar MXT-VOLATILES de 30 m de longitud y un cromatógrafo de gases de la marca Agilent Technologies® 6850 con una columna capilar 19091S-433E de 30 m de la marca HP-5MS® con detector de masas de la marca Agilent Technologies® 5975C VL MSD, triple-AXIS.

7.5. Análisis de los analitos en estado sólido

Los sólidos empleados en el símil de núcleo cometario fueron analizados por espectroscopía infrarroja, utilizando un espectrofotómetro de Infrarrojo de la marca Perkin Elmer® modelo FT-IR Spectrophotometer Spectrum 100 que cuenta con un accesorio de ATR (Attenuated Total Reflection). También se analizaron por difracción de rayos X, los cuales se realizaron en dos dependencias de la UNAM: (1) en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria) de la Facultad de Química; el cual es un difractómetro doble Siemens® modelo D5000; y (2) un difractómetro del Instituto de Geología, de la marca Shimadzu® modelo XRD-6000 que funciona con una tensión de aceleración de 40 kV y una corriente de filamento de 30 mA. Todas las preparaciones se midieron en un intervalo de ángulo de 2θ de 2-70° con tiempo integrado de 10 s y un paso de 0.02 (2θ).

7.6. Desarrollo experimental (simulación cometaria)

Un símil para un núcleo cometario debe estar formado generalmente de hielos de H₂O, CO, CO₂, CH₃OH y HCN; silicatos y materia orgánica. Por lo que en esta simulación el símil consta de disoluciones acuosas de metanol (CH₃OH) y ácido fórmico (CH₂O₂), montmorillonita de sodio (que representa los silicatos presentes en estos cuerpos), y por último, la materia orgánica (*guanina* y *ácido aspártico*) como prototipos de materia de importancia biológica.

La descripción de la preparación y radiólisis de cada componente del símil de núcleo cometario se menciona a continuación:

7.7. Preparación de las muestras

Las muestras se colocaron en tubos de cultivo sellados y saturadas con argón, con la finalidad de desalojar el oxígeno y evitar así que éste interactúe con el sistema de estudio.

7.8. Irradiación de las muestras

Las muestras se irradiaron en la unidad Gammabeam 651-PT, en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, en las posiciones 9 y 11; las cuales en el momento de llevar a cabo los experimentos, tenían una razón de dosis en un intervalo de 250 a 280 Gy/min. La razón de dosis para cada posición fue calculada por nuestro grupo de trabajo en el año 2015, utilizando un dosímetro de Frick modificado y los resultados se anexan en el apéndice de la presente tesis. Todas las muestras se irradiaron a diferentes temperaturas.

7.9. Radiólisis de materia orgánica: disolución acuosa y estado sólido

La interacción radiación-materia se ve afectada por el estado de agregación, razón por la cual los analitos fueron expuestos a la fuente de radiación ionizante en estado sólido y en disolución acuosa.

La radiólisis de las muestras en estado sólido consistió en irradiar 1 g del analito, sin ningún tratamiento previo, a diferentes dosis de irradiación y diferentes temperaturas.

La radiólisis en disolución acuosa se llevó a cabo al irradiar muestras de los analitos con una concentración de 1×10^{-5} M.

7.10. Radiólisis del sistema montmorillonita-orgánico

Se prepararon suspensiones con 10 mg de arcilla y 10 mL de disolución; se agitó la suspensión durante 5 minutos a 100 rpm. Posteriormente, se irradiaron a la dosis y temperatura requeridas.

El principal mecanismo de interacción entre la arcilla y la materia orgánica es la adsorción a través de intercambio iónico, debido al pH de las disoluciones de ácido aspártico y guanina. . La cuantificación del porcentaje de analito remanente de la radiólisis se realizó mediante espectroscopía UV y cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC). Para analizar el cambio de los analitos dentro de la arcilla fue necesario llevar a cabo experimentos de desorción, después de la radiólisis corroborar su identidad y posibles productos de degradación.

Los experimentos de desorción se llevaron a cabo con una disolución de hidróxido de amonio a pH 11. Se adicionó al sólido 3 mL de la disolución alcalina y se agitó durante 5 minutos a 100 rpm, se centrifugó y se separó el sobrenadante del sedimento. Este proceso se repitió 3 veces, colectando los sobrenadantes de cada desorción, para finalmente analizarlos por las técnicas espectroscópicas y cromatográficas. El sedimento se colocó en una mufla a 50°C para secarlo y pulverizarlo para llevar a cabo análisis de difracción de rayos X.

Los sobrenadantes se analizaron mediante técnicas espectroscópicas y cromatográficas.

7.11. Radiólisis de hielos cometarios

Las disoluciones de metanol (0.4 M) y ácido fórmico (0.01 M) se irradiaron por separado y haciendo una mezcla 1:1. Para las muestras que se irradiaron por separado, se tomó una alícuota de 10 mL, mientras para la mezcla binaria, se tomaron alícuotas de 5 mL de cada uno de los componentes y se irradiaron a diferentes dosis.

7.12. Radiólisis de mezclas de hielos cometarios en presencia de materia orgánica

Se hicieron mezclas homogéneas de alícuotas de 5 mL de ácido fórmico (0.01 M), 5 mL de metanol (0.4 M) y 5 mL de la disolución de la materia orgánica (1×10^{-5} M).

7.13. Radiólisis de conjunto de componentes del símil cometario: hielos, materia orgánica y mineral

Se irradiaron suspensiones que contenían alícuotas de 5 mL de metanol (0.4 M), 5 mL de ácido fórmico (0.01 M) y 0.1 g del sistema montmorillonita-orgánico, con un pH final de 4, en estos experimentos también fue necesario llevar a cabo experimentos de desorción con hidróxido de amonio a pH 11 para poder analizar los remanentes de la materia prima.

En las siguientes imágenes se muestra el diagrama de flujo Fig. 11 y Fig. 12 del desarrollo experimental.



Fig. 11. Tratamiento experimental de los componentes puros del símil de núcleo cometario.

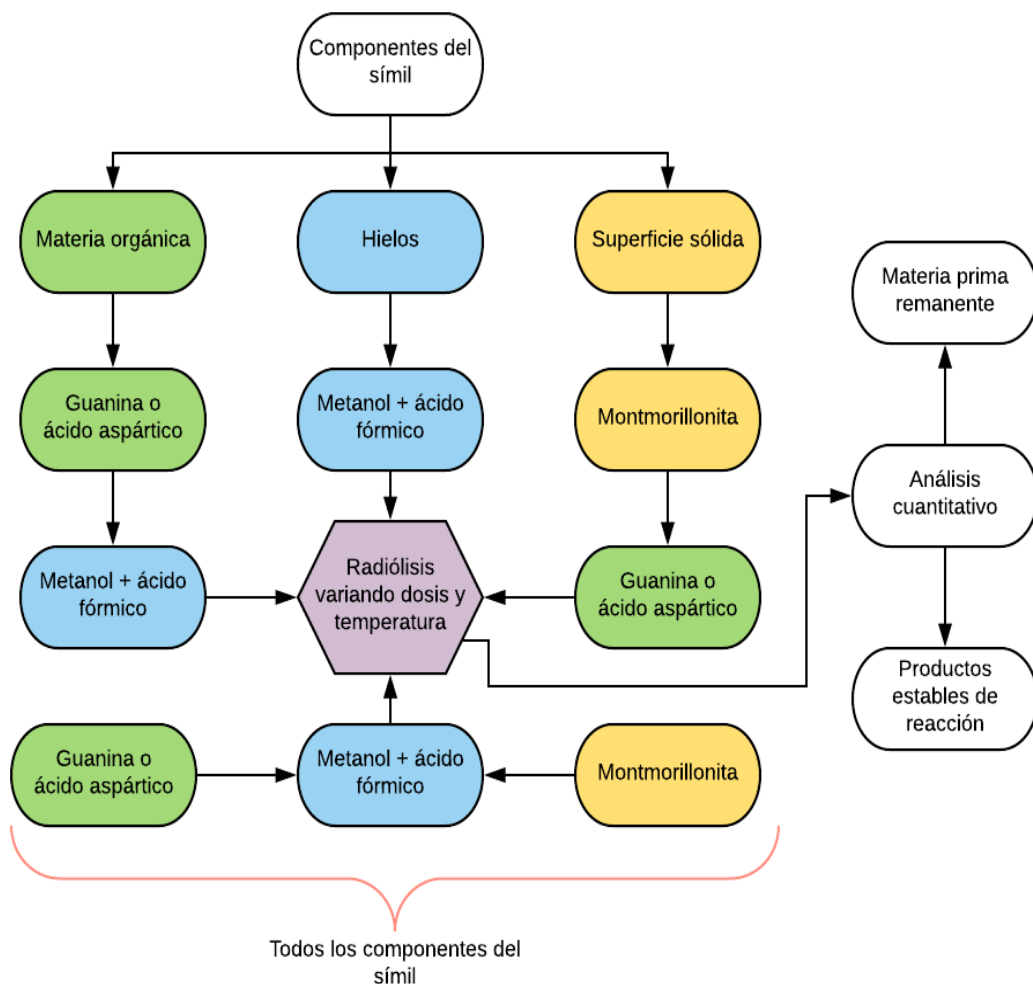


Fig. 12. Tratamiento experimental de los componentes puros del símil de núcleo cometario.

8. Resultados

El símil de núcleo cometario utilizado en este trabajo, constó de disoluciones acuosas de metanol (0.4 M) y ácido fórmico (0.01 M); silicatos (montmorillonita de sodio) y materia orgánica (ácido aspártico y guanina, 1×10^{-5} M). Se estudió el comportamiento de cada uno de los componentes frente a diferentes dosis de radiación ionizante (desde 10 hasta 650 kGy) y dos temperaturas diferentes (295 y 77 K), para determinar el comportamiento radiolítico de cada componente del símil. Finalmente, se irradiaron en conjunto todos los componentes del símil (a las mismas dosis y temperaturas). A continuación se describe los resultados obtenidos para cada sistema.

8.1. Radiólisis de materia orgánica: disolución acuosa y estado sólido

El estudio de la interacción radiación-materia en diferentes medios es importante, debido a que cualquier variable fisicoquímica afecta los mecanismos de reacción en los procesos radiolíticos. Por tanto, en este trabajo la guanina y el ácido aspártico fueron irradiados en disolución acuosa y en estado sólido.

El análisis de estabilidad del analito en diferentes medio frente a la radiación ionizante se determinó con el porcentaje del remanente de la radiólisis llevada a cabo a diferente dosis y temperaturas. Obteniendo los resultados que se muestran en las siguientes secciones.

8.2. Ácido aspártico en disolución acuosa

Se irradiaron disoluciones de ácido aspártico (1×10^{-5} M) a pH 4, a temperaturas de 295 y 77 K; y a diferentes dosis de radiación (de 4 a 70 kGy). El remanente de ácido aspártico fue analizado mediante HPLC-MS, obteniendo cromatogramas como los que se muestran en la Fig. 13.

Los resultados de la radiólisis del ácido aspártico en disolución acuosa a 295 K muestran que la molécula en ese medio es muy poco estable, ya que a una dosis de 20 kGy solo hay un remanente del 4% (Fig. 14). Sin embargo, la radiólisis a 77 K muestra que a los 20 kGy hay un 16% de remanente y aún a 70 kGy hay un 2 % de remanente. Por lo tanto, a bajas temperaturas la materia orgánica es más estable frente a la radiación ionizante.

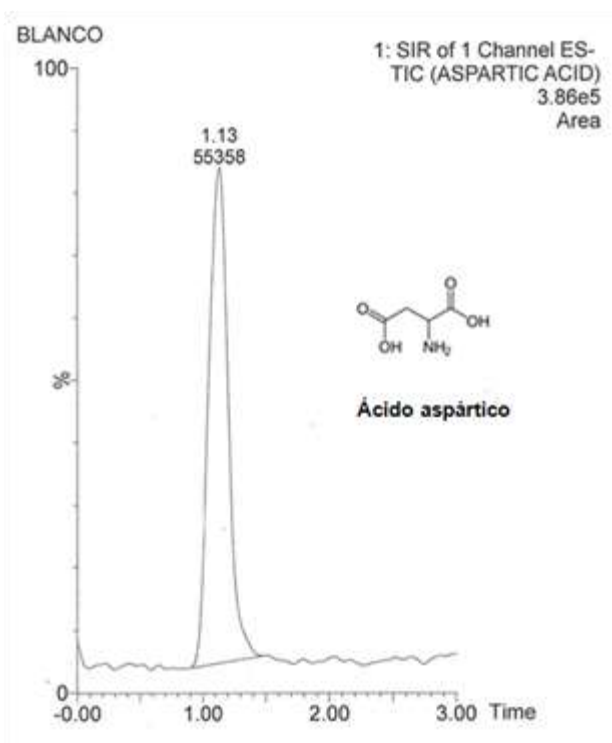


Fig. 13. Cromatograma resultado de un análisis HPLC-MS de una disolución de ácido aspártico (1×10^{-5} M)

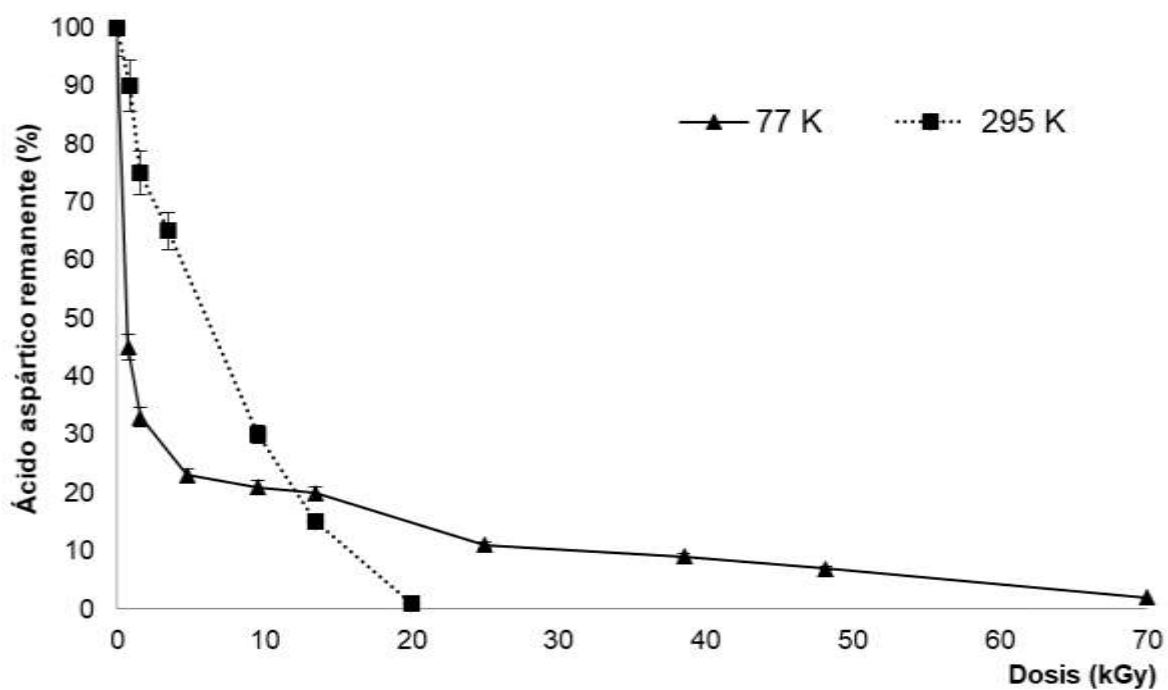


Fig. 14 Radiólisis del ácido aspártico a 295 y 77 K.

Para identificar los productos de la radiólisis se realizó un análisis cualitativo mediante ESI+/MS (Fig. 15). Los resultados muestran que el principal producto de la radiólisis es el ácido succínico (P.M. 118 g/mol); este resultado se comprobó con el tiempo de retención (t_r) de una disolución estándar (1×10^{-5} M).

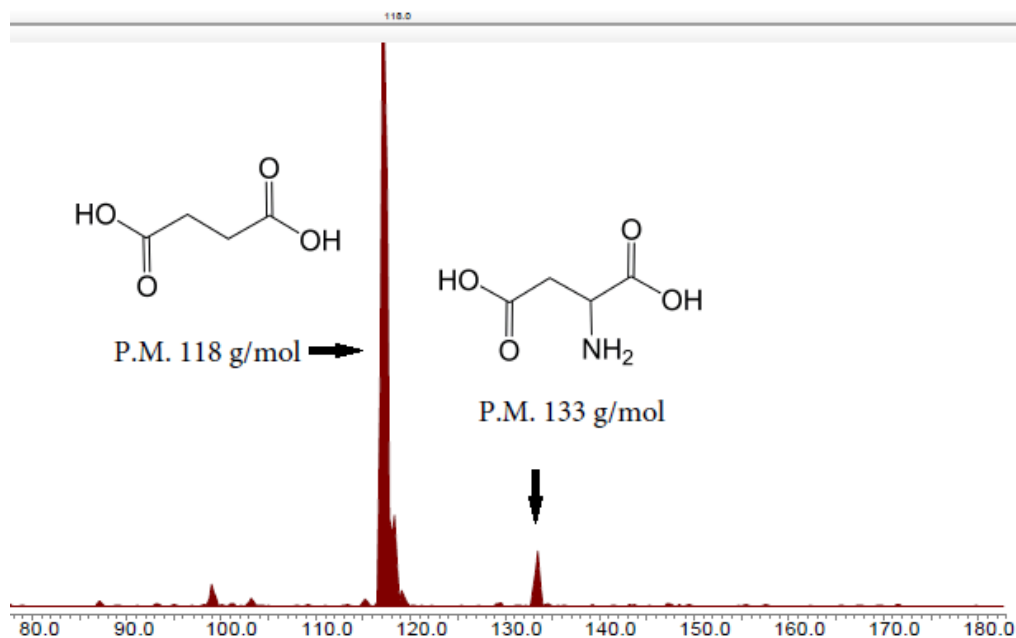


Fig. 15. Ácido succínico y remanente de ácido aspártico después de la radiólisis a 77 K y 70 kGy.

8.3. Ácido aspártico en estado sólido

Después de llevar a cabo los experimentos de radiólisis de ácido aspártico en estado sólido, desde 4 hasta 200 kGy, a las temperaturas de 295 y 77 K, las muestras fueron analizadas mediante HPLC-MS y los radicales producidos se detectaron por EPR.

Los resultados de los análisis de HPLC-MS muestran que el aminoácido en estado sólido tiene una alta estabilidad debido a que se obtiene un remanente del 80% a 295 K de temperatura y prácticamente el 100% a 77 K (Fig. 16).

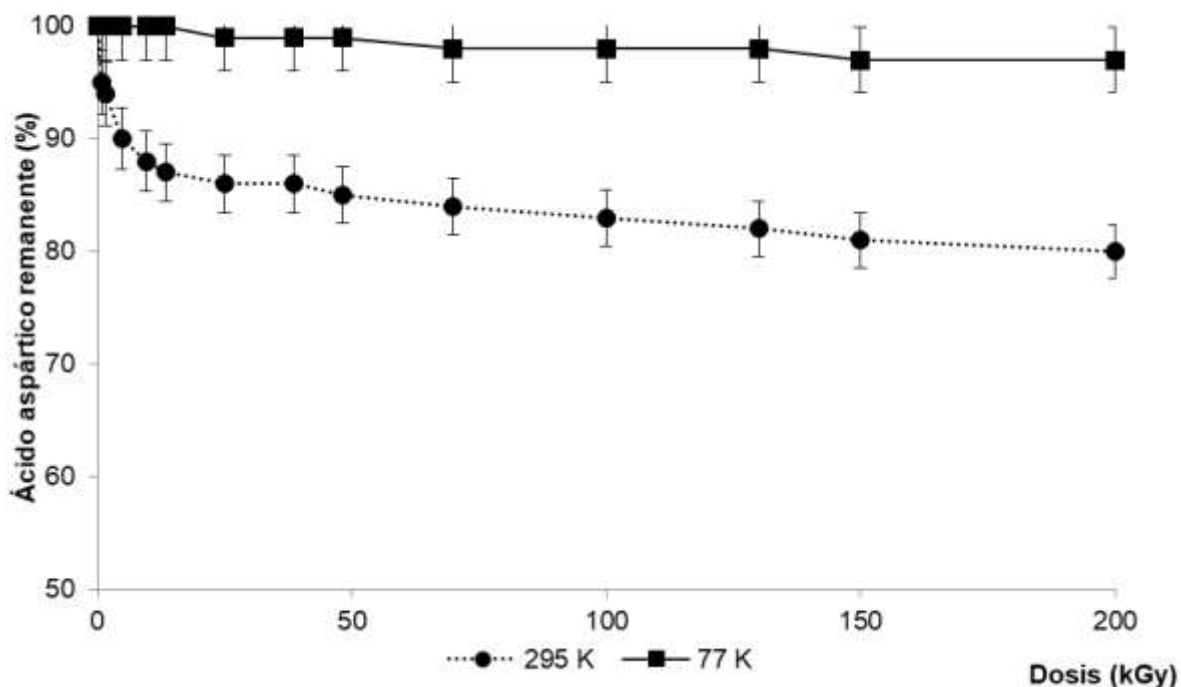


Fig. 16. Se observa la estabilidad del ácido aspártico en estado sólido irradiado a diferente temperatura.

Los resultados del análisis de EPR muestran que los principales productos de la radiólisis, aunque en muy bajas concentraciones, son radicales libres muy estables. Además, de que se detectó la producción del dímero del ácido aspártico.

Se sabe que no es sólo un radical el que se produce debido a que son diferentes los espectros obtenidos variando la temperatura de análisis (115, 145, 285 y 295 K). Las señales de los espectros se superponen conforme va aumentando la temperatura (Fig. 17).

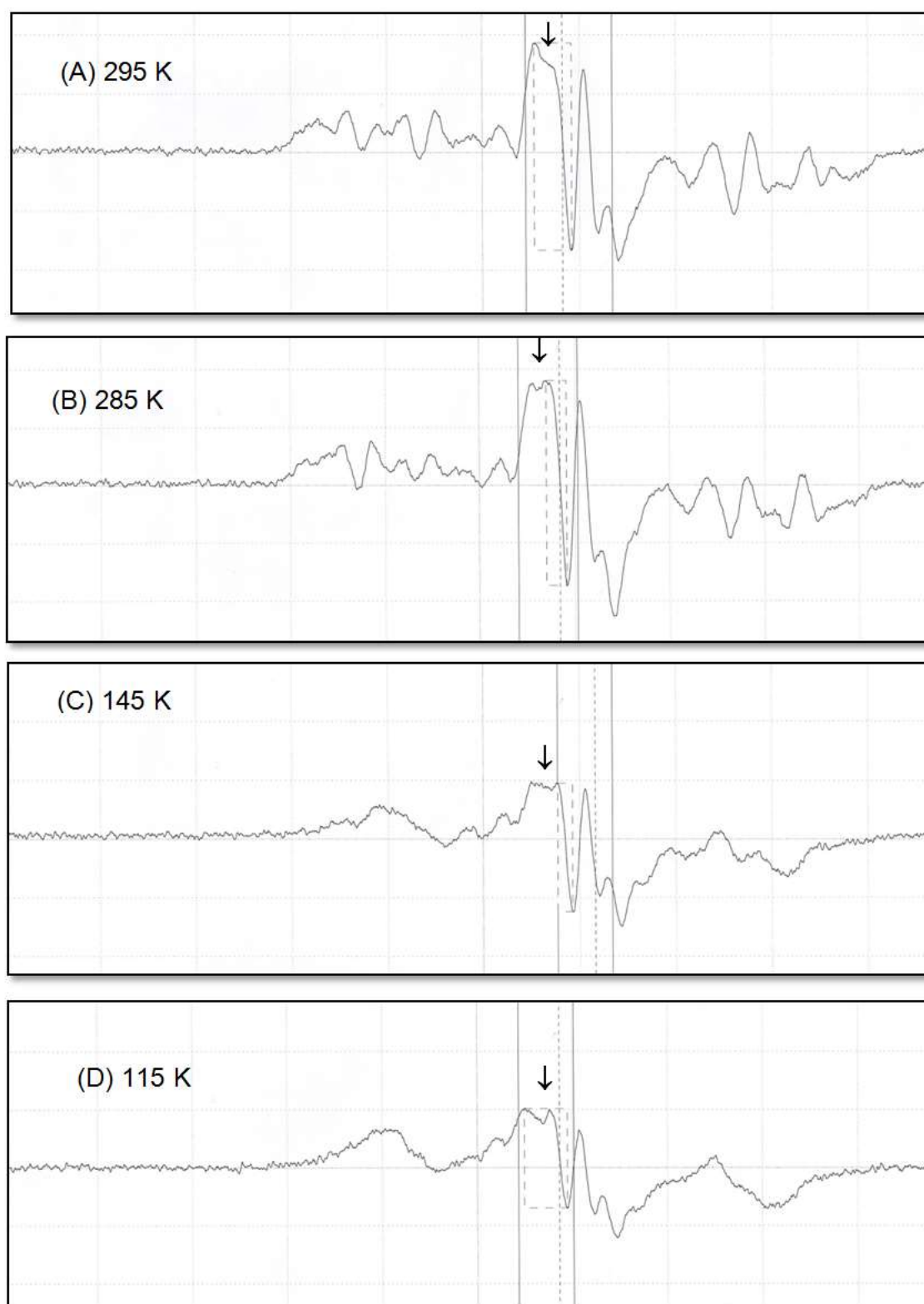


Fig. 17. Los espectros mostrados en esta figura corresponden al ácido aspártico irradiado en estado sólido a 4 kGy a 77 K, las muestras inmediatamente fueron analizadas por EPR, variando la temperatura del análisis desde 115 K a 295 K.

Para identificar algunos de los radicales que se producen se llevó a cabo una simulación teórica, ES-IPRITS/TE de JEOL. Se seleccionó el espectro del análisis llevado a cabo a 285 K de la serie de análisis mostrados en la (Fig. 17) y se calcularon las constantes de acoplamiento de las especies producidas resultando la simulación que se presenta en la (Fig. 18).

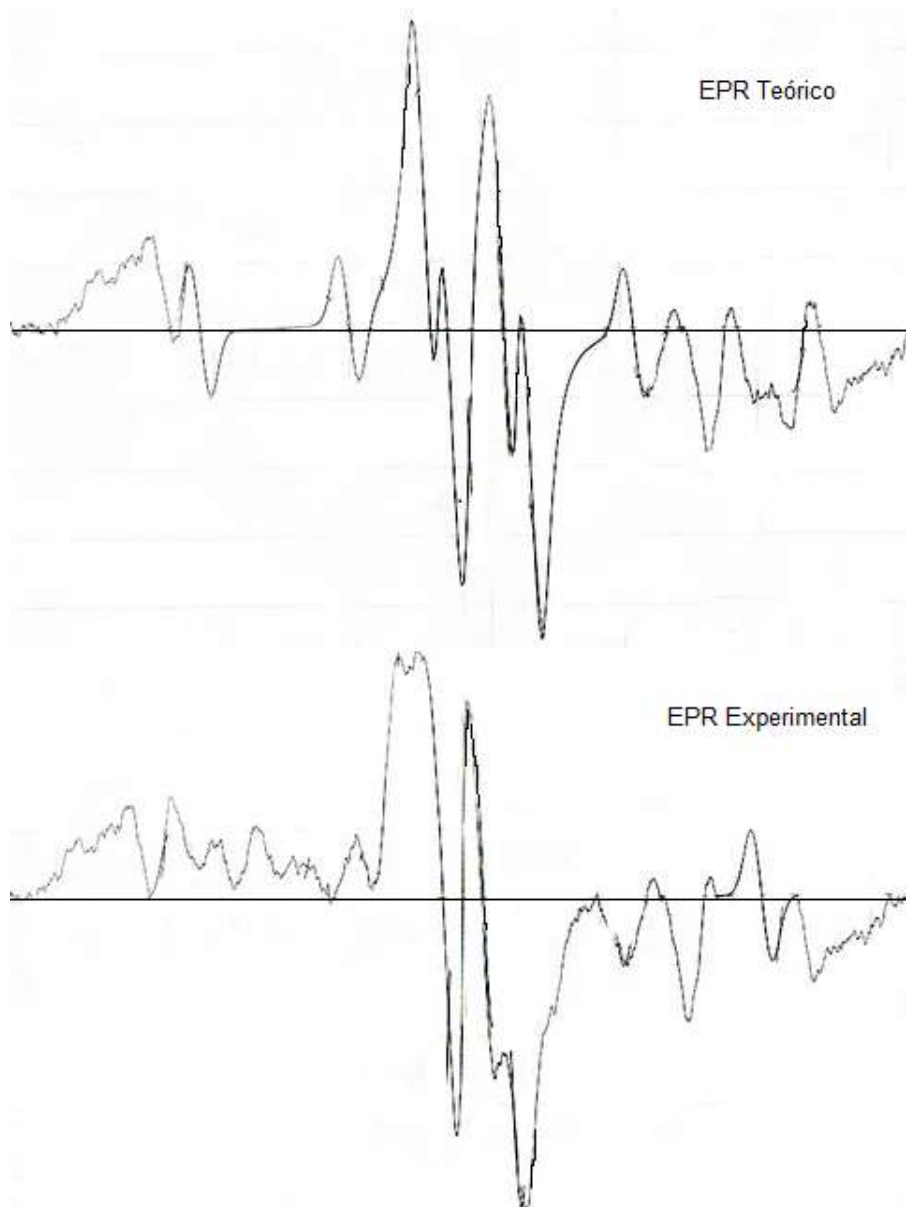


Fig. 18. Simulación teórica, ES-IPRITS/TE de JEOL para determinar las constantes de acoplamiento de las especies producidas por la radiólisis de ácidos aspártico en estado sólido.

Los resultados de este análisis permitieron identificar dos radicales. El primer radical identificado es debido a que se obtiene un doble de dobles acompañado de un conjunto de líneas, con constantes de acoplamiento $H_{\alpha} = 22$ G y $H_{\beta} = 42$ y valor de $g = 2.00350$; mostrando que ese electrón sólo tiene acoplamiento con átomos de hidrógeno. Estas señales se traslapan con otras que corresponden a otro doble de dobles; lo cual se pudo observar al incrementar la temperatura del análisis de 285 a 295 K, ya que se observa como un pico de ese doble de dobles aumenta cuando el otro disminuye (espectro A y B de la Fig. 17). El segundo radical se identificó por las señales pertenecientes a otro doble de dobles, con las siguientes constantes de acoplamiento: $H_{\alpha} = 11.5$ G y $H_{\beta} = 3.5$ G y un valor de $g = 2.00480$; que de igual forma sólo se acopla con átomos de hidrógeno. Los radicales libres que se producen son estables, ya que después monitorearlos durante siete meses, solo el 40% de ellos decaen o se recombinan (Fig. 19).

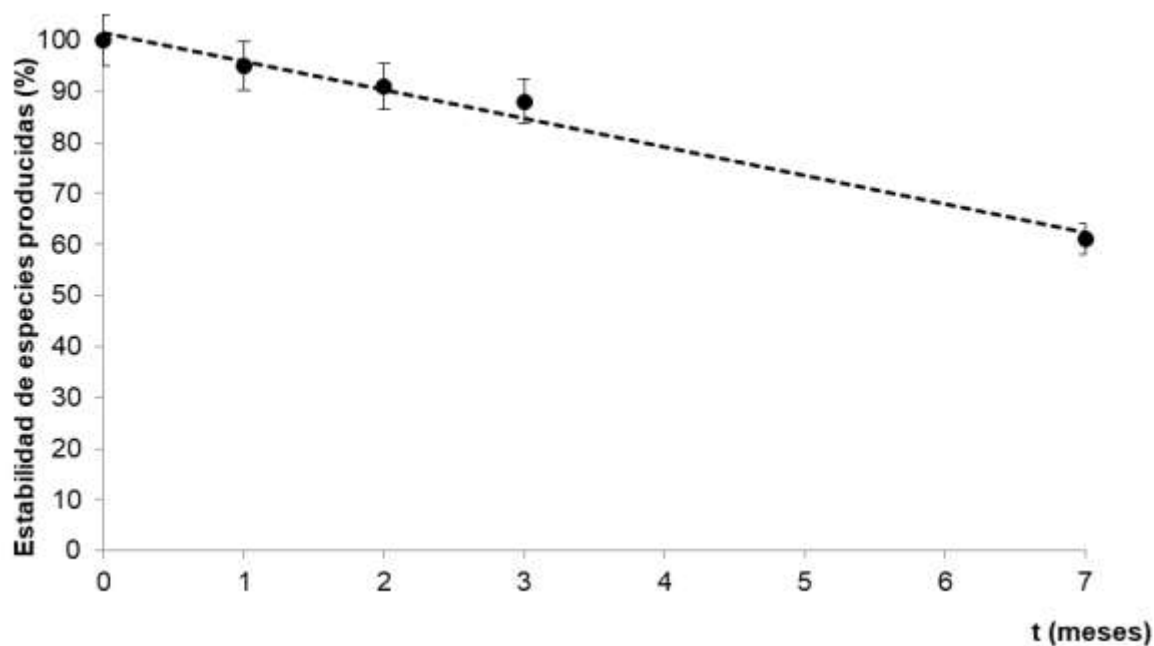


Fig. 19. Decaimiento de los radicales, en función del tiempo posterior a la irradiación de una muestra de ácido aspártico en estado sólido a 70 kGy y 77 K.

Otro de los productos de la radiólisis del ácido aspártico en estado sólido identificado mediante ESR+/MS fue su dímero (Fig. 20).

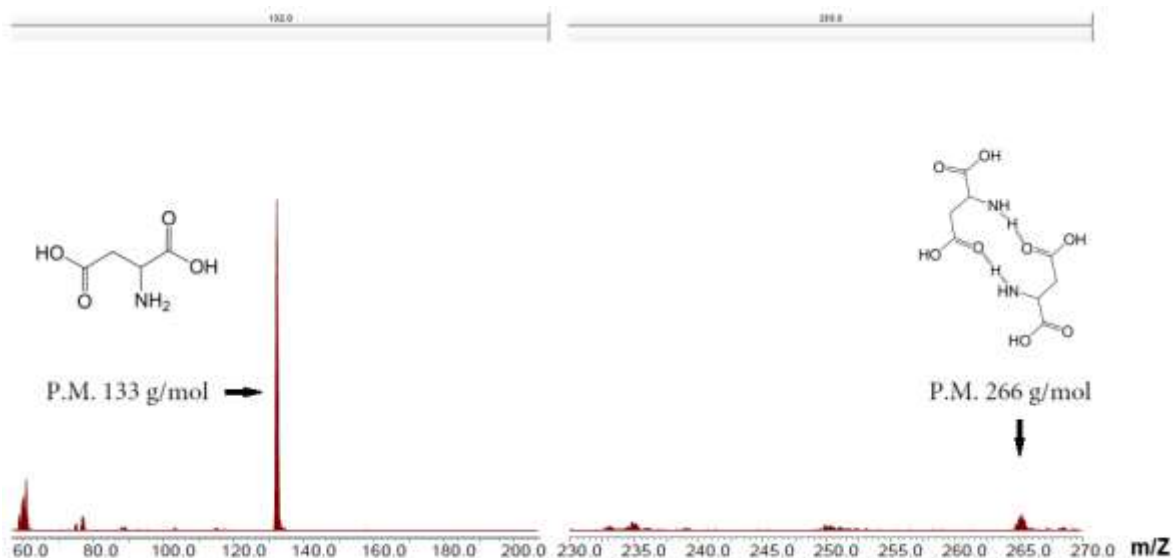


Fig. 20. Análisis de ESI+/MS en donde se muestra el dímero del ácido aspártico (265 g/mol) obtenido después de irradiarlo en estado sólido, se muestra también el ácido aspártico.

8.4. Guanina en disolución acuosa

Después de la radiólisis de disoluciones de guanina, las muestras fueron analizadas por espectrofotometría UV e IR, HPLC-MS y ESI-/MS. La guanina absorbe a una longitud de 272 nm (Fig. 21), por lo que las muestras fueron analizadas a esa longitud de onda. Se determinó que el coeficiente de absortividad molar fue de $4456.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Fig. 22). Valor con el cual se determina el porcentaje de guanina remanente en los experimentos de radiólisis.

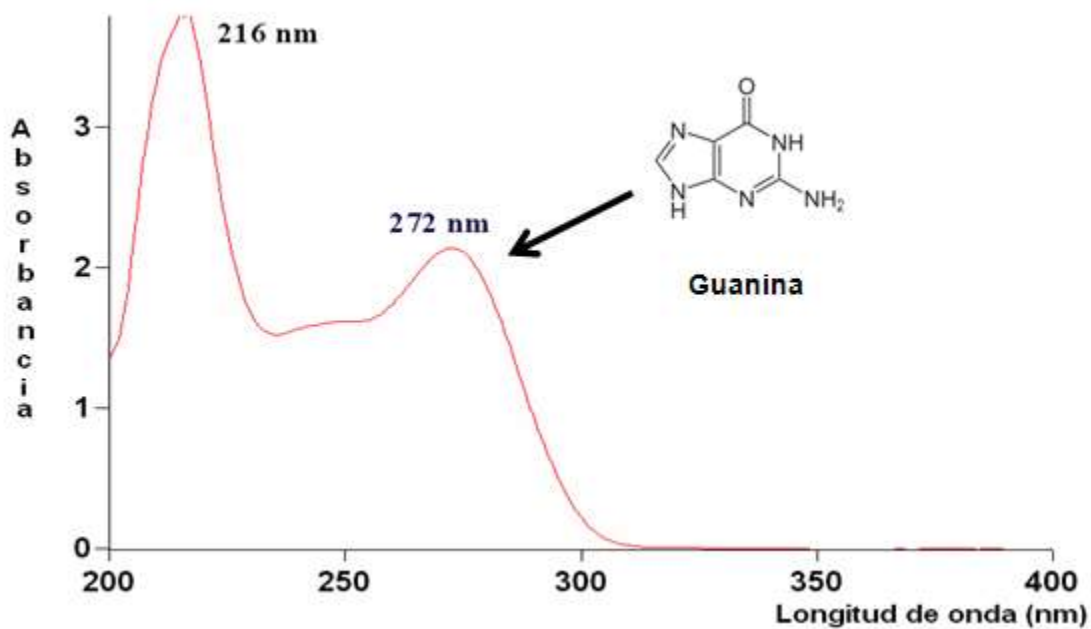


Fig. 21. Curva de absorción de guanina en el intervalo de UV (200 a 400 nm).

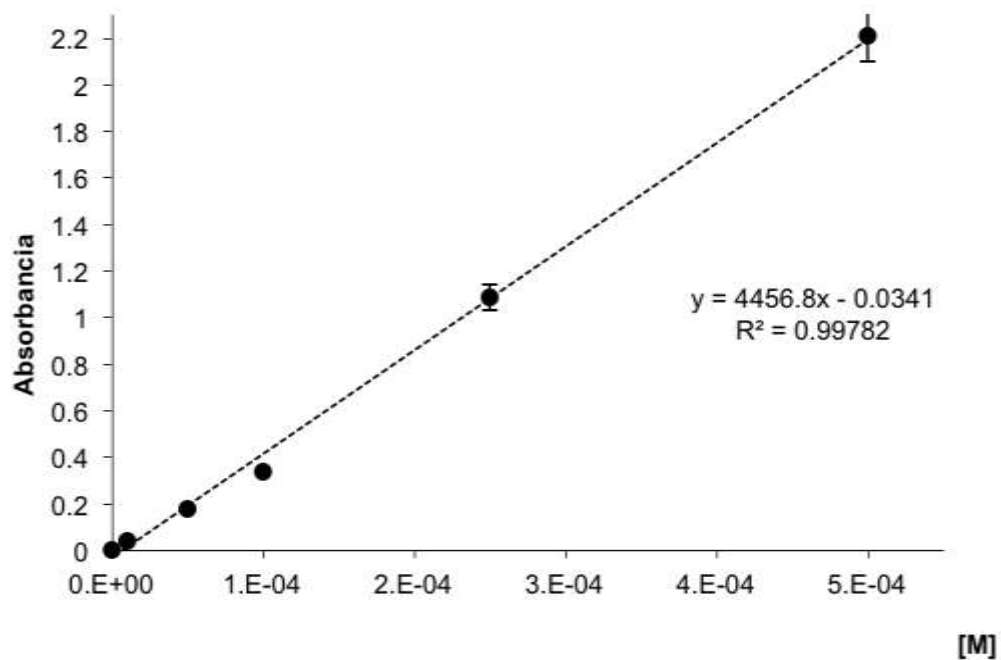


Fig. 22. Coeficiente de absortividad molar (ϵ) de la guanina.

Las disoluciones de guanina fueron irradiadas a temperaturas de 295 y 77K, obteniendo el gráfico que se muestra en la Fig. 23. En la gráfica se observa que el porcentaje de remanente de guanina después de la radiólisis a una temperatura de 77K es de aproximadamente el 30%, mientras que el remanente a una dosis de radiación de 4 kGy a 295 K es el 10%.

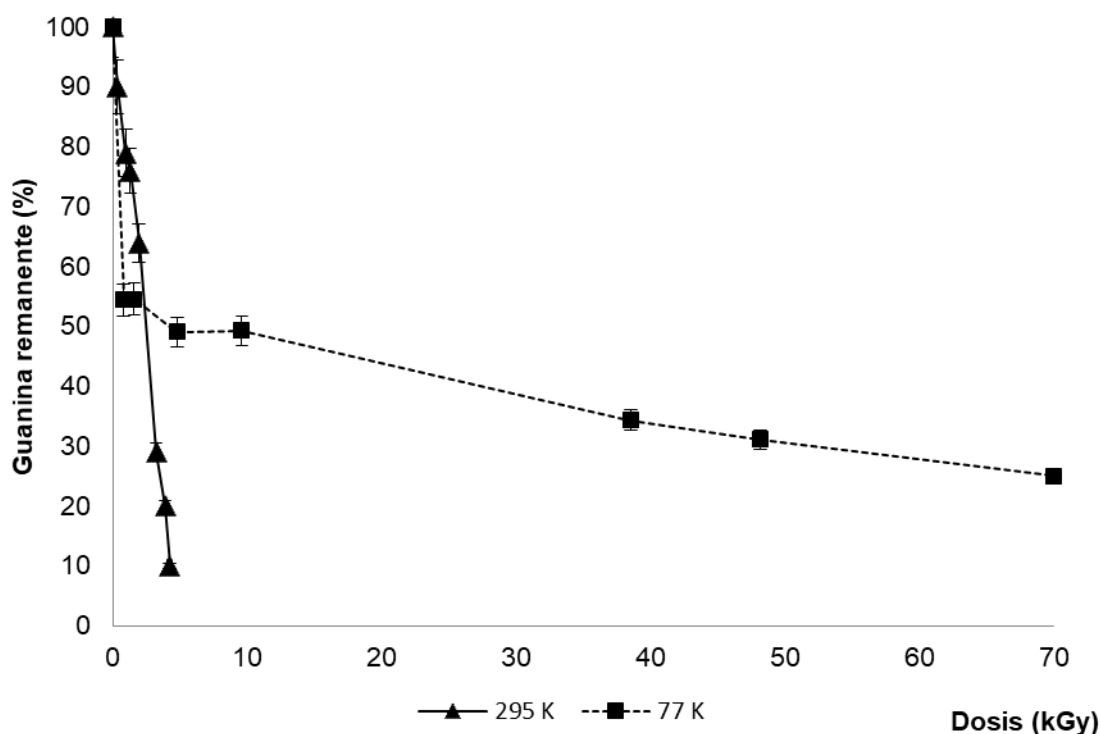


Fig. 23. Radiólisis de guanina en disolución acuosa a 295 y 77 K.

8.5. Guanina en estado sólido

Las muestras de guanina en estado sólido se irradiaron desde a 5 hasta 70 kGy a una temperatura de 77 K. Los resultados obtenidos muestran que el principal producto de reacción es el dímero (Fig. 24). Producto que se obtiene desde que se irradian las muestras a 5 kGy y el porcentaje de remanente es prácticamente del 100%.

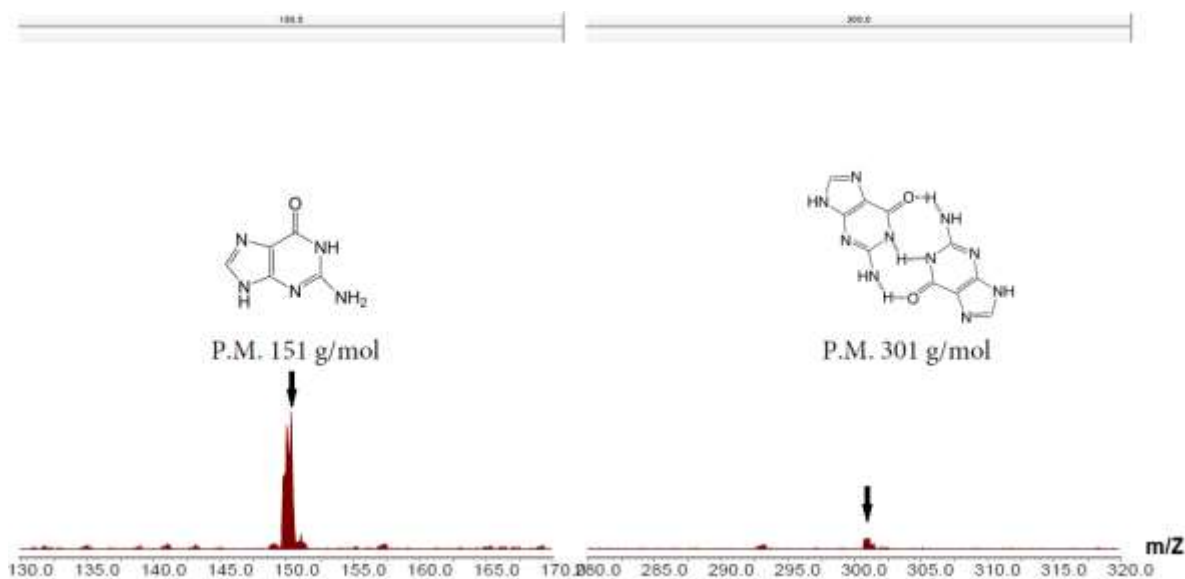


Fig. 24. En estado sólido se observa la dimerización de la guanina.

8.6. Radiólisis del sistema: mineral-orgánico

La radiólisis de las suspensiones de montmorillonita de sodio y materia orgánica (ácido aspártico y guanina, 1×10^{-5} M) se llevaron a cabo desde 4 hasta 70 kGy a 295 y 77 K de temperatura. Los resultados se presentan en las siguientes secciones.

8.7. Montmorillonita de sodio-ácido aspártico

El pH de las suspensiones de ácido aspártico antes de adsorberse a la montmorillonita de sodio fue de 4 y como se sabe, la capacidad de adsorción de cualquier molécula orgánica se puede explicar conociendo sus especies predominantes a diferentes valores de pka. Por lo tanto, la adsorción del aminoácido tanto en los canales interlaminares como en las orillas de la arcilla se favoreció debido a los valores de pka con los que cuenta la molécula (Fig. 25).

Para determinar el sitio de adsorción preferente de la materia orgánica en la arcilla, se realizó un análisis de difracción de rayos X. En los resultados que se muestran en la Tabla 4, se observa que el canal interlaminar aumentó el valor de la reflexión 2θ , entre una celda unitaria y otra, por lo que se puede deducir que la materia orgánica efectivamente se adsorbió en los canales interlaminares.

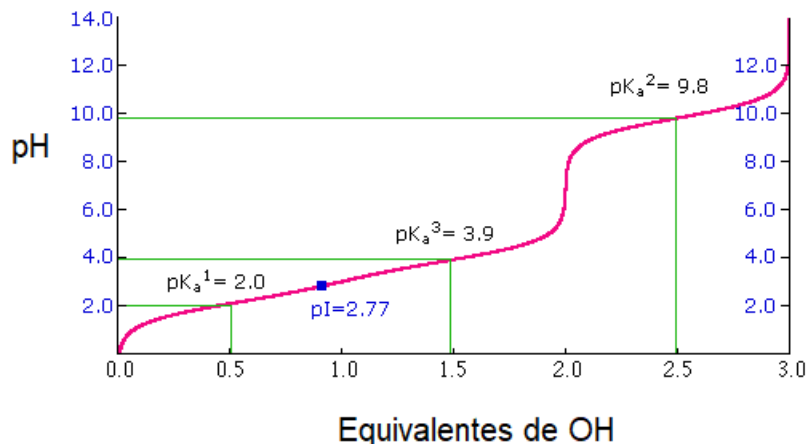


Fig. 25. Especies predominantes del ácido aspártico según su valor de pka.

Tabla 4. Reflexiones significativas de difracción de rayos X.

	Reflexión característica en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ (Å)
Antes de la radiólisis	12.12
Después de la radiólisis	14.40

Se realizó un experimento de adsorción de ácido aspártico a pH 2 y se analizó por difracción de rayos X (Fig. 26) para determinar el valor de la reflexión en el ángulo 2θ entre una celda y otra, y determinar así cuanto se adsorbió del ácido aspártico en los experimentos de radiólisis de las suspensiones elaboradas a pH 4.

En la Tabla 5 se muestra que el valor de la reflexión del ángulo $2\theta \approx 7-8$ fue de 19.50 Å en los experimentos a pH 2. Cuando se irradian las suspensiones de ácido aspártico y montmorillonita de sodio a pH 4, el valor aumentó 14.40 Å. Por lo tanto, un 73% de la adsorción se lleva a cabo en los canales interlaminares, mientras que el 27% restante se adsorbe en las orillas del mineral.

Tabla 5. Se muestra el valor de las reflexiones en el ángulo $2\theta \approx 7$ para los experimentos llevados a cabo a diferente pH.

	Reflexión característica en el ángulo $2\theta \approx 7$ (Å)
Antes de la radiólisis	11.08
Después de la radiólisis a pH 4	14.40
Adsorción a pH 2	19.50

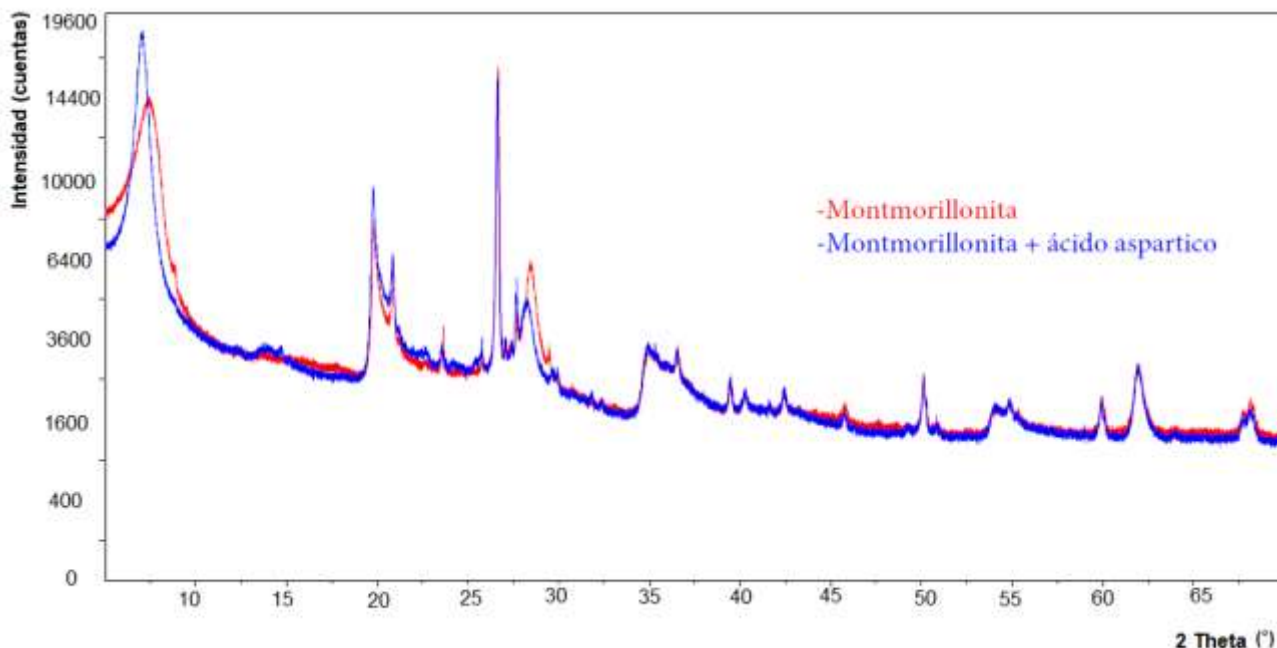


Fig. 26. Análisis de difracción de rayos X de la montmorillonita de sodio. La flecha muestra una diferencia significativa entre los experimentos a pH 2 y pH 4.

Después de determinar que el ácido aspártico se adsorbe a la arcilla en los procesos de radiólisis, se hicieron desorciones a pH 11 determinando el porcentaje de ácido aspártico remanente.

Con los resultados que se muestran en la Fig. 27, se determinó que después de irradiar las suspensiones, que contenían ácido aspártico y montmorillonita, hasta 70 kGy a una temperatura de 77 K se obtiene un 100% de remanente, mientras que en los experimentos a 295 K, el remanente fue del 98%.

Comparando los experimentos de radiólisis en presencia y ausencia del mineral (Fig. 28), se puede observar que existe mayor remanente del analito en los experimentos donde hay presencia de montmorillonita de sodio.

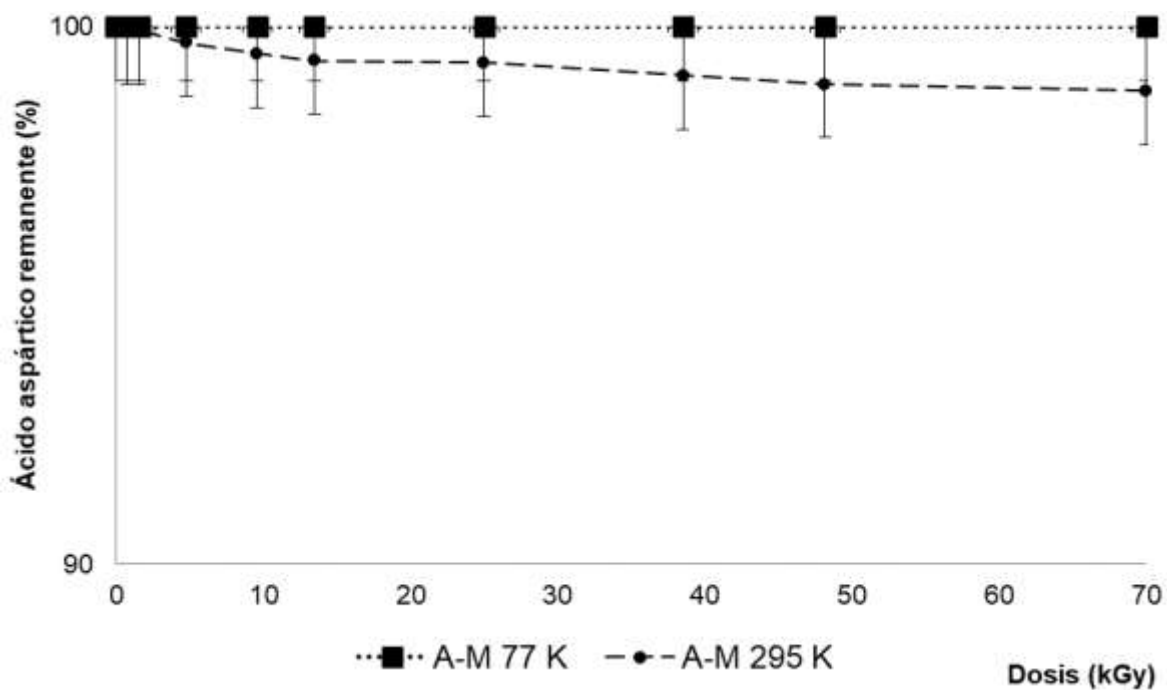


Fig. 27. Radiólisis del sistema montmorillonita-ácido aspártico (A-M) a 295 y 77 K.

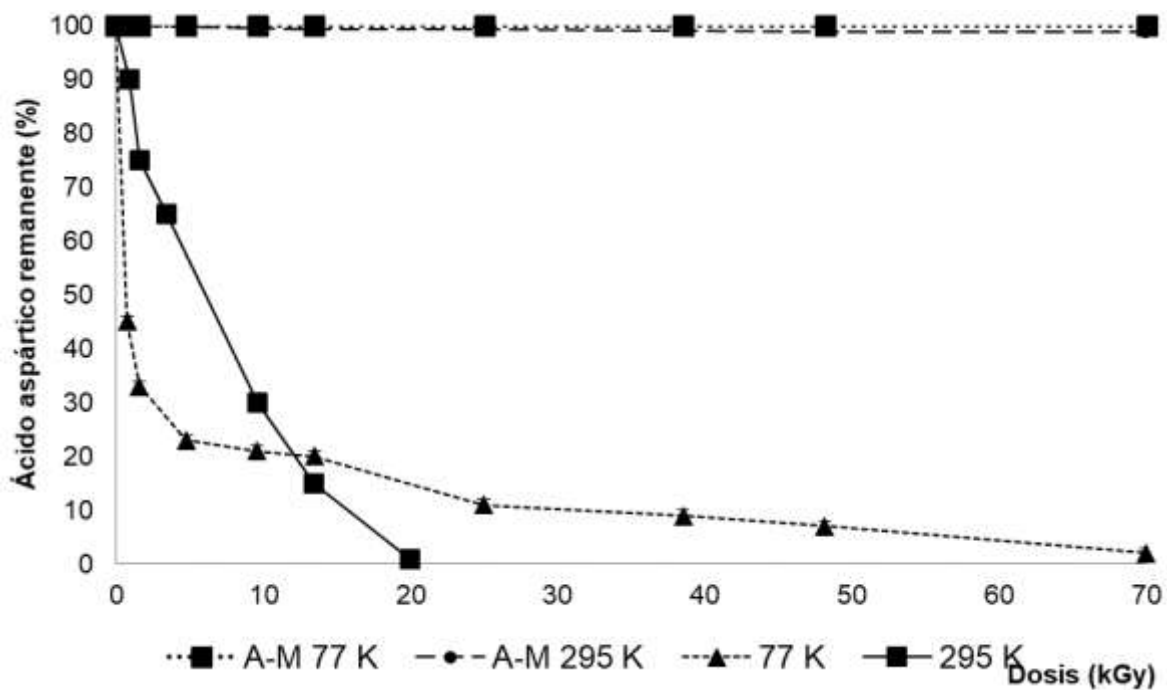


Fig. 28. Ácido aspártico irradiado a 295 y 77 K en presencia (A-M) y ausencia de la montmorillonita de sodio.

8.8. Montmorillonita de sodio-guanina

Con los valores de pka de la guanina, $pka_1 = 4$ y $pka_2 = 9.3$ (Fig. 29), se sabe que la guanina está protonada en su totalidad a pH 2 y que está desprotonada a pH 11. Por ende, la adsorción de guanina a pH 2 se explica mediante procesos de intercambio catiónico, mientras que a $pH \geq 9$ el intercambio aniónico es el proceso predominante. Sin embargo, se ha comprobado que la especie neutra de la guanina a pH 6, también puede adsorberse debido a que es una molécula plana que puede quedar atrapada en alguna parte de la arcilla por interacciones débiles (Meléndez-López, Ramos-Bernal y Ramírez-Vázquez 2014).

El valor de pH de las suspensiones elaboradas con guanina (1×10^{-5} M) y montmorillonita de sodio fue de 6, suspensiones que fueron irradiadas a diferentes dosis y dos temperaturas diferentes (295 y 77 K). Después de irradiar las suspensiones, se centrifugaron para analizar el sobrenadante por espectroscopía UV y los resultados mostraron un 0% de remanente de guanina. Por tanto, se realizaron experimentos de desorción con los sedimentos, para saber si la materia orgánica adsorbida en la arcilla es estable frente a la radiación ionizante.

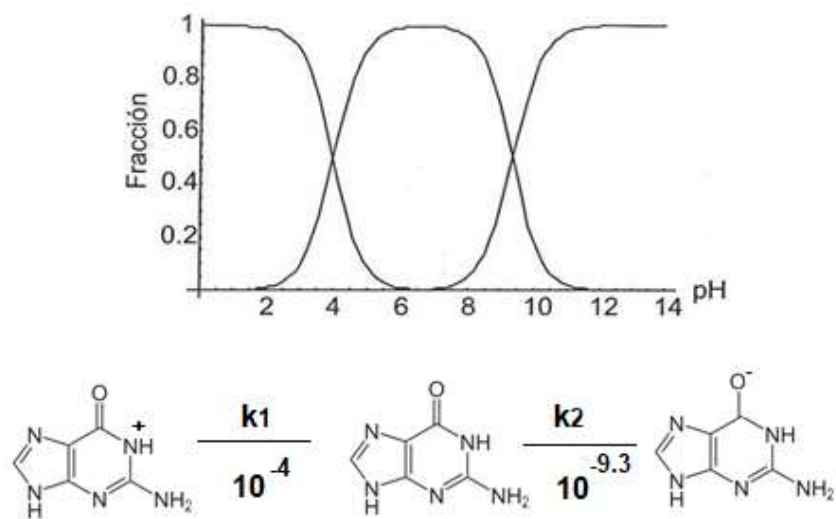


Fig. 29. Fracciones de las especies de guanina en función del pH.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 30, en los cuales se observa un remanente del 80% de guanina, después de irradiar las suspensiones a 77 kGy y a una temperatura de 77 K, mientras que la radiólisis a 295 K da como resultado un 64% de remanente.

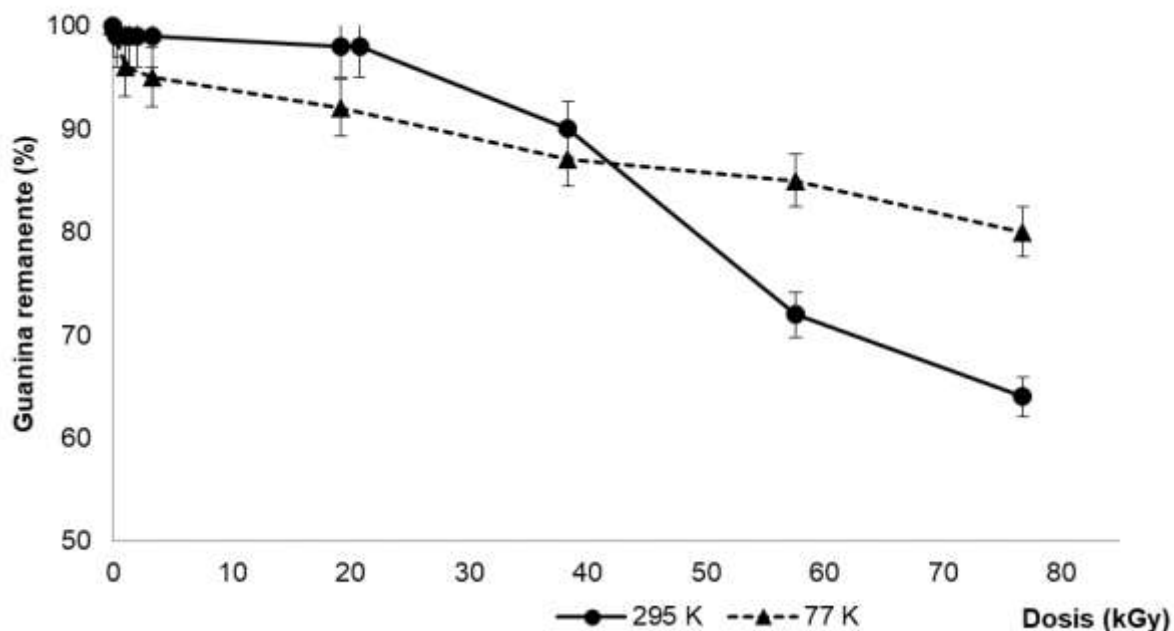


Fig. 30. Radiólisis del sistema guanina-montmorillonita de sodio irradiado a diferente temperatura.

En la Fig. 31 se muestra la estabilidad de guanina después de someterla a radiación ionizante a diferente temperatura y en presencia o ausencia del mineral. Los resultados indican que a 77 K hay mayor porcentaje de remanente del analito, en presencia o ausencia de la montmorillonita de sodio. Sin embargo, entre la radiólisis de las disoluciones a 77 K en presencia y ausencia del mineral, el remanente de la radiólisis a 77 K sin arcilla es solo del 25%, mientras que en presencia de la arcilla y a la misma temperatura, el remanente es del 80%.

Los resultados de la difracción de rayos X (Fig. 32), muestran un aumento en el valor de la reflexión del ángulo $2\theta \approx 7-8$, de 11.08 \AA a 18.37 \AA , por tanto, se confirmó la adsorción de guanina en los canales interlaminares.

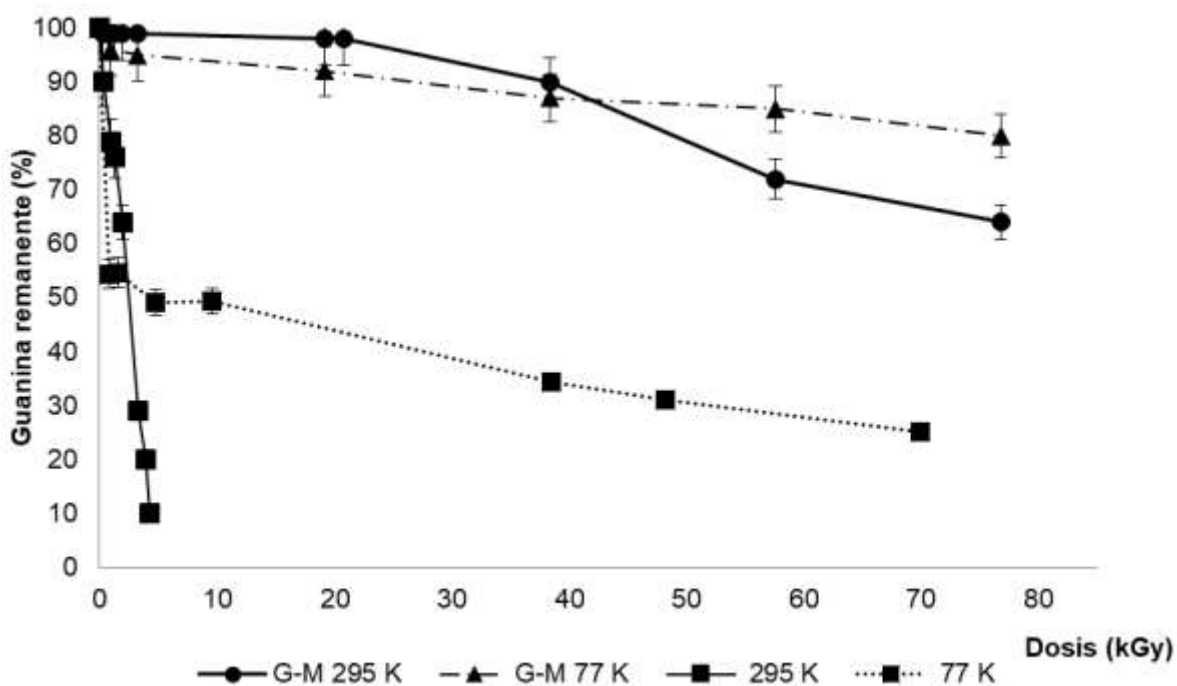


Fig. 31. Radiólisis de guanina en presencia de montmorillonita (G-M) y ausencia de arcilla irradiada a 295 y 77 K.

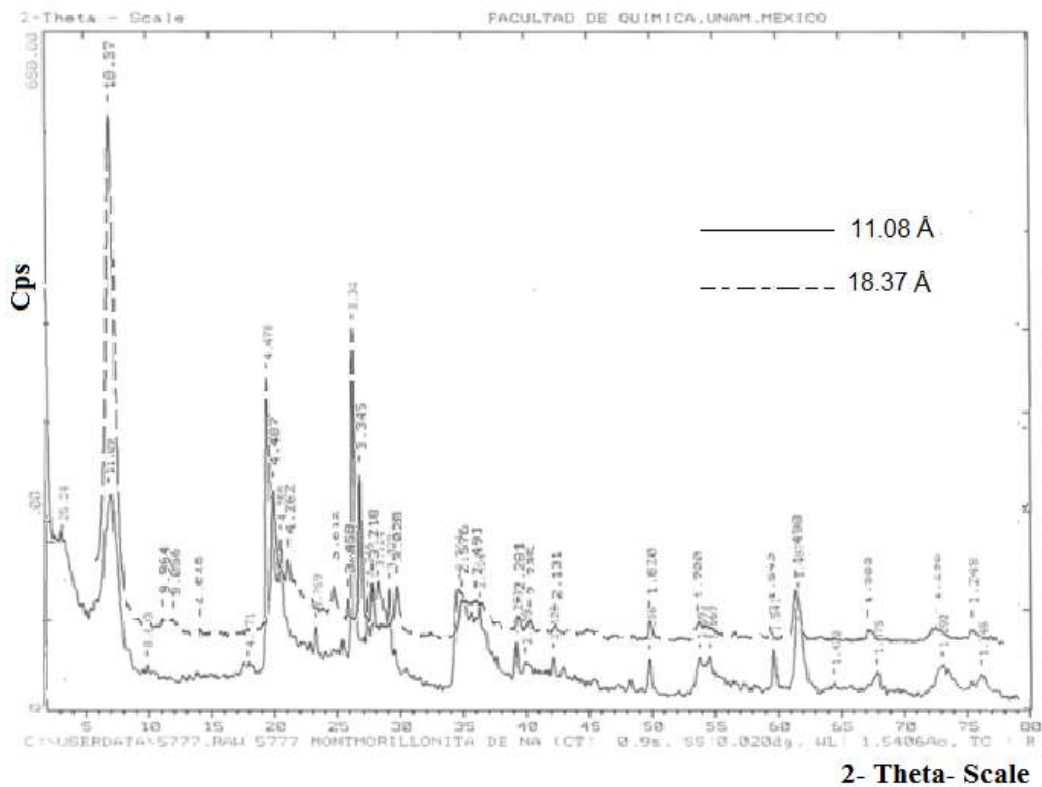


Fig. 32. Difractograma en el que se observa que la guanina se adsorbe al cana interlaminar.

El espectro de infrarrojo mostrado en la Fig. 33, que se realizó después de los experimentos del sistema arcilla-guanina, muestra bandas características de la base nitrogenada y del mineral.

Las bandas características de la guanina son: (1) una banda en 3312 cm^{-1} ; correspondiente a la vibración del enlace N-H, (2) una banda característica de la vibración del enlace C=O a los 1700 cm^{-1} y (3) una banda en 1425 cm^{-1} , correspondiente al enlace N-C.

Las bandas características de la montmorillonita de sodio son: (4) la vibración de alargamiento del enlace Si-OH, presente en las capas tetraédricas en los 3625 cm^{-1} , (5) en los 1633 cm^{-1} se observa la banda de la interacción de moléculas de agua con la acilla; y (6) una interacción correspondiente a los enlaces Si-O en los 1050 cm^{-1} .

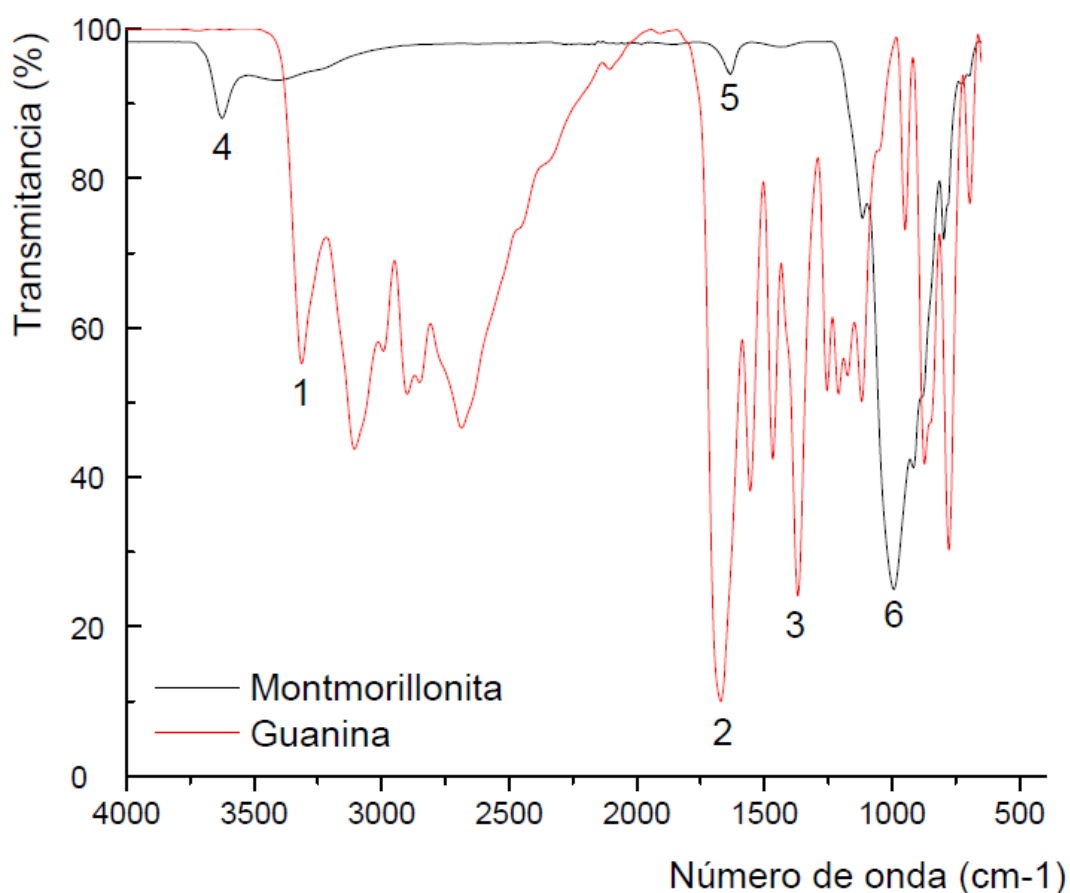


Fig. 33. Espectro de infrarrojo de la adsorción de guanina en montmorillonita de sodio.

8.9. Radiólisis de hielos cometarios

Del proceso de radiólisis de disoluciones acuosas de metanol (0.4 M) y ácido fórmico (0.01 M), llevados a cabo a desde 4 hasta 650 kGy y una temperatura de 295 y 77 K; se obtuvieron los resultados que se muestran en la sección 8.3.1 y 8.3.2. Mientras que los resultados de la radiólisis de la mezcla (1:1) de estos dos componentes, a las mismas dosis y temperaturas, se muestran en la sección 8.3.3.

8.10. Metanol (0.04M)

La cuantificación de metanol remanente, después de proceso de radiólisis arrojó los resultados que se muestran en la Fig. 34. El porcentaje de metanol remanente cuando las muestras se irradian hasta los 650 kGy a 77 K, es de 81%, mayor que cuando las muestras se irradian a 295 K, temperatura a la cual se obtiene un remanente del 40%. El principal producto de la radiólisis de metanol fue *etilenglicol*, identificándolo por GC-MS (Fig. 35).

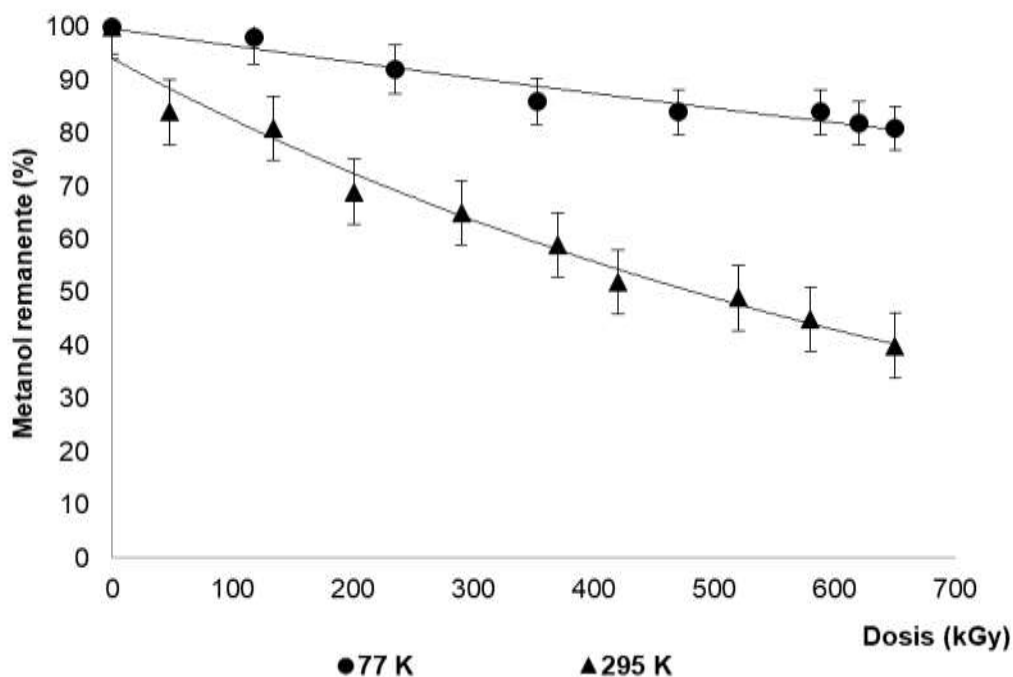


Fig. 34. Radiólisis de metanol (0.4 M) irradiado a 295 y 77 K.

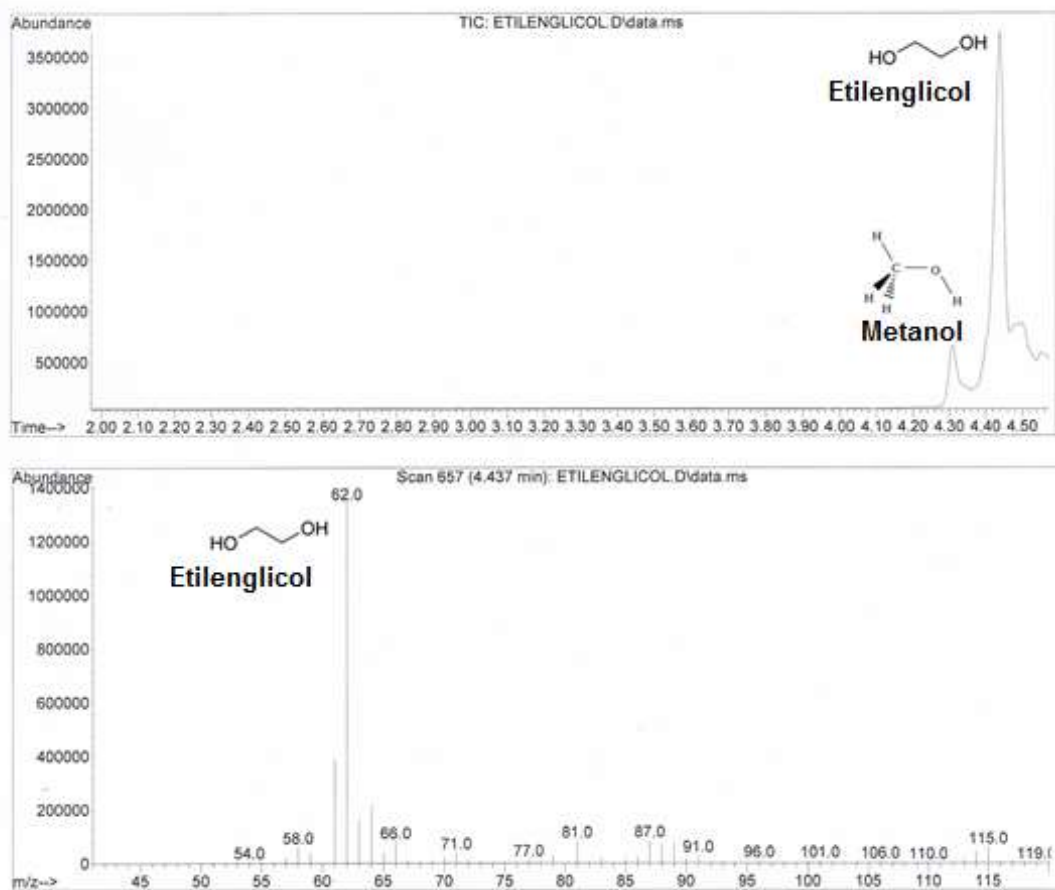


Fig. 35. Cromatograma de una muestra de metanol irradiada a 70 kGy, se muestra la formación de etilenglicol, cuya presencia se confirmó por GC-MS.

Conforme se continúa irradiando, el etilenglicol (producto de la radiólisis de metanol, a dosis superiores de los 100 kGy) produce un precipitado color blanco.

En el espectro de infrarrojo mostrado en la Fig. 36, se observan las bandas características del metanol (irradiado a 50 kGy), del etilenglicol (producto de la radiólisis a 150 kGy) y el polietilenglicol u oligómeros de etilenglicol, (producido por la radiólisis de etilenglicol a los 250 kGy).

Para el metanol se observa una banda ancha en los 3342 cm^{-1} , correspondiente a la vibración O-H, otras bandas en los 2949 y 2837 cm^{-1} pertenecientes al $-\text{CH}_3$ y por último; la vibración C-O en 1014 cm^{-1} , característica de un alcohol primario. Conforme se irradió el metanol (0.4 M) las bandas fueron

desapareciendo y apareciendo las características para el etilenglicol. La principal banda que diferencia al metanol del etilenglicol es la de 1100 cm^{-1} (que corresponde a un alcohol secundario); y al seguir irradiando etilenglicol se produce el polietilenglicol, cuya banda característica de los éteres son las que se observan en 1083 cm^{-1} , ya que es este el enlace que se forma para la producción de polietilenglicol u oligómeros de etilenglicol.

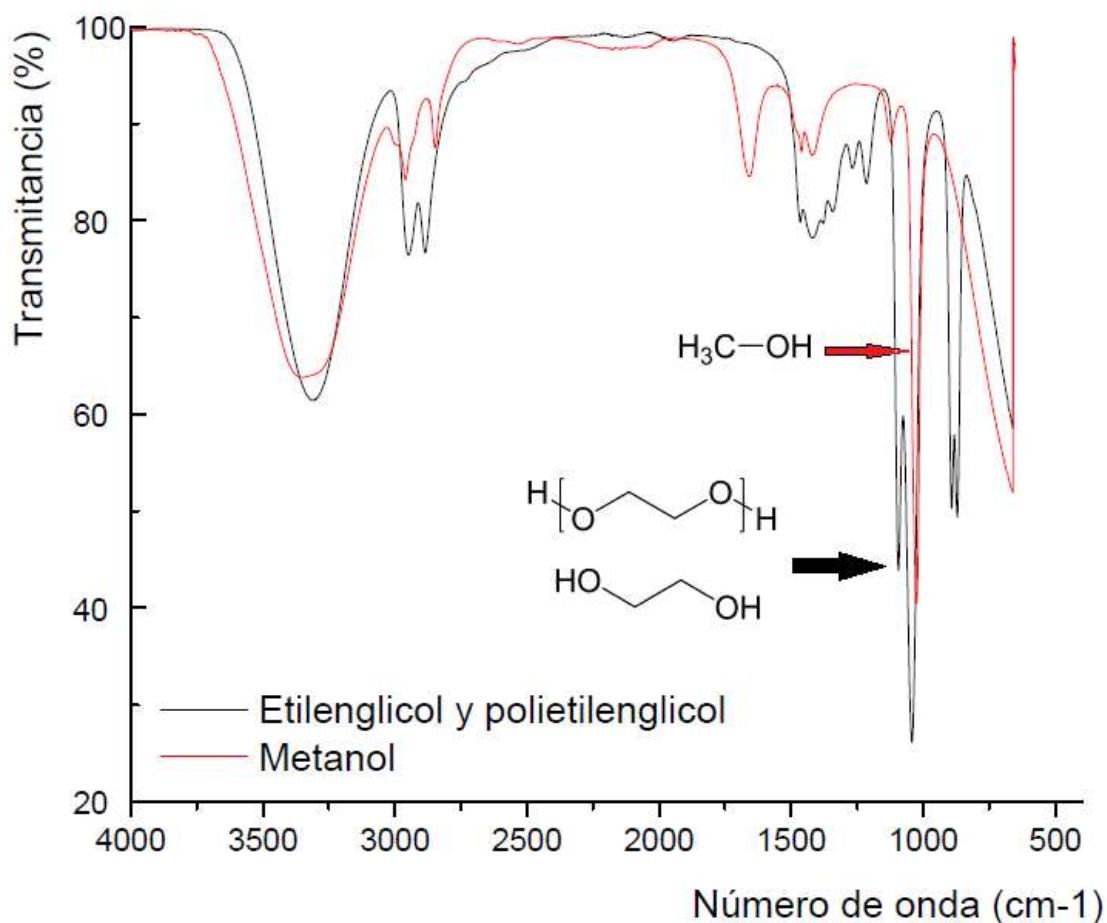


Fig. 36. Espectro de infrarrojo de una muestra de metanol irradiada a 50 kGy, la cual se continuó irradiando hasta producir etilenglicol. Si se continúa con la radiólisis, hasta los 250 kGy, se produce polietilenglicol.

Por lo tanto, conforme se irradia metanol (0.4 M), se va incrementando la concentración de etilenglicol; llegando a una concentración máxima de 0.054 M a una dosis de 117 kGy y al continuar irradiándolo a dosis superiores, comienza a polimerizarse a polietilenglicol, disminuyendo su concentración hasta no poder cuantificarse a dosis de 235 kGy (Fig. 37).

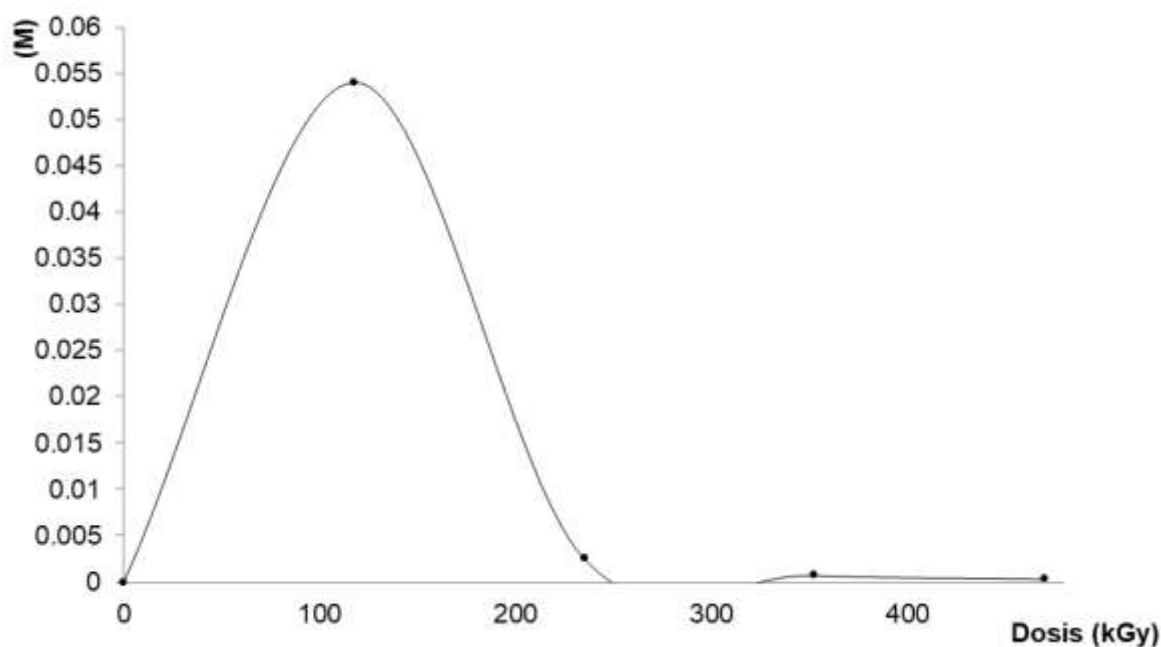


Fig. 37. Radiólisis de etilenglicol a 295 K.

8.11. Ácido fórmico (0.01M)

En todos los experimentos anteriores, se muestra que después de los procesos de radiólisis a 77 K es mayor el porcentaje de remanente de los analitos, por lo que la radiólisis del ácido fórmico solo se realizó a esta temperatura. Los resultados indican que aún hay remanente de 4.8% hasta una dosis de 650 kGy. Sin embargo, el 87% del inicial se descompuso a una dosis de 120 kGy (Fig. 38).

Los principales productos de la radiólisis del ácido fórmico son H_2 y CO_2 . El CO_2 (Fig. 39) fue detectado mediante cromatografía de gases acoplado a un detector de masas.

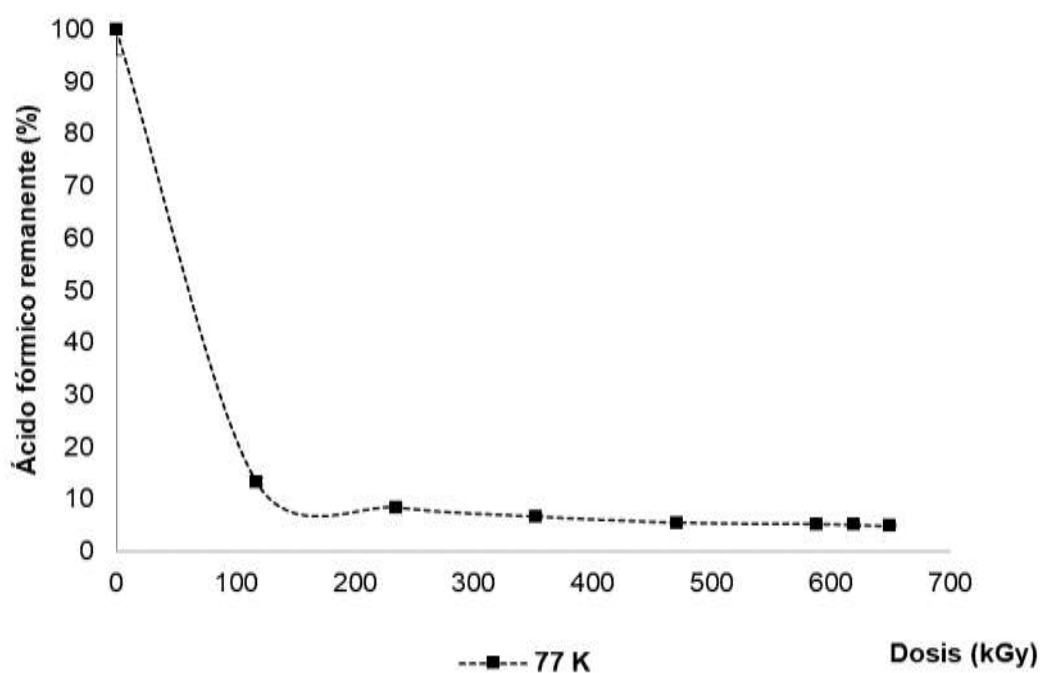


Fig. 38. Radiólisis del ácido fórmico a 77 K.

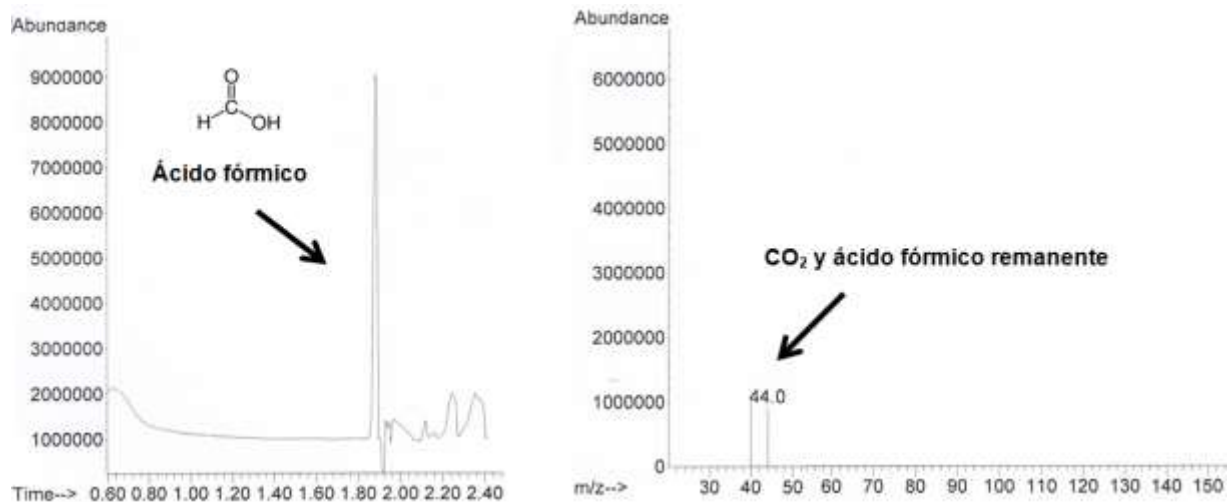


Fig. 39. CG-MS de una muestra de ácido fórmico irradiada, el producto de reacción identificado es dióxido de carbono (44 g/mol) y el remanente de ácido fórmico (45 g/mol).

8.12. Radiólisis de una mezcla (1:1) de metanol y ácido fórmico

Los resultados de la radiólisis de una mezcla (1:1) de metanol y ácido fórmico (1:1) a 77 K en un intervalo de dosis de 4 a 650 kGy muestran que el porcentaje remanente de cada especie en la mezcla no difiere en comparación a la radiólisis de cada componente por separado (Fig. 40). Sin embargo, los productos de reacción de la radiólisis interaccionan entre ellos y permiten producir moléculas más complejas y de importancia prebiótica. Se identificaron, mediante ESI+/MS los productos de reacción: *etilenglicol* y *glicolaldehído* (Fig. 41). Estos resultados fueron obtenidos después de realizar análisis por cromatografía de gases acoplado a un detector de ionización de flama y confirmados por CG-MS (Fig. 42).

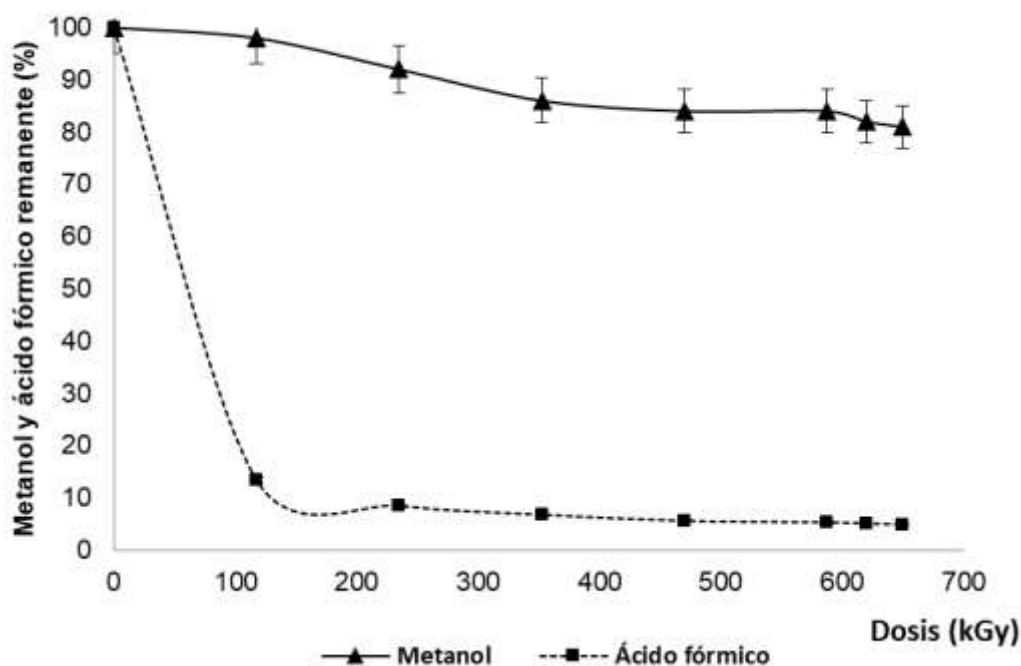


Fig. 40. Radiólisis de una mezcla (1:1) de metanol-ácido fórmico irradiado a 77 K.

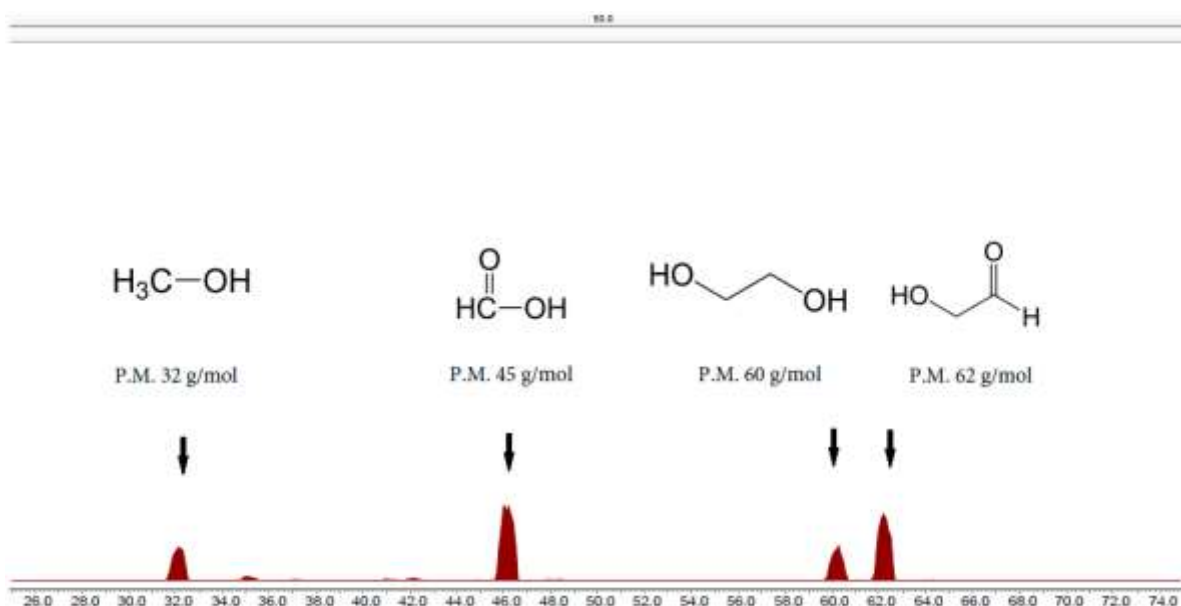


Fig. 41. Análisis de ESI+/MS de la radiólisis de la mezcla de metanol y ácido fórmico a 77 K, se observan los remanentes de la mezcla y los productos: glicolaldehído y etilenglicol.

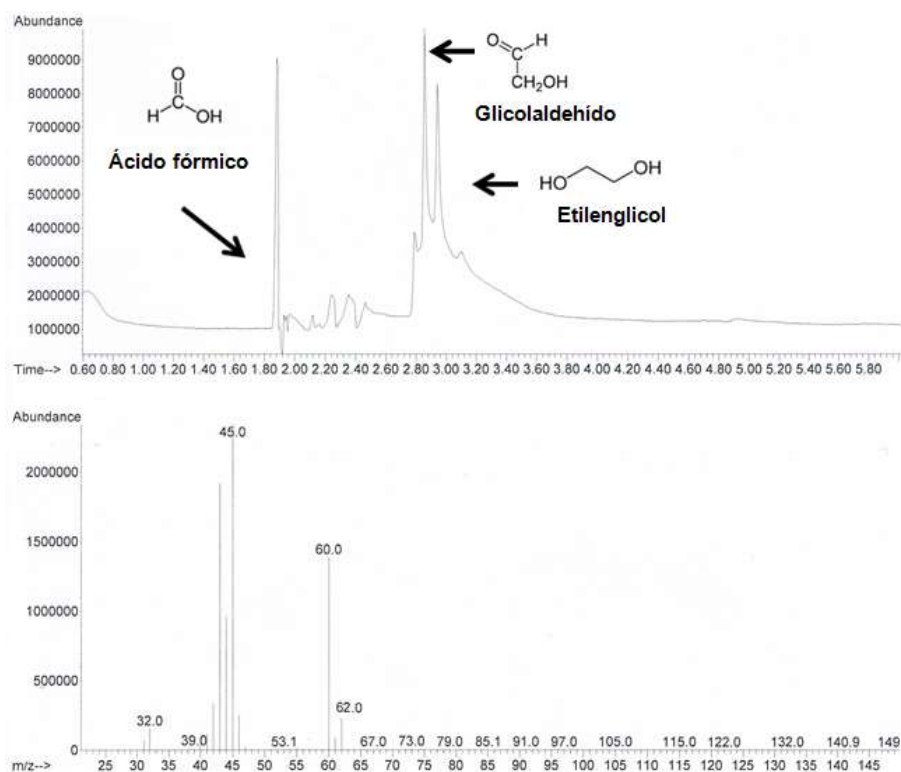


Fig. 42. Análisis de CG-MS de la radiólisis de una muestra de metanol y ácido fórmico, las masas identificadas son glicolaldehído (60 g/mol), etilenglicol (62 g/mol) y los remanentes de metanol (32 g/mol) y ácido fórmico (45 g/mol).

8.13. Radiólisis de mezclas de hielos cometarios en presencia de la materia orgánica

Se realizaron mezclas (1:1:1) de ácido fórmico (0.01 M), metanol (0.4 M) y materia orgánica (1×10^{-5} M de ácido aspártico o guanina); se irradiaron a una temperatura de 77 K y dosis no superiores a los 70 kGy, ya que a esta temperatura y dosis de radiación aún existe remanente de materia orgánica cuando se irradia en disolución acuosa a esa temperatura (Fig. 14 y Fig. 23). Los resultados obtenidos de la radiólisis de la mezcla, se muestran en la sección 8.4.1 y 8.4.2.

8.14. Mezcla (1:1:1) ácido fórmico-metanol-ácido aspártico

Después de analizar los productos de la radiólisis de las mezclas por HPLC-MS y ESI+MS (Fig. 43), los resultados muestran la estabilidad del ácido aspártico aún en presencia de metanol y ácido fórmico, ya que se encuentra como remanente en la mezcla de productos después de la radiólisis (letra F de la Fig. 43). Se sigue identificando remanente de metanol (A), ácido fórmico (C) y etilenglicol (E) y glicolaldehído (D). Además, se detectó e identificó *formamida* (B).

Se comprobó la presencia de estos componentes en la mezcla mediante los tiempos de retención de sus estándares por HPLC-MS.

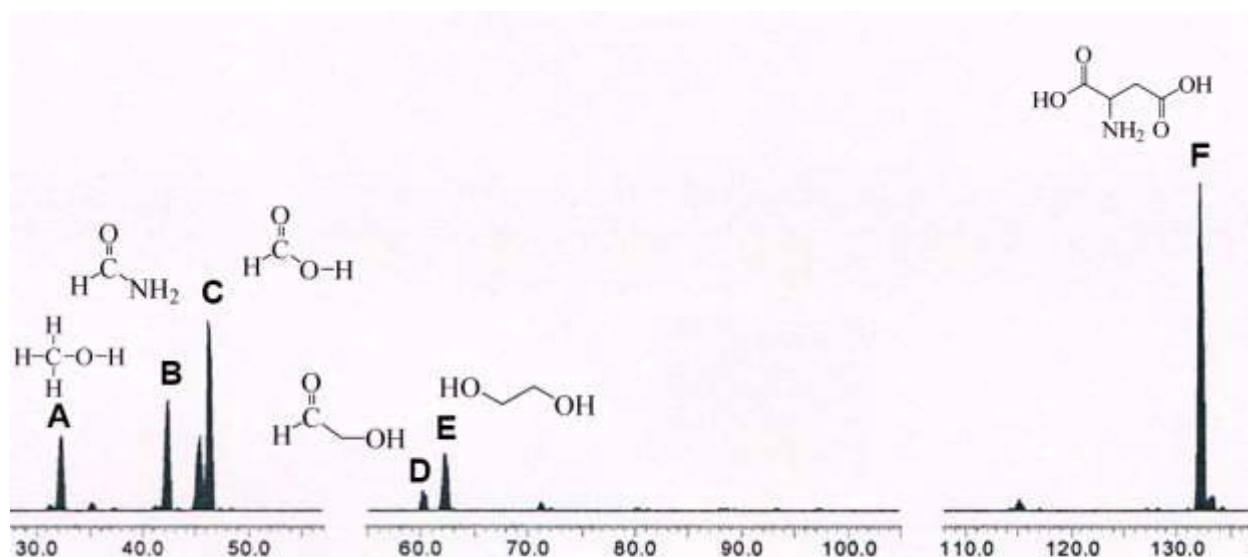


Fig. 43. Además de los productos de la radiólisis de la mezcla de los hielos y el remanente del ácido aspártico, se detectó formamida (B).

8.15. Mezcla (1:1:1) ácido fórmico-metanol-guanina

Los resultados de la radiólisis a 77 K de la mezcla de ácido fórmico (0.01M), metanol (0.4 M) y guanina ($1 \times 10^{-5} \text{M}$), mostraron un remanente de guanina en la mezcla (Fig. 44), obteniendo el mismo comportamiento que se observó para el ácido aspártico. Es decir, la reactividad de las especies producidas del metanol y ácido fórmico es preferente para la producción de glicolaldehído y etilenglicol, que la interacción con las especies producidas de la radiólisis de la guanina.

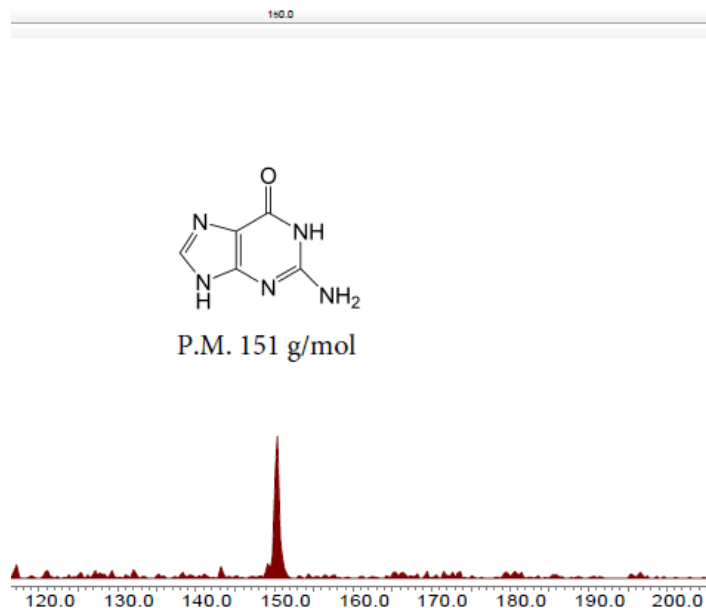


Fig. 44. Remanente de guanina en la radiólisis de la mezcla ácido fórmico:metanol:guanina.

8.16. Radiólisis de todos los componentes del símil cometario: hielos, materia orgánica y mineral

Las suspensiones que contenían ácido fórmico, metanol, materia orgánica (ácido aspártico o guanina) y montmorillonita de sodio; se irradiaron a 70 kGy y 77 K. En la sección 8.5.1 y 8.5.2 se muestran los resultados.

8.17. Mezcla (1:1:1:1) ácido fórmico-metanol-ácido aspártico-montmorillonita de sodio

Después de irradiar las suspensiones y analizar las muestras por HPLC-MS se identificaron los siguientes compuestos: A) metanol, B) formamida, C) ácido fórmico, D) glicolaldehído, E) etilenglicol, F) glicina y G) alanina. La radiólisis de todos los componentes dan productos nuevos: *glicina* (F) y *alanina* (G) (Fig. 45).

En los resultados obtenidos, no se detectó remanente de ácido aspártico, por lo cual se podría proponer que en esta ocasión la arcilla no sirvió como protector sino como catalizador de reacción, debido a las nuevas especies identificadas.

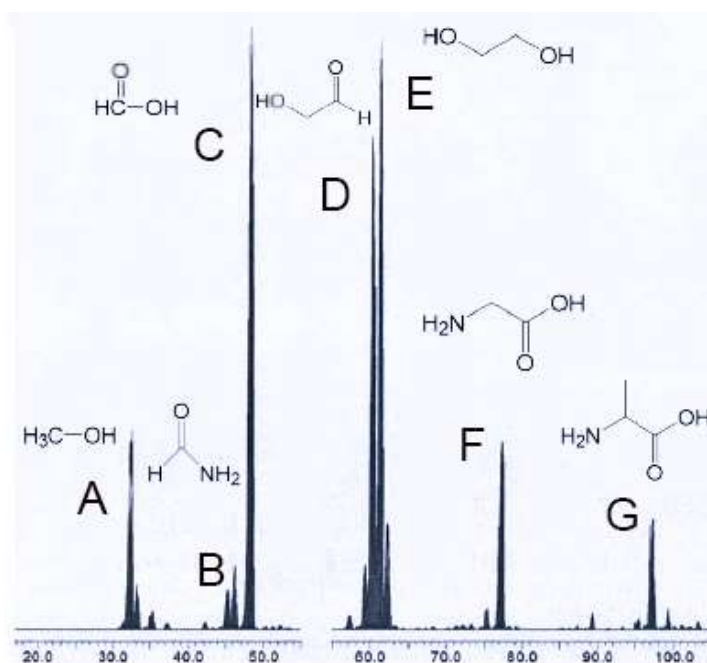


Fig. 45. Análisis de HPLC-MS después de la radiólisis de una mezcla (1:1:1:1) de metanol-ácido fórmico-ácido aspártico-montmorillonita de sodio.

Por tanto, para discernir cuál de las dos opciones fue el papel de la montmorillonita de sodio en la radiólisis; se realizaron experimentos de desorción posteriores a la radiólisis para determinar si el ácido aspártico quedó adsorbido en el canal interlaminar, protegiéndose ante la radiación ionizante o bien, si la montmorillonita actuó como catalizador produciendo las especies detectadas, sin existir remanente de ácido aspártico después del proceso de radiólisis.

Los resultados de los experimentos de desorción a pH 11 mostraron un remanente del 70% de ácido aspártico (Fig. 46). Por lo tanto, al momento de realizar la suspensión de la mezcla, la materia orgánica se adsorbió en los canales interlaminares, siendo éste el sitio adecuado para que las moléculas puedan protegerse ante la radiación ionizante y al estar adsorbido en el mineral no se detecta la masa del ácido aspártico antes de los procesos de desorción.

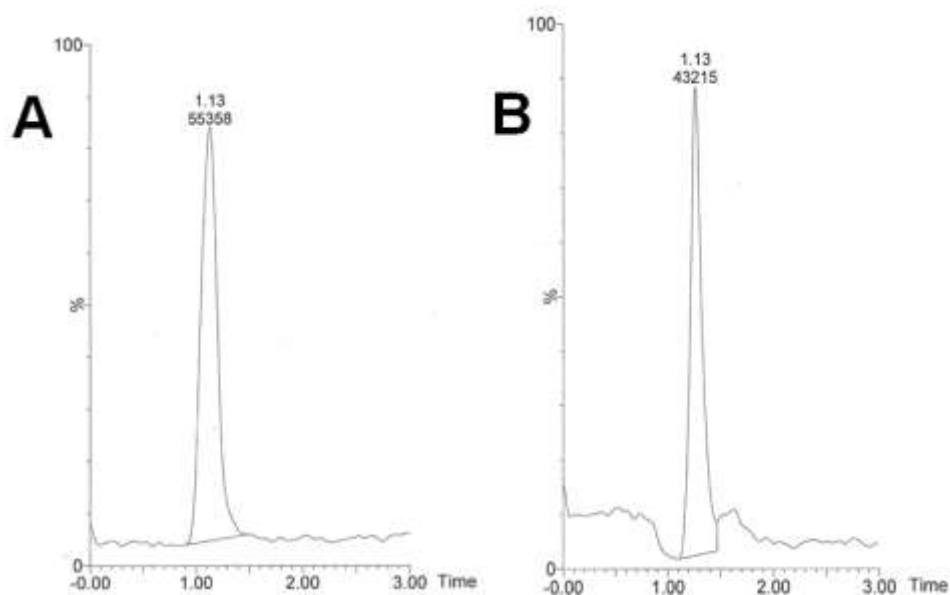


Fig. 46. Área correspondiente a una disolución de ácido aspártico antes (A) y después (B) de los experimentos de desorción. Experimento llevado a cabo después de irradiar la mezcla de ácido fórmico-metanol-ácido aspártico-montmorillonita de sodio.

8.18. Mezcla (1:1:1:1) ácido fórmico-metanol-guanina-Na-montmorillonita

Los resultados de la radiólisis de las suspensiones realizadas con guanina, muestran un comportamiento similar al del ácido aspártico. No se detectó guanina en los sobrenadantes posteriores a los productos de la radiólisis, por lo que también se llevaron a cabo experimentos de desorción a pH 11 para posteriormente determinar si la guanina se adsorbió en la arcilla.

Los resultados de los procesos de desorción muestran un remanente de guanina, por lo que la guanina se adsorbió a la montmorillonita de sodio, protegiéndose de la radiación ionizante.

Por último se muestra cuatro tablas (Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8 y Tabla 9) en donde se escribe de manera simple, los productos de la radiólisis a 295 y 77 K, de cada uno de los sistemas del símil cometario.

Tabla 6. Radiólisis a 77 K de materia orgánica en disolución acuosa y en edo. sólido.

	Guanina en disolución	Guanina en estado sólido	Aspártico en disolución	Aspártico en estado sólido
%remanente detectado según la dosis	2% a 10 kGy	60% a 70 kGy	5% a 70 kGy	80% a 70 kGy
Producto de la radiólisis	8-hidroxi guanina	Dímero de la base nitrogenada	Ácido succínico	Dímero del aminoácido

Tabla 7. Radiólisis a 77 K de materia orgánica en presencia del mineral.

	Guanina	Guanina-arcilla	Aspártico	Aspártico-arcilla
%remanente detectado según la dosis	4.3% a 10 kGy	76% a 70 kGy	5% a 70 kGy	75% a 200 kGy

Tabla 8. Radiólisis a diferentes dosis de los hielos (Metanol-ácido fórmico).

	Metanol	Fórmico	Metanol-fórmico
%remanente detectado según la dosis	80% a 650 kGy	4.8% a 650 kGy	80% metanol, 4.8% fórmico a 650 kGy
Productos de la radiólisis	Ácido fórmico	Hidrógeno, dióxido de carbono y metanol.	Etilenglicol Glicolaldehído

Tabla 9. Radiólisis a 77 K y 70 kGy de mezcla entre hielos-materia orgánica-mineral.

Mezcla	Metanol-fórmico	Metanol-fórmico-aspártico	Metanol-fórmico-aspártico-arcilla	Metanol-fórmico-guanina	Metanol-fórmico-guanina-arcilla
Productos de la radiólisis	Etilenglicol Glicolaldehído	Metanol Ácido fórmico Glicolaldehído Etilenglicol Formamida Ácido aspártico	Metanol Ácido fórmico Glicolaldehído Etilenglicol Formamida Glicina Alanina	Metanol Ácido fórmico Glicolaldehído Etilenglicol Formamida 8-hidroxi guanina	Metanol Ácido fórmico Glicolaldehído Etilenglicol Formamida Guanina

9. *Análisis de resultados*

Se ha demostrado que existe materia orgánica en el medio interestelar; en el sistema solar se encuentra en distintos sitios como: meteoritas, asteroides, cometas, etc., los cuales son cuerpos que se exponen a diferentes condiciones de temperatura y radiación, por mencionar algunas variables.

En este trabajo se llevaron a cabo experimentos exponiendo un símil de núcleo cometario simplificado a una fuente de radiación ionizante; proveniente del decaimiento radiactivo del ^{60}Co (Gammabeam 651 PT, ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM). Los componentes del análogo se irradiaron de manera independiente y en conjunto, a diferentes dosis y temperaturas. La radiólisis de las mezclas de hielos cometarios en estudio fueron en masa (bulk), a diferencia de otros experimentos en los que se irradian monocapas elaboradas *in situ* de 1 μm . Con el objetivo de estudiar la dinámica (síntesis-estabilidad) de los componentes de los núcleos cometarios, empleando un modelo más real que solo monocapas. Y después de analizar los resultados que se mostraron en la sección 8, en este apartado se resaltan los puntos más sobresalientes.

9.1. Radiólisis de materia orgánica: disolución acuosa y estado sólido

Algunos de los experimentos llevados a cabo en este trabajo fueron con **ácido aspártico**, debido a que es: (1) un aminoácido no esencial comúnmente encontrado en proteínas; (2) se ha propuesto como uno de los aminoácidos más abundantes en la Tierra primitiva, basados en que se forma muy fácilmente en experimentos de la química prebiótica y está presente en meteoritas, por ejemplo: en la Meteorita Murchison; y (3) puede ser cristalizado por separado como D- y L-enantiomorfos a temperatura ambiente (Sun, Li y Lee, 2009). También se realizaron experimentos con **guanina**, una base nitrogenada parte de los ácidos nucleicos con gran relevancia en evolución química.

Es importante mencionar que la guanina y el ácido aspártico seleccionados como prototipos para estos experimentos, no ha sido aún identificados en algunos de los sitios y cuerpos presentes en el medio interestelar. Sin embargo, no se

puede asegurar que no estén presente, quizá lo estén, pero en bajas concentraciones, siendo una idea que también ha sido estudiada por otros autores al proponer al ácido aspártico como producto de reacción de la radiólisis UV de mezclas de hielos cometarios (Muñoz-Caro *et al.*, 2002).

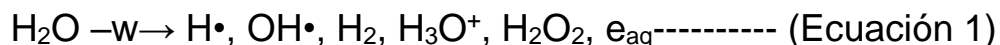
Los componentes estudiados, en particular la guanina y el ácido aspártico en el sistema en estudio resultaron tener estabilidad frente a alguna de las condiciones que se observan en un cometa, entonces es probable que durante el periodo del bombardeo tardío en la Tierra primitiva estos cuerpos celestes hayan servido como acarreadores para ampliar el inventario de materia que existía en los ambientes primitivos. Es por esto que resulta interesante el estudio de la materia orgánica de importancia biológica en el contexto de la evolución química, involucrando la mayor cantidad de variables presentes en estos ambientes.

Se sabe que cuando la radiación ionizante interacciona con la materia, cede toda su energía o parte de ella, provocando un cambio, que depende tanto de la energía y naturaleza de la radiación, como de la materia misma (O'Donnell y Sangster, 1970). Es por esto que una de las variables importantes para el estudio interacción radiación-materia, es el estado de agregación, variable que afecta los procesos de radiólisis. La temperatura a la que se realiza la radiólisis también es una variable importante en el estudio de la interacción radiación-materia, por esta razón en este trabajo se llevaron a cabo los experimentos de radiólisis a 295 y 77 K. La radiólisis de la materia presente en la simulación cometaria de este trabajo muestra diferencias significativas cuando se irradia en disolución acuosa o en estado sólido, y en función de la temperatura de los experimentos.

En las siguientes secciones se discuten los resultados obtenidos para cada sistema.

9.2. Ácido aspártico y guanina en disolución acuosa

Cuando la base nitrogenada y el aminoácido, compuestos orgánicos prototipo, usados en este trabajo son irradiados en medio acuoso, la radiólisis del agua es el proceso predominante (Ecuación 1). Este fenómeno, genera especies muy reactivas (radicales libres) que influyen en la descomposición de los analitos a más de 20 kGy, para el caso del ácido aspártico (Fig. 14), y 5 kGy para la guanina (Fig. 23).



Existen varias moléculas que se producen por la radiólisis del ácido aspártico en medio acuoso, debido a la interacción de la molécula con las especies producidas a partir de la radiólisis del agua (

Fig. 47). Sin embargo, la molécula más estable y la que se pudo identificar fue el ácido succínico, después de haber realizado un análisis ESI+/MS (Fig. 15). La reacción que se lleva a cabo es una reacción de desaminación del ácido aspártico, producida por el electrón hidratado (e_{aq}^-). El rendimiento de la reacción no pudo ser determinado. El mecanismo de reacción se presenta en la Fig. 48.

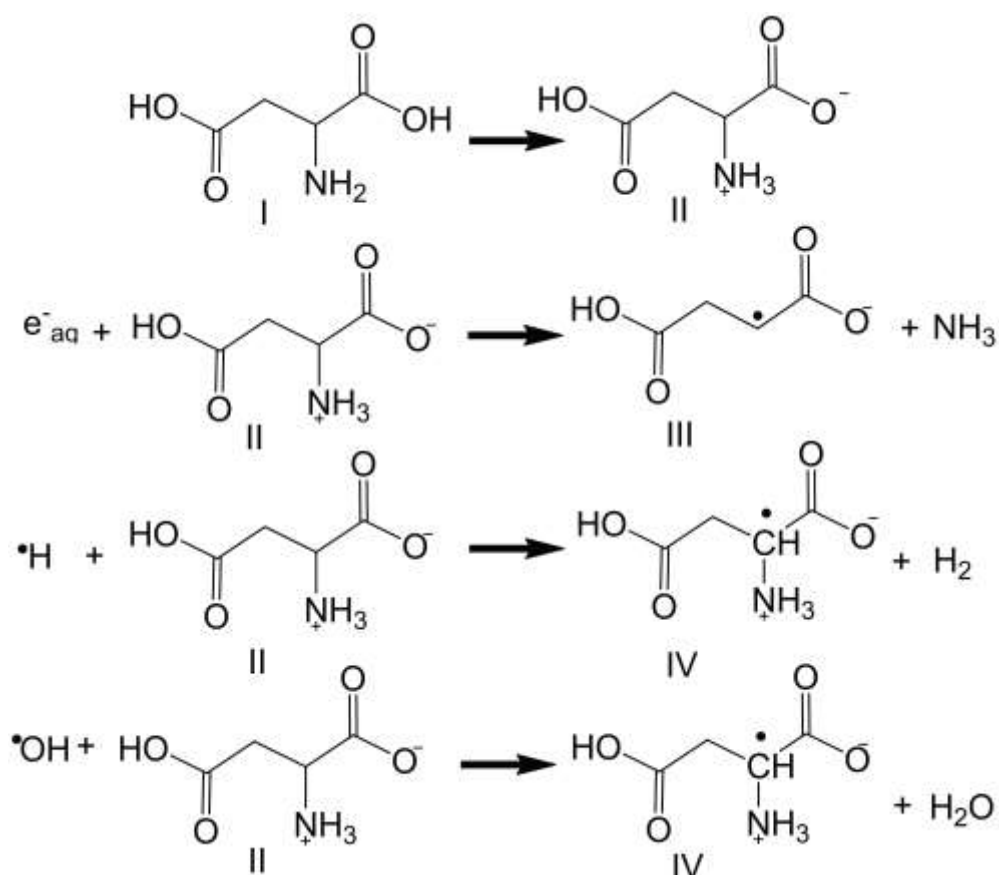


Fig. 47. Especies que se forman por la interacción de las especies que se producen de la radiólisis del agua y el ácido aspártico.

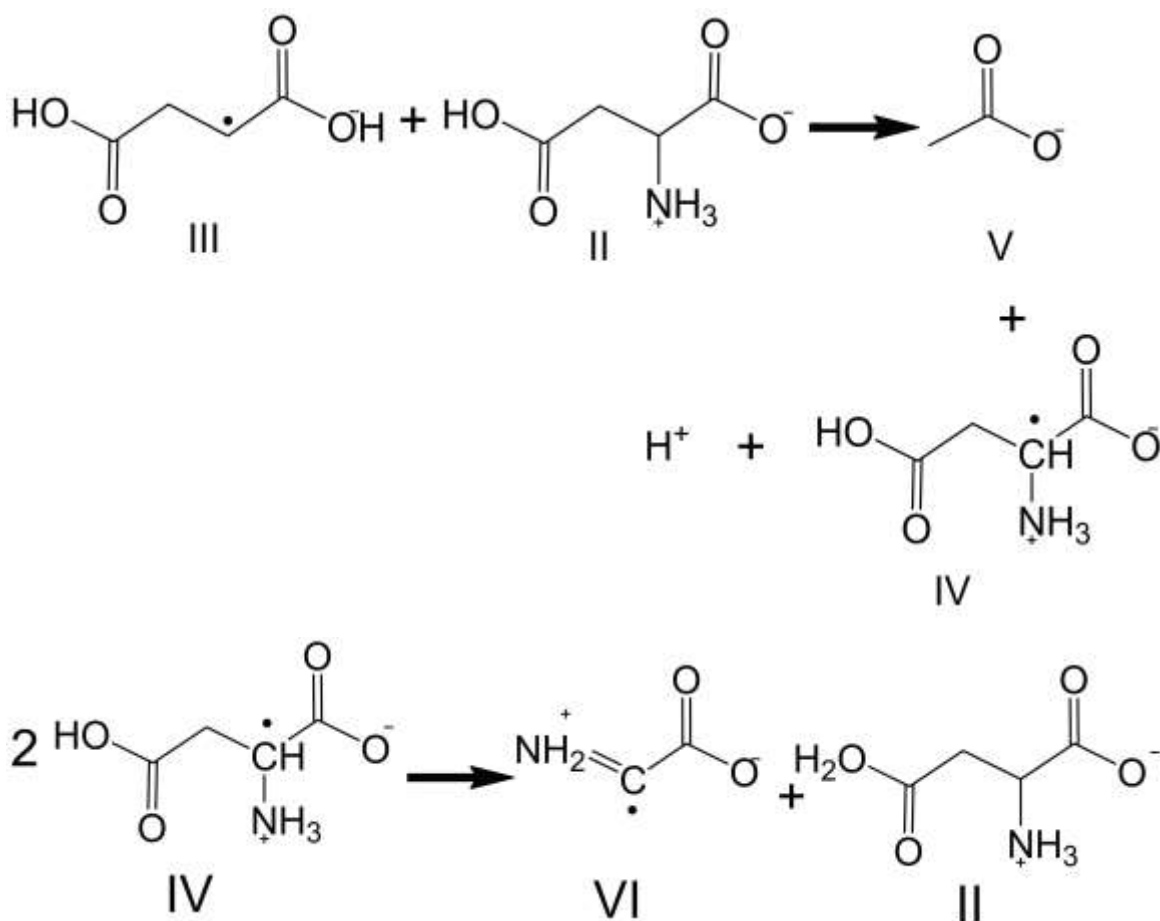


Fig. 48. Mecanismo de reacción de la radiólisis del ácido aspártico en medio acuoso.

El ácido succínico, uno de los productos de la radiólisis del ácido aspártico en disolución acuosa, es un ácido dicarboxílico que se ioniza produciendo iones succinato, que intervienen en el Ciclo de Krebs. Esta es una ruta metabólica, parte integral de la respiración celular aeróbica, por eso la importancia del estudio de los ácidos carboxílicos en la química prebiótica. De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de un aminoácido se produce un ácido dicarboxílico, un producto de reacción muy estable en disolución acuosa.

Por otro lado, la radiólisis de guanina en disolución acuosa, mostró el mismo comportamiento que el ácido aspártico; es decir, la molécula en medio acuoso es muy poco estable. A una dosis de 5 kGy ya no se detecta remanente, pues la

molécula interacciona con las especies formadas por la radiólisis del agua (Ecuación 1). El producto de la radiólisis de la guanina en disolución acuosa es la 8-hidroxiguanina, que no se pudo identificar por cromatografía de gases al preparar su derivado (Dizdaroglu, 1985), pero que sí fue posible determinar por ESI+/MS. El mecanismo de reacción se muestra en la Fig. 49. El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), producto de la radiólisis del agua (Ecuación 1), es el que interviene en la producción de la 8-hidroxiguanina.

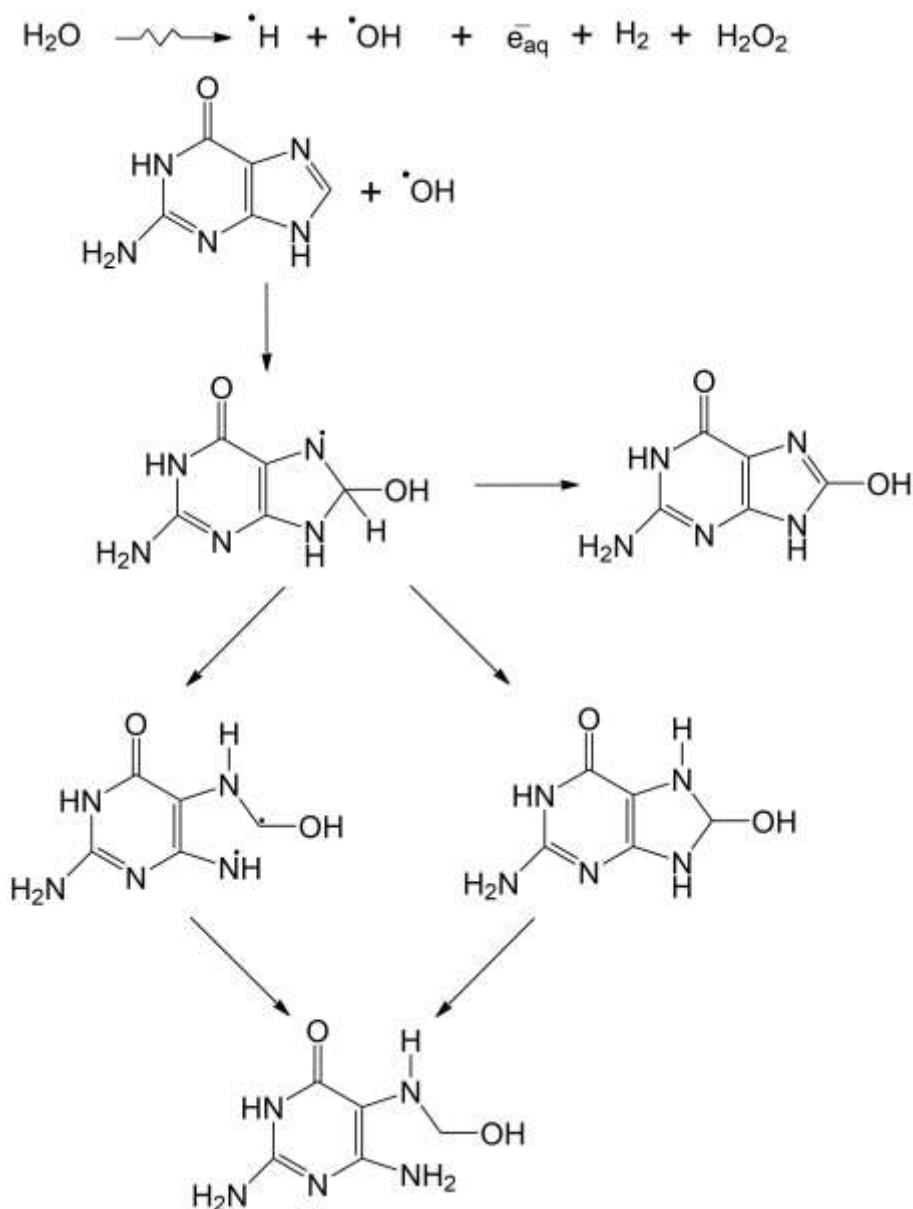


Fig. 49. Mecanismo de la producción de la 8-hidroxiguanina.

Como se mencionó anteriormente, la temperatura también es una variable que debe ser tomada en cuenta en los procesos de radiólisis, ya que se ha comprobado que el congelamiento es un mecanismo capaz de promover oligomerización de algunos compuestos orgánicos (Kanavarioti, Monnard y Deamer 2001). Con los resultados obtenidos se puede determinar que a 77 K, tanto el ácido aspártico como la guanina, son más estables frente a la radiación ionizante (Fig. 14 y Fig. 23), ya que la difusión de las especies radiolíticas del agua se ve altamente restringida en estas condiciones.

Por lo tanto, cuando se llevan a cabo procesos de irradiación a bajas temperaturas se evita que los radicales producidos reaccionen con otros radicales que están en el medio, regenerando la molécula inicial. Este fenómeno es el resultado de la disminución de la difusión de las especies como consecuencia de bajar la temperatura en los experimentos.

9.3. Ácido aspártico y guanina en estado sólido

Cuando se irradia la materia orgánica en estado sólido, la radiación genera radicales que se estabilizan en la matriz del sólido permitiendo su identificación y cuantificación.

La radiólisis del ácido aspártico en estado sólido mostró un remanente del 97% después de irradiar las muestras a una dosis de 200 kGy y 77 K, mientras que la radiólisis a 295 K muestra un remanente del 80% (aproximadamente el 20% menos). Sin embargo, cuando se compara la radiólisis del ácido aspártico en disolución acuosa a 295 K y 77 K, sí existe una diferencia del más del 20% que se puede observar en la radiólisis de los sólidos a 77 K, tal como se observa en la Fig. 50. Por lo tanto, se destaca la importancia del medio de reacción y de la temperatura a la que se lleva a cabo la radiólisis de la materia orgánica, ya que la radiólisis del ácido aspártico en estado sólido y aquel irradiado a 77 K, muestran un mayor porcentaje de remanente, indicando mayor estabilidad de las moléculas frente a la radiación ionizante a bajas temperaturas, condiciones en las que se encuentran los cometas.

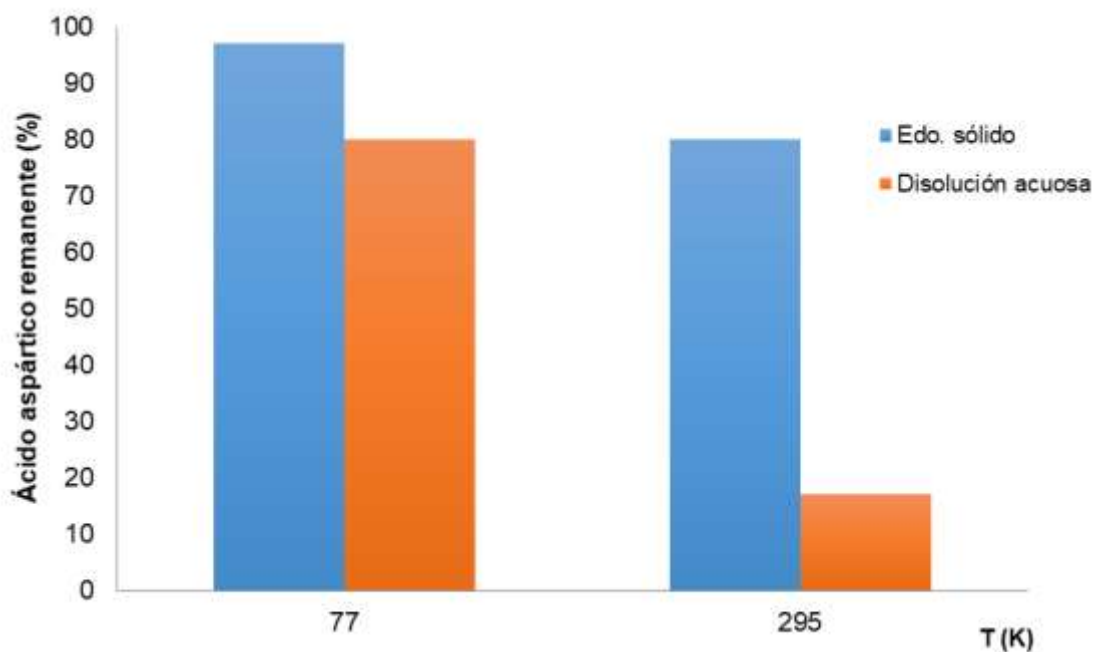


Fig. 50. Porcentaje de ácido aspártico remanente después de llevar a cabo la radiólisis en estado sólido y en disolución acuosa a una dosis de 200 kGy.

Los mecanismos de reacción de las especies que se producen en la radiólisis en estado sólido fueron analizadas por EPR.

Se seleccionó una muestra irradiada a 4 kGy y temperatura de 77 K y se le analizó mediante EPR, variando la temperatura de análisis (de 115 K a 295 K, como se observa en la Fig. 17) y auxiliándose de un programa computacional (Fig. 18). Esta técnica se realiza para identificar algunos de los radicales generados por la radiólisis de la materia en estado sólido. El análisis comienza estudiando la muestra a 115 K y llevándola hasta 295 K. Se obtienen espectros que muestran no sólo la presencia de un radical, sino un conjunto de especies, que a baja temperatura son más fácil de identificar (ya que se observan menos señales en el espectro), conforme se va incrementando la temperatura el espectro se vuelve más complejo (las señales se hacen más anchas). Se seleccionó el espectro correspondiente al análisis a 285 K de la Fig. 17 para realizar las simulaciones teóricas con el programa del equipo de EPR y obtener las constantes de acoplamiento para identificar algunos de los productos de la radiólisis. Después de

saber que son *dos dobles de dobles* y que no hay acoplamiento con un átomo de nitrógeno, se propone la formación de dos radicales.

El primer radical que se propone es producto de una reacción de descarboxilación, en la Fig. 51 se muestra el posible mecanismo de reacción. Mientras que el segundo radical deshidrogenado y desaminado en C2, es el producto de una reacción de reducción, radical parecido al ácido succínico, cuyo mecanismo de formación ha sido descrito en la Fig. 52.

El ácido succínico es un producto de reacción de la radiólisis del ácido aspártico en disolución acuosa y en estado sólido, resultados de gran trascendencia en procesos de química prebiótica.

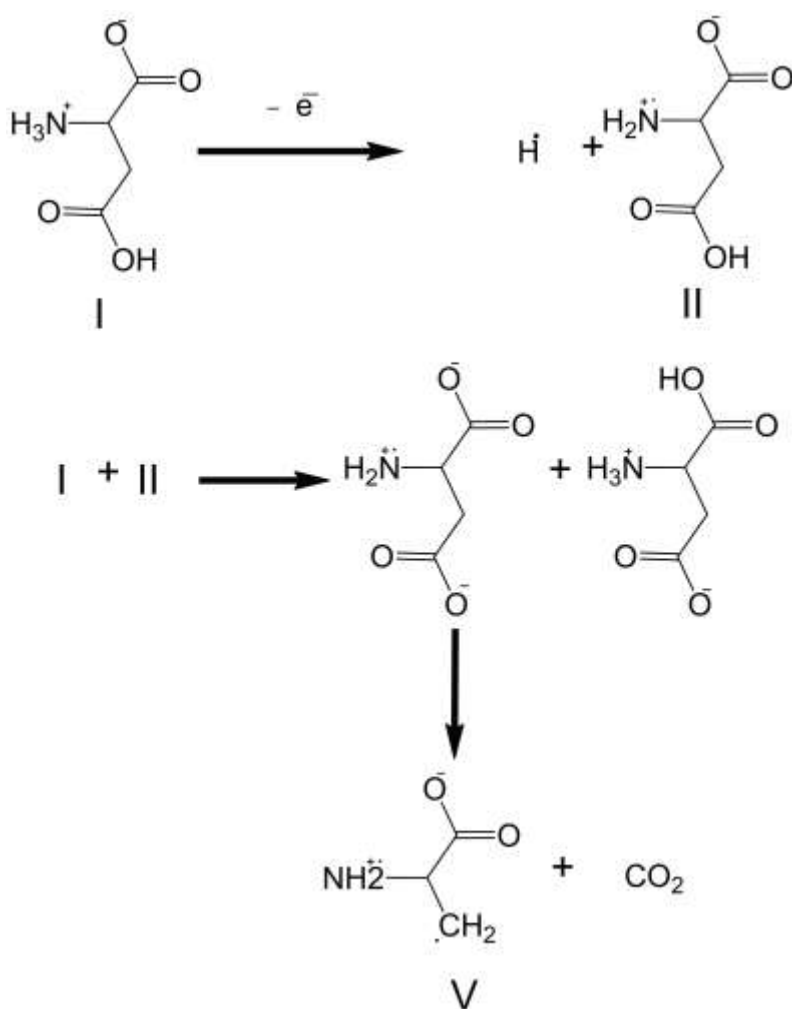


Fig. 51. Reacción de descarboxilación del ácido aspártico cuando se irradia en estado sólido.

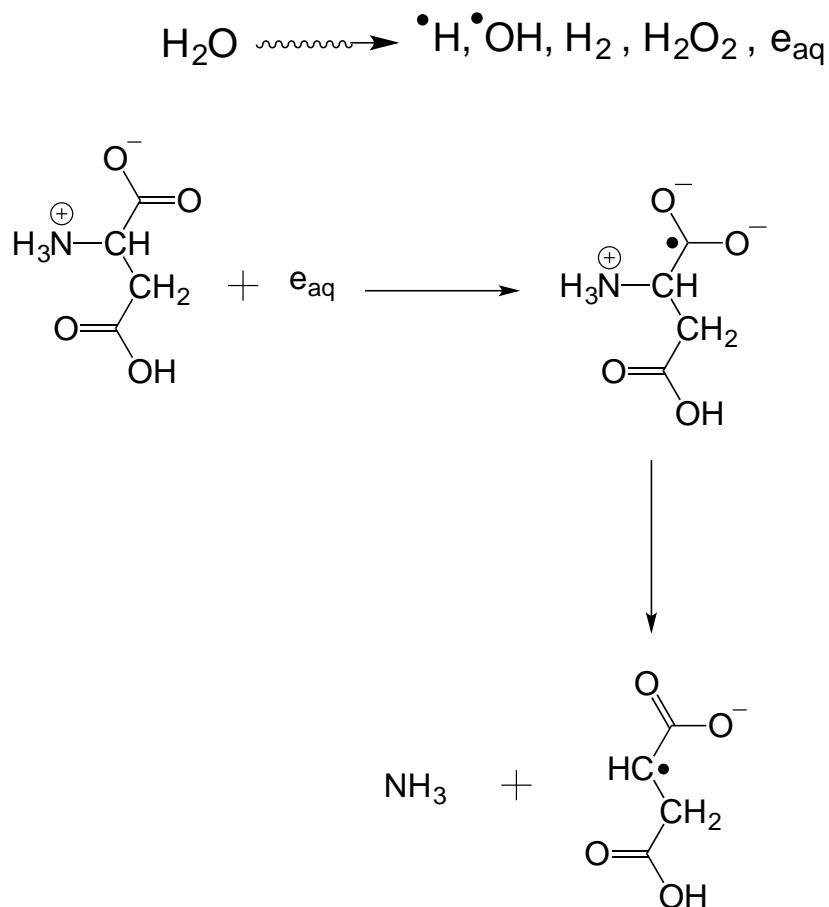


Fig. 52. Reacción de desaminación del ácido aspártico cuando se irradia en estado sólido.

Se puede proponer la formación de otro radical, que si bien no fue identificado por EPR -debido a que no se obtuvieron constantes de acoplamiento con el átomo de nitrógeno por el complejo espectro obtenido- se puede proponer que es el radical de la alanina (Box, 1972), producto de la reacción de descarboxilación en C2.

Y después de haber analizado mediante EPR mes con mes una muestra del ácido aspártico irradiado, se sabe que el radical producido es el mismo dado que el espectro obtenido es idéntico, sólo disminuye la intensidad del pico. La muestra se monitoreó por siete meses y sólo se observó un 40% de decaimiento del radical o de recombinación en nuevas especies (Fig. 19). Este comportamiento hace que se pueda proponer al ácido aspártico como un posible dosímetro de radiación gamma.

Esta propuesta se fundamenta en el hecho de que a temperatura ambiente (295 K) existe una relación lineal entre la respuesta y la dosis de radiación recibida por el sistema, en un intervalo de 3 a 20 kGy; mientras que a bajas temperaturas se amplía esta linealidad hasta los 60 kGy. Estos resultados son importantes desde el punto de vista dosimétrico debido a que existe una creciente tendencia a emplear altas dosis de radiación para acelerar reacciones químicas, conservar alimentos y esterilizar productos médicos (Garrison *et al.*, 1951; Patten y Gordy, 1961; Box, 1972; Mclaughlin y Desrosiers, 1995). En todos estos casos, es necesario contar con una dosimetría fiable. Las ventajas que muestra el sistema dosimétrico propuesto sobre los convencionales (por ejemplo, el dosímetro de alanina) es que es más económico y presenta una mayor estabilidad a bajas temperaturas.

En el apéndice de esta tesis se presenta el artículo obtenido con estos resultados mencionados. El artículo que lleva por título “Study of L-aspartic acid for its possible use as a dosimeter in the interval of 3.4–20 k Gy at different irradiation temperatures” publicado en la revista *Radiation Physics and Chemistry* 104 (2014) 230–234; doi:10.1016/j.radphyschem.2014.03.012

9.4. Radiólisis del sistema: mineral-orgánico

Durante una conferencia en 1947, J. D. Bernal propuso que las arcillas pudieron tener un papel importante en la síntesis prebiótica. Las arcillas pudieron ser necesarias (1) para concentrar las moléculas orgánicas presentes en un océano diluido, al adsorberse a ellas; (2) para catalizar reacciones de la polimerización del compuesto orgánico adsorbido; y (3) proteger estas moléculas orgánicas frente a fuentes de radiación de alta energía. La investigación del papel de las arcillas en la síntesis orgánica prebiótica va desde simples adsorbentes (Colín *et al.*, 2014; Cruz-Hernández *et al.*, 2015; Meléndez *et al.*, 2015) y catalizadores (Ferris, 2005) hasta la polémica afirmación de que las arcillas fueron los primeros moldes que contribuyeron a la organización espacial molecular (Arkadi *et al.*, 1997).

Los resultados de este trabajo demuestran que las arcillas pueden haber jugado un papel importante como agentes protectores, evitando la degradación de

moléculas orgánicas expuestas a campos de alta radiación. En la Fig. 28 se muestra que prácticamente el 100% de ácido aspártico permanece como remanente cuando se encuentra adsorbido en la arcilla, y es expuesto a una dosis de irradiación de 70 kGy, independientemente la temperatura.

Para el caso de la guanina se obtienen resultados similares, ya que se muestra un remanente del 80% cuando se irradia en presencia de la montmorillonita de sodio a 78 kGy, en ausencia del mineral la guanina solo es estable hasta 4 kGy a 295 K, mientras que a 77 K es estable hasta 70 kGy (Fig. 31).

El carácter protector de las arcillas es una clara ventaja en ambientes primitivos, ya que las moléculas que se produjeron por radiación ultravioleta, radiación ionizante o descargas eléctricas tuvieron que ser estables para interactuar entre sí y formar moléculas más complejas, y esta estabilidad pudo ser proporcionada por las arcillas.

Es importante mencionar que el mecanismo de protección está siendo analizado y puede ser el resultado de un proceso de transferencia de energía.

En el apéndice de esta tesis se presenta el artículo obtenido con los resultados mencionados sobre el carácter protector de las arcillas hacia la materia orgánica frente a una fuente de radiación ionizante. El artículo lleva por título “Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77 and 298 K): Implications for chemical evolution studies” publicado en la revista AIP Conference Proceedings 1607, 111 (2014); doi: 10.1063/1.4890710

9.5. Radiólisis de hielos cometarios (metanol y ácido fórmico)

El metanol es un compuesto de gran abundancia en los núcleos cometarios, esto se debe a que se produce a partir de moléculas más sencillas y abundantes en el Medio Interestelar como el CO y el H₂O. Los resultados de estos experimentos muestran que está molécula es muy estable a altas dosis de radiación. En la Fig. 34 se muestra que después de irradiar una muestra a 77K y 650 kGy se obtiene un remanente del 80%, mientras que al irradiar las muestras a

295 K y a las mismas dosis, se tiene un remanente del 40%. El principal producto de la radiólisis del metanol es el etilenglicol (etanodiol); si éste se continúa irradiando produce oligómeros de etilenglicol o polietilenglicol (Fig. 36). El mecanismo de producción de etilenglicol se presenta en la Fig. 53, en la cual nuevamente las especies que se obtienen de la radiólisis del agua desencadenan las reacciones para la recombinación de otras especies.

El etilenglicol es una molécula que fue detectada en la última misión espacial Rosetta, en el año 2015 (Capaccioni *et al.*, 2015). Es una molécula que presenta una abundancia relativamente alta en comparación con la observada en las regiones de formación estelar. Esto sugiere que en la nebulosa presolar tuvo lugar un proceso de síntesis orgánica y que los cometas pudieron haber liberado parte del agua y la materia orgánica que se encuentra en la Tierra a través de los impactos (Ziurys, 2015).

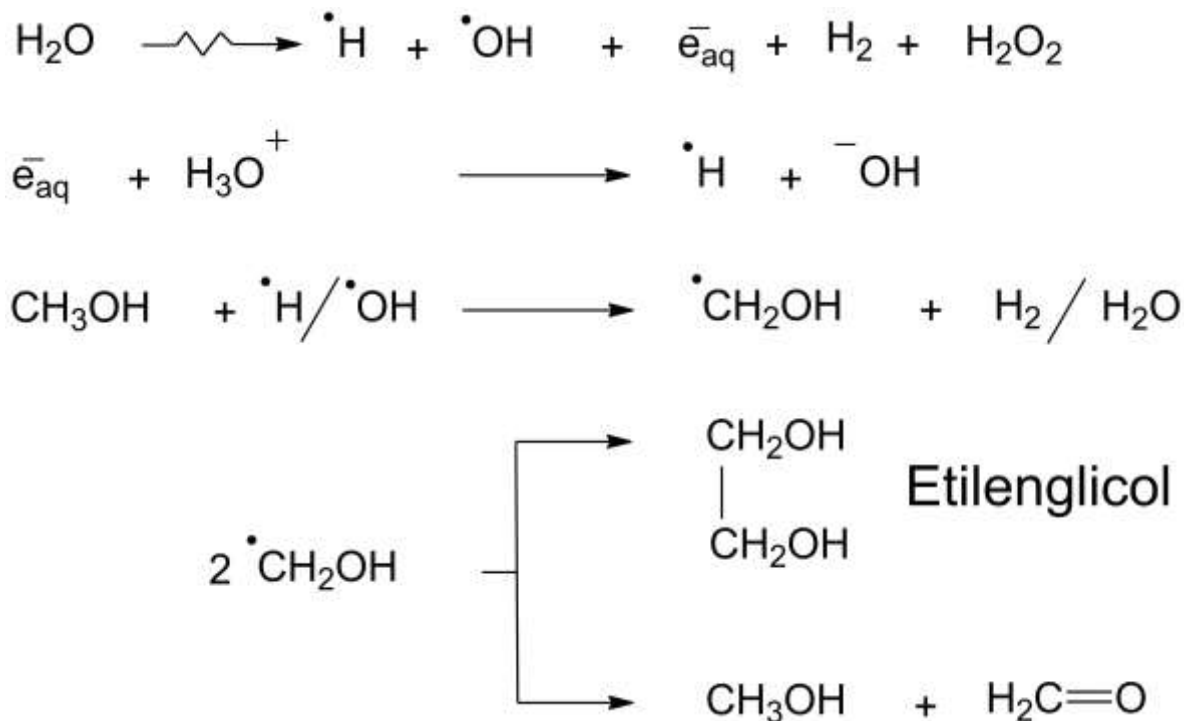


Fig. 53. Mecanismo de reacción de etilenglicol, producto de la radiólisis del metanol en disolución acuosa.

El ácido fórmico es una molécula que ha sido ampliamente estudiada, debido a que se sabe que es un componente presente en algunos cuerpos celestes (Jones, 1971; Kissel y Krueger, 1987; Colín-García *et al.*, 2008). Sin embargo, no es una molécula muy estable frente a la radiación ionizante, ya que aún a la concentración utilizada en este trabajo (relativamente alta, respecto a la concentración que se ha propuesto en estos cuerpos) solo se obtiene un remanente del 4% de su concentración original, después de irradiar las muestras a 650 kGy, como se muestra en la Fig. 38. Los principales productos identificados de la radiólisis de ácido fórmico fueron H₂ y CO₂ (Fig. 39). El mecanismo de la reacción se muestra en la Fig. 54.

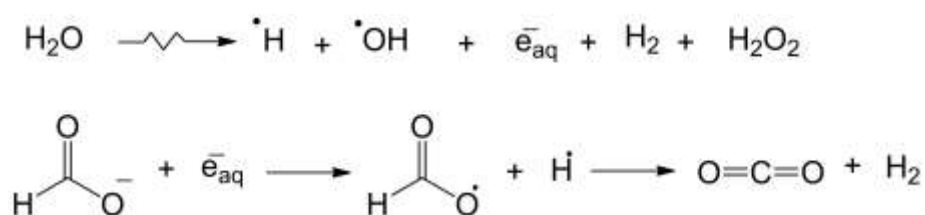


Fig. 54. Mecanismo de reacción de la descomposición del ácido fórmico, produciendo CO₂ y H₂.

Se realizaron experimentos con de una mezcla metanol y ácido fórmico (1:1), con el objetivo de estudiar cómo se modifica el comportamiento radiolítico de los componentes de la mezcla. Como se muestra en la Fig. 40, no existe cambio significativo en la estabilidad de cada componente de la mezcla frente a la radiación ionizante. Al considerar las bajas concentraciones de los productos obtenidos, la constante de velocidad de ácido fórmico favorece que éste se regenere en la mezcla de reacción producida, lo cual implica que se pueda seguir identificando a la molécula después de ser irradiada a más de 200 kGy. El resultado más sobresaliente de la radiólisis de la mezcla de estos hielos es el hecho de que se obtienen dos moléculas muy estables: etilenglicol y glicolaldehído. El mecanismo de reacción se puede observar en la Fig. 55.

Tanto el glicolaldehído, como el etilenglicol fueron detectados en el núcleo del cometa C/2014 Q2 (Lovejoy) en la misión Rosetta del año 2015 (Biver *et al.*, 2015), también se ha detectado en la nube de gas molecular Sagittarius B2 (Sgr B2) cerca del Centro Galáctico, utilizando el Telescopio de 12 metros de la Fundación Nacional de Ciencias de EE.UU. (NSF, por sus siglas en inglés) ubicado en la cima del monte Kitt Peak (EE.UU.) en el año 2000 (Jewell, 2000; Churchwell, 2001) y con el Telescopio Robert C. Byrd Green Bank (GBT) de la NSF (también en EE.UU.), en el año 2004 (Remijan, 2004). El lugar donde también se ha detectado es en la zona G31.41+031, una zona de alta densidad de moléculas calientes, haciendo uso del Interferómetro de Plateau de Bure del Instituto de Radioastronomía Milimétrica (IRAM-Francia), en el año 2008 (Cesaroni *et al.*, 2009). Los resultados que nos brindan los telescopios son líneas espectrales características de cada molécula identificada en algunas zonas del medio interestelar; líneas que se generan a partir de transiciones a diferentes niveles electrónicos, o a partir de transiciones entre diferentes niveles rotacionales, dando lugar a la detección de moléculas en las regiones infrarroja, microondas o de radio, del espectro electromagnético.

Es importante la detección del glicolaldehído en diferentes ambientes debido a que es el azúcar más sencillo y un importante intermediario en la formación de moléculas más complejas, por ejemplo, la ribosa, azúcar de cinco carbonos presente en una cadena de ácido ribonucleico.

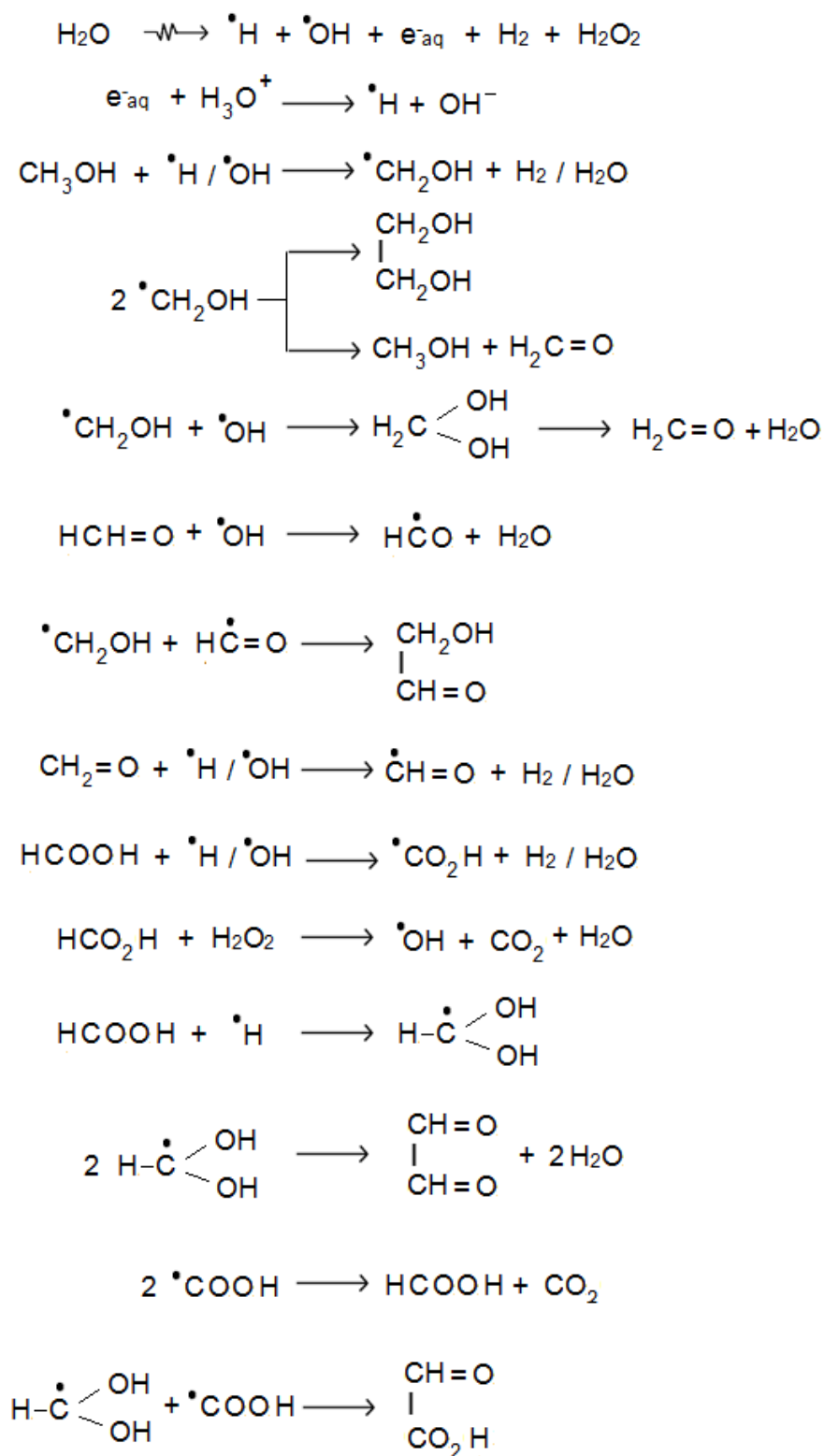


Fig. 55. Mecanismo de reacción propuesto para la producción de etilenglicol y glicolaldehído a partir de metanol.

9.6. Radiólisis de mezclas de hielos cometarios en presencia de la materia orgánica

Los resultados muestran la estabilidad del ácido aspártico (1×10^{-5} M) aún en una mezcla que contiene metanol (0.4 M) y ácido fórmico (0.01 M), después de irradiarla a 77 K y 70 kGy, como se muestra en la Fig. 43. Esto se debe a que las especies que se producen de la radiólisis del metanol y el ácido fórmico se encuentran en mayor concentración que las producidas por el ácido aspártico; por lo tanto, reaccionan entre ellas, obteniendo etilenglicol y glicolaldehído. Sin embargo, se debe resaltar que el ácido succínico no es producto de reacción en la radiólisis de esta mezcla, siendo que fue el principal producto de la radiólisis del ácido aspártico en disolución acuosa. Sin embargo, en lugar de la producción de ácido succínico se obtuvo la formamida, molécula que tiene gran importancia en el contexto de evolución química en los ambientes primitivos terrestres y extraterrestres.

La formamida ha sido detectada (Biver *et al.*, 2015) a partir de sus líneas espectrales no solo en cometas, sino también en regiones formadoras de estrellas de densas nubes moleculares. La presencia de formamida en los cometas y las nubes moleculares sugiere que el compuesto podría haber sido traído a la Tierra por liberación exógena, tal vez con un flujo tan alto como $\sim 0.1 \text{ mol/km}^2/\text{año}$ o 0.18 mmol/m^2 en un solo impacto (Adande, Woolf y Ziurys, 2013). Se ha propuesto que esta molécula puede ser una fuente prebiótica en la producción de bases nitrogenadas (Saladino *et al.*, 2004). En la Fig. 56, se muestra la reacción propuesta para la producción de formamida.

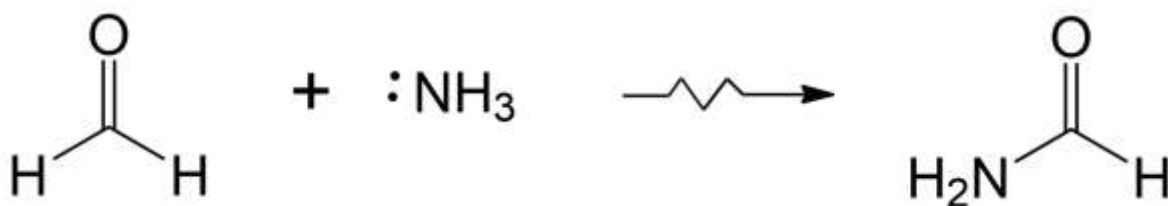


Fig. 56. Reacción propuesta para la producción de formamida.

Respecto a la estabilidad de la guanina (1×10^{-5} M) en la radiólisis de la mezcla que contiene ácido fórmico y metanol, se observa que los radicales producidos entre el metanol y el ácido fórmico, no interaccionan con las moléculas de guanina, que se encuentran en menor proporción, debido a los valores de sus constantes de velocidad, ya que mientras más grande sea el valor de la constante, más rápido se recombinan las especies que se encuentren en mayor concentración, siendo el caso de las especies producidas de la radiólisis del metanol y del ácido fórmico. Por lo tanto, la estabilidad de los radicales que se producen al interaccionar la radiación con la mezcla de reacción será dependiente de los valores de sus constantes de velocidad, lo que a su vez implica la concentración de cada una de las especies en la mezcla para finalmente obtener especies que son más estables bajo esas condiciones, por ejemplo: etilenglicol, glicolaldehído y el remanente de guanina.

9.7. Radiólisis de todos los componentes del símil cometario: hielos, materia orgánica y mineral

Con los resultados obtenidos de la radiólisis de la mezcla de todos los componentes presentes en el símil simplificado de núcleo cometario, se muestra la importancia de que estos cuerpos contengan montmorillonita de sodio.

Los resultados muestran que la montmorillonita de sodio no solo desempeña un papel protector para la guanina y el ácido aspártico frente a la radiación ionizante, ya que también cataliza reacciones, como se observó en el caso del sistema que contiene ácido aspártico, ya que promueve la producción de glicina y a su vez de alanina (Fig. 45). En la Fig. 57 se describe el posible mecanismo de reacción para la producción de glicina, mecanismo que da lugar a la Fig. 51 en donde se presenta el posible mecanismo de reacción de la alanina Fig. 58.

Como se ha mencionado, la glicina es el único aminoácido que se ha detectado en un núcleo cometario (Elsila, Glavin y Dworkin, 2009) y al tenerlo como producto de radiólisis en estos experimentos, nos permite proponer al ácido aspártico como una molécula que podría también estar presente en los núcleos cometarios posiblemente en muy bajas concentraciones.

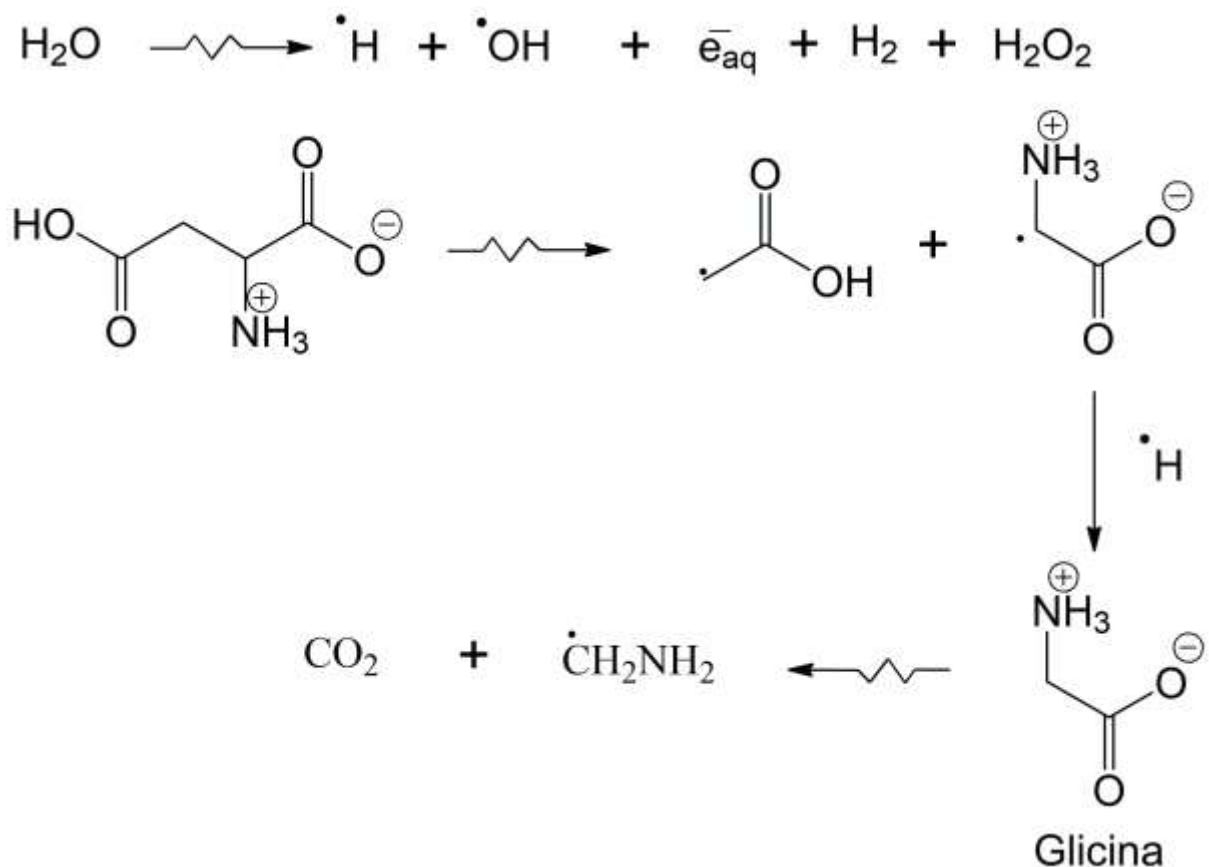


Fig. 57. Mecanismo de reacción para la producción de glicina.

La síntesis, oligomerización y estabilidad de las moléculas de glicina, en condiciones prebióticas, es un tema que ha sido ampliamente estudiado (Lahav, White y Chang, 1978; Goldman *et al.*, 2010; Shanker *et al.*, 2012; Cruz-Hernández *et al.*, 2014). En el experimento de Miller de 1953 se utilizó descargas eléctricas como fuente de energía para promover las reacciones obteniendo glicina, entre otros aminoácidos. También se ha obtenido en experimentos de radiólisis de mezclas de monocapas de hielos cometarios (HCN, CO, CO₂, NH₃, etc), utilizando diferentes tipos de energía (D Prialnik, Benkhoff y Podolak, 2018, Kobayashi *et al.*, 1998). La radiólisis de CO, N₂ y H₂O, con partículas de alta energía (componentes de los rayos cósmicos) también produce glicina, ácido aspártico y alanina, entre otros aminoácidos (Kobayashi *et al.*, 1995).

La alanina fue uno de los productos de reacción formados en el experimento de Miller en 1953, con mejor rendimiento de reacción que el ácido aspártico, que solo fue detectado a nivel de trazas (Miller, 1953). La alanina, un aminoácido no esencial, puede ser producto de la descarboxilación del ácido aspártico, reacción inducida por la radiación ionizante. En 1988, se propuso un mecanismo industrial para la producción de alanina, a partir de la irradiación de ácido aspártico (Senuma *et al.*, 1989), resaltando así la importancia de la radiación ionizante en el contexto de ambientes primitivos.

En la Fig. 58 se muestra el mecanismo de reacción propuesto en este estudio para la producción de alanina.

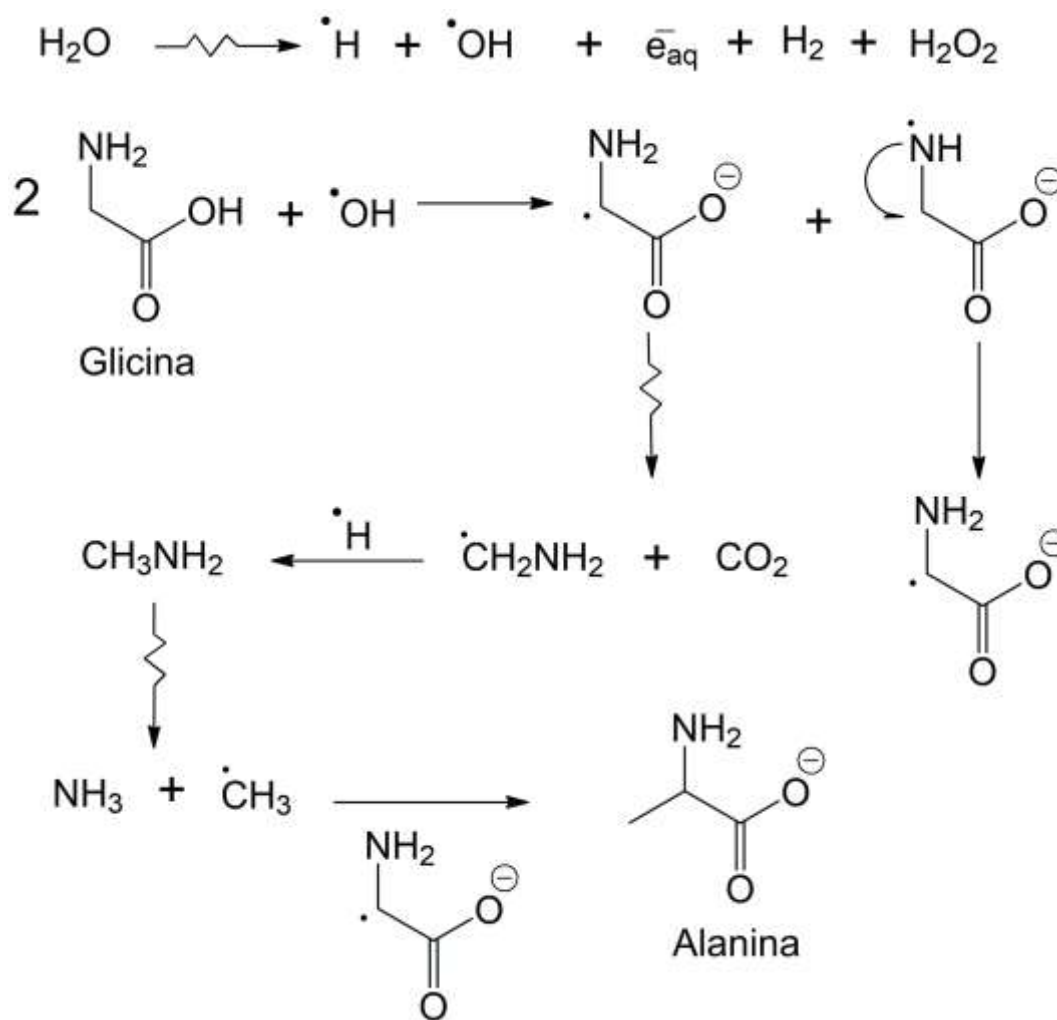


Fig. 58. Mecanismo de reacción para la producción de alanina.

Es por esto que los resultados presentados en este trabajo son importantes, ya que comprueban que el estudio de la radiólisis de los sistemas propuestos, usando radiación gamma, son semejantes a los experimentos de la radiólisis con partículas de alta energía. Esto es debido a que los rayos gamma del ^{60}Co tiene una LET (Transferencia Lineal de Energía) de 0.2 keV por micrómetro (Attix, 1986), semejante al de los rayos cósmicos en el intervalo de energía de GeV. Además, la radiación gamma al ser tan penetrante puede promover alteraciones, incluso en los núcleos de estos cuerpos. Esta es una ventaja ante los experimentos de radiólisis con partículas de alta energía. Adicionalmente, se debe resaltar que en este trabajo los experimentos de radiólisis se hicieron en bulto y no en monocapas, aprovechando así el poder penetrante de la radiación gamma y semejando de una manera muy simple los núcleos cometarios.

Respecto a la importancia de los minerales en estos experimentos, los resultados muestran que la materia orgánica de importancia biológica adsorbida en montmorillonita de sodio, evita su degradación ante una fuente de radiación ionizante. El mecanismo de protección aún no se describe y sigue siendo tema de estudio.

Destacando así que uno de los eventos más favorables de la materia adsorbida en superficies sólidas presente en cometas, pudo ser la protección ante campos energéticos que interactúan con estos cuerpos, evitando su degradación y aumentando su concentración. Posteriormente, en el periodo del bombardeo tardío en la Tierra primitiva, estos cuerpos pudieron actuar como acarreadores de materia de importancia biológica.

En el apéndice de esta tesis se presenta el artículo obtenido con los resultados mencionados. El artículo lleva por nombre “*Stability of Aspartic Acid at 77 K under Gamma Radiation in a Comet Cores Simulation: Implications for Chemical Evolution Studies*” y fue publicado en la revista Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications Vol-4, No-1, 2016 pp. 191–201; doi:10.15415/jnp.2016.41020

10. Conclusiones

El estudio de la síntesis y estabilidad de la materia orgánica frente a la radiación ionizante, en diferentes ambientes primitivos, es importante en el contexto de la evolución química. En este trabajo se simuló un núcleo cometario simple compuesto de: (A) hielos de metanol y ácido fórmico, en disolución acuosa, (B) guanina o ácido aspártico; y (C) montmorillonita de sodio. Los hielos y la arcilla empleados fueron seleccionados con base en su abundancia en cometas y en el caso de los compuestos orgánicos, aunque no se han detectado en estos cuerpos, son compuestos muy relevantes y posiblemente existentes en cometas.

El símil fue expuesto a radiación ionizante a diferentes temperaturas con el objetivo de estudiar el efecto de la radiación en la materia que determina la estabilidad de la materia orgánica empleada en este experimento y la síntesis de otras moléculas de importancia biológica. Se seleccionó la radiación ionizante por su alto poder de penetración, eficiencia en inducir cambios químicos y abundancia, lo cual fue importante en estos experimentos, debido a que se realizaron en bulto y no en monocapas, que es la forma más común de realizar este tipo de simulaciones. Sin embargo, la irradiación en bulto está más cercana a los procesos naturales a que están expuestos los cometas y otros cuerpos extraterrestres. La aplicación de las herramientas que brinda la química de radiaciones ayuda al estudio de la interacción de la radiación con estos cuerpos celestes.

La estabilidad de la guanina y el ácido aspártico frente a la radiación ionizante, mostrada en este trabajo, se debe a la mayor reactividad existente entre el metanol y el ácido fórmico en comparación con las disoluciones de la materia orgánica, lo cual se entiende si se analizan las concentraciones y las constantes de velocidad de las especies involucradas en las mezclas de reacción obtenidas en el símil cometario.

Se resalta la importancia de la montmorillonita de sodio presente en los núcleos cometarios, describiéndola como una pieza fundamental que

probablemente ayudó a conformar moléculas más complejas y su auto-organización.

Es importante la síntesis de compuestos de importancia biológica, obtenidos posteriormente a los procesos de la radiólisis, ya que algunos de ellos han sido detectados por los astrónomos en el medio interestelar pero otros no. Mediante la química de radiaciones fueron propuestos los mecanismos de reacción para la formación de los productos en la radiólisis de los componentes utilizados en el símil presentado.

Por lo tanto, si la materia orgánica del tipo que se propone en este trabajo está presente en ambientes extraterrestres, a bajas concentraciones, podría contribuir a la formación de otras moléculas con importancia biológica; y por ello, los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen a la propuesta de que los cometas pudieron participar como los vehículos potenciales de la introducción de materia orgánica a la Tierra, durante el bombardeo tardío.

11. Referencias

- A'Hearn, Michael F, Michael J S Belton, Alan Delamere, and William H Blume. 2005. “Deep Impact: A Large-Scale Active Experiment on a Cometary Nucleus.” *Space Science Reviews* 117 (1): 1–21. <https://doi.org/10.1007/s11214-005-3387-3>.
- Adande, Gilles R, Neville J Woolf, and Lucy M Ziurys. 2013. “Observations of Interstellar Formamide: Availability of a Prebiotic Precursor in the Galactic Habitable Zone.” *Astrobiology* 13 (5). United States: 439–53. <https://doi.org/10.1089/ast.2012.0912>.
- Alan Stern, S. 2003. “The Evolution of Comets in the Oort Cloud and Kuiper Belt.” *Nature* 424 (August). Macmillian Magazines Ltd.: 639. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01725>.
- Attix, Frank Herbert. 1986. *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527617135>.
- Bada, Jeffrey L, and Antonio Lazcano. 2003. “Prebiotic Soup--Revisiting the Miller Experiment.” *Science* 300 (5620): 745 LP-746. <http://science.sciencemag.org/content/300/5620/745.abstract>.
- Bailey, M E. 1996. “The Provenance and Evolution of Comets.” *Earth, Moon, and Planets* 72 (1): 57–68. <https://doi.org/10.1007/BF00117504>.
- Bernal, J D. 1949. “The Physical Basis of Life.” *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62 (9): 537. <http://stacks.iop.org/0370-1298/62/i=9/a=301>.
- Biver, Nicolas, Dominique Bockelée-Morvan, Raphaël Moreno, Jacques Crovisier, Pierre Colom, Dariusz C Lis, Aage Sandqvist, Jérémie Boissier, Didier Despois, and Stefanie N Milam. 2015. “Ethyl Alcohol and Sugar in Comet C/2014 Q2 (Lovejoy).” *Science Advances* 1 (9). <http://advances.sciencemag.org/content/1/9/e1500863.abstract>.
- Bockelée-Morvan, D, J Crovisier, Michael Mumma, and H A. Weaver. 2004. *The Composition of Cometary Volatiles. Comets II*.
- Box, H C. 1972. “Radiation Damage Mechanisms as Revealed Through Electron Spin Resonance Spectroscopy.” *Annual Review of Nuclear Science* 22 (1).

- Annual Reviews: 355–82.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ns.22.120172.002035>.
- Bujdák, Juraj, and Bernd M Rode. 1999. “Silica, Alumina and Clay Catalyzed Peptide Bond Formation: Enhanced Efficiency of Alumina Catalyst.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29 (5): 451–61.
<https://doi.org/10.1023/A:1006524703513>.
- Busemann, Henner, M O'D. Alexander, and Larry R Nittler. 2007. “Characterization of Insoluble Organic Matter in Primitive Meteorites by MicroRaman Spectroscopy.” *Meteoritics & Planetary Science* 42 (7–8). Blackwell Publishing Ltd: 1387–1416. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb00581.x>.
- Cai, Peng, Q Huang, X Zhang, and H Chen. 2006. *Cai P, Huang Q, Zhang X, Chen H.. Adsorption of DNA on Clay Minerals and Various Colloidal Particles from an Alfisol. Soil Biol Biochem* 38: 471-476. *Soil Biology and Biochemistry*. Vol. 38. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.05.019>.
- Cairns-Smith, A G, P Ingram, and G L Walker. 1972. “Formose Production by Minerals: Possible Relevance to the Origin of Life.” *Journal of Theoretical Biology* 35 (3). England: 601–4.
- Capaccioni, F, A Coradini, G Filacchione, S Erard, G Arnold, P Drossart, M C De Sanctis, et al. 2015. “The Organic-Rich Surface of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as Seen by VIRTIS/Rosetta.” *Science* 347 (6220). <http://science.sciencemag.org/content/347/6220/aaa0628.abstract>.
- Castillo-Rojas, Susana, Juan Carlos Landeros, Alicia Negrón-Mendoza, and Rafael Navarro-González. 1992. “Radiolysis of Aqueous Formaldehyde Relevant to Cometary Environments.” *Advances in Space Research* 12 (4): 57–62.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0273-1177\(92\)90154-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0273-1177(92)90154-P).
- Cesaroni, M. T., Beltrán, C., Codella, S., Viti, R., Neri, R. 2009. “First Detection of Glycolaldehyde Outside the Galactic Center.” *The Astrophysical Journal Letters* 690 (2): L93. <http://stacks.iop.org/1538-4357/690/i=2/a=L93>.
- Chapman, Clark R. 2004. “The Hazard of Near-Earth Asteroid Impacts on Earth.” *Earth and Planetary Science Letters* 222 (1): 1–15.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.03.004>.
- Churchwell, J M Hollis and E. 2001. “Functional Molecular Groups on Interstellar

- Grains.” *The Astrophysical Journal* 551 (2): 803. <http://stacks.iop.org/0004-637X/551/i=2/a=803>.
- Colín-García, M, A Negrón-Mendoza, and S Ramos-Bernal. 2009. “Organics Produced by Irradiation of Frozen and Liquid HCN Solutions: Implications for Chemical Evolution Studies.” *Astrobiology* 9 (3). Mary Ann Liebert, Inc., publishers: 279–88. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0117>.
- Colín-García, María, A Negrón-Mendoza, S Ramos-Bernal, and E Chacón. 2008. “Irradiation of Icy Cometary Analogs: Its Relevance in Reference to Chemical Evolution and the Origin of Life BT - From Fossils to Astrobiology: Records of Life on Earth and Search for Extraterrestrial Biosignatures.” In , edited by Joseph Seckbach and Maud Walsh, 425–42. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8837-7_21.
- Crick, F H C. 1970. “Central Dogma of Molecular Biology.” *Nature* 227 (5258): 561–63.
- Cruz-Castañeda, J, A Negrón-Mendoza, D Frías, M Colín-García, A Heredia, S Ramos-Bernal, and S Villafañe-Barajas. 2015. “Chemical Evolution Studies: The Radiolysis and Thermal Decomposition of Malonic Acid.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 304 (1): 219–25. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z>.
- Cruz-Hernández, Abigail E., María Colín-García, Alejandro Heredia-Barbero, Alicia Negrón-Mendoza, and Sergio Ramos-Bernal. 2014. “Heterogeneous Radiolysis of Urea. Implications in Astrobiology and Prebiotic Chemistry.” *Open Chemistry* 13 (1). <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0016>.
- d’Hendecourt, L, and P Ehrenfreund. 1997. “Spectroscopic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Astrophysical Implications.” *Advances in Space Research* 19 (7): 1023–32. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00349-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00349-9).
- Ding, Ping Z, Kunio Kawamura, and James P Ferris. 1996. “Oligomerization of Uridine Phosphorimidazolides on Montmorillonite: A Model for the Prebiotic Synthesis of Rna on Minerals.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 26 (2): 151–71. <https://doi.org/10.1007/BF01809853>.
- Dizdaroglu, M. 1985. “Formation of an 8-Hydroxyguanine Moiety in

- Deoxyribonucleic Acid on Gamma-Irradiation in Aqueous Solution.” *Biochemistry* 24 (16). United States: 4476–81.
- Draganić, I.G., M.P. Ryan, and Z.D. Draganić. 1987. “Radiation Dosimetry and Chemistry of a Cometary Nucleus.” *Advances in Space Research* 7 (5). Pergamon: 13–16. [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(87\)90350-4](https://doi.org/10.1016/0273-1177(87)90350-4).
- Draganic Z., and Draganic I. 1971. “The Radiation Chemistry of Water.” *Journal of Chemical Education* 49 (9). American Chemical Society: A494. <https://doi.org/10.1021/ed049pA494.2>.
- Dunbar, Carl Owen y Dodger J. 1957. *Principles of Stratigraphy*. Edited by John Wiley and Sons Inc. 1a ed. USA.
- Duncan, Anita L Cochran and Harold F Levison and Peter Tamblyn and S Alan Stern and Martin J. 1998. “The Calibration of the Hubble Space Telescope Kuiper Belt Object Search: Setting the Record Straight.” *The Astrophysical Journal Letters* 503 (1): L89. <http://stacks.iop.org/1538-4357/503/i=1/a=L89>.
- Ehrenfreund, P., and W.A. Schutte. 2000. “ISO Observations of Interstellar Ices: Implications for the Pristinity of Comets.” *Advances in Space Research* 25 (11). Pergamon: 2177–88. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)01151-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)01151-5).
- Ehrenfreund P and W Irvine and L Becker and J Blank and J R Brucato and L Colangeli and S Derenne and D Despois and A Dutrey and H Fraaije and A Lazcano and T Owen and F Robert. 2002. “Astrophysical and Astrochemical Insights into the Origin of Life.” *Reports on Progress in Physics* 65 (10): 1427. <http://stacks.iop.org/0034-4885/65/i=10/a=202>.
- Ehrenfreund, Pascale, and Jan Cami. 2010. “Cosmic Carbon Chemistry: From the Interstellar Medium to the Early Earth.” *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2 (12). Cold Spring Harbor Laboratory Press: a002097. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002097>.
- Ehrenfreund, Pascale, and Steven B. Charnley. 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). Annual Reviews 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA : 427–83. <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.38.1.427>.
- Elsila, Jamie E, Daniel P Glavin, and Jason P Dworkin. 2009. “Cometary Glycine

- Detected in Samples Returned by Stardust.” *Meteoritics & Planetary Science* 44 (9). Blackwell Publishing Ltd: 1323–30. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01224.x>.
- Ertem, Gözen, and James P Ferris. 2000. “Sequence- and Regio-Selectivity in the Montmorillonite-Catalyzed Synthesis of RNA.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 30 (5): 411–22. <https://doi.org/10.1023/A:1006767019897>.
- Feldman, Paul D., Michael F. A’Hearn, Jean-Loup Bertaux, Lori M. Feaga, Joel Wm. Parker, Eric Schindhelm, Andrew J. Steffl, et al. 2015. “Measurements of the Near-Nucleus Coma of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko with the Alice Far-Ultraviolet Spectrograph on Rosetta.” *Astronomy & Astrophysics* 583 (November). EDP Sciences: A8. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201525925>.
- Ferris, J P, P C Joshi, E H Edelson, and J G Lawless. 1978. “HCN: A Plausible Source of Purines, Pyrimidines and Amino Acids on the Primitive Earth.” *Journal of Molecular Evolution* 11 (4): 293–311. <https://doi.org/10.1007/BF01733839>.
- Garrison, W M, D C Morrison, J G Hamilton, A A Benson, and M Calvin. 1951. “Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions by Ionizing Radiation.” *Science* 114 (2964): 416 LP-418. <http://science.sciencemag.org/content/114/2964/416.abstract>.
- Goesmann, F., H. Rosenbauer, J. H. Bredehoft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, et al. 2015. “Organic Compounds on Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko Revealed by COSAC Mass Spectrometry.” *Science* 349 (6247): aab0689-aab0689. <https://doi.org/10.1126/science.aab0689>.
- Goldman, Nir, Evan J Reed, Laurence E Fried, I.-F. William Kuo, and Amitesh Maiti. 2010. “Synthesis of Glycine-Containing Complexes in Impacts of Comets on Early Earth.” *Nature Chemistry* 2 (September). Nature Publishing Group: 949. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.827>.
- Greenberg, J.Mayo, and Aigen Li. 1999. “Tracking the Organic Refractory Component from Interstellar Dust to Comets.” *Advances in Space Research* 24 (4): 497–504. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)00091-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)00091-5).

- Greenland, D J, R H Laby, and J P Quirk. 1962. “Adsorption of Glycine and Its Di-, Tri-, and Tetra-Peptides by Montmorillonite.” *Transactions of the Faraday Society* 58 (0). The Royal Society of Chemistry: 829–41. <https://doi.org/10.1039/TF9625800829>.
- Hashizume, Hideo. 2012. “Role of Clay Minerals in Chemical Evolution and the Origins of Life.” In , edited by Marta Valašková and Grażyna Simha B T - Clay Minerals in Nature - Their Characterization Martynkova Modification and Application, Ch. 10. Rijeka: InTech. <https://doi.org/10.5772/50172>.
- Hazen, Robert M, Timothy R Filley, and Glenn A Goodfriend. 2001. “Selective Adsorption of L- and D-Amino Acids on Calcite: Implications for Biochemical Homochirality.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98 (10): 5487 LP-5490. <http://www.pnas.org/content/98/10/5487.abstract>.
- Heredia, Alejandro. 2014. *Heterogeneous Radiolysis of Urea. Implications in Astrobiology and Prebiotic Chemistry*. *Open Chem*. Vol. 13. <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0016>.
- Hudson, R.L., and M.H. Moore. 2004. “Reactions of Nitriles in Ices Relevant to Titan, Comets, and the Interstellar Medium: Formation of Cyanate Ion, Ketenimines, and Isonitriles.” *Icarus* 172 (2). Academic Press: 466–78. <https://doi.org/10.1016/J.ICARUS.2004.06.011>.
- Hudson, R L, and M H Moore. 2001. “Radiation Chemical Alterations in Solar System Ices: An Overview.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 106 (E12): 33275–84. <https://doi.org/10.1029/2000JE001299>.
- Iglesias-Groth, S, A Manchado, R Rebolo, J I González Hernández, D A García-Hernández, and D L Lambert. 2010. “A Search for Interstellar Anthracene towards the Perseus Anomalous Microwave Emission Region.” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 407 (4): 2157–65. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17075.x>.
- Jewell, J M Hollis and F J Lovas and P R. 2000. “Interstellar Glycolaldehyde: The First Sugar.” *The Astrophysical Journal Letters* 540 (2): L107. <http://stacks.iop.org/1538-4357/540/i=2/a=L107>.

- Jones, A Russell. 1971. “The Radiolysis of Aliphatic Carboxylic Acids: The Decarboxylation of Normal Acids at 38#�” *Radiation Research* 47 (1). Radiation Research Society: 35–40. <https://doi.org/10.2307/3573286>.
- Kaluđerović, Lazar M., Zorica P. Tomić, Rada D. Đurović-Pejčev, Predrag J. Vulić, and Darko P. Ašanin. 2017. “Influence of the Organic Complex Concentration on Adsorption of Herbicide in Organic Modified Montmorillonite.” *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 52 (5). Taylor & Francis: 291–97. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1281636>.
- Kanavarioti, Anastassia, Pierre-Alain Monnard, and David W Deamer. 2001. “Eutectic Phases in Ice Facilitate Nonenzymatic Nucleic Acid Synthesis.” *Astrobiology* 1 (3). Mary Ann Liebert, Inc., publishers: 271–81. <https://doi.org/10.1089/15311070152757465>.
- Karp, Gerald. 2008. *Cell and Molecular Biology: Concepts and Experiments*. John Wiley.
- Kibanova, Daria, Mohamad Sleiman, Javiera Cervini-Silva, and Hugo Destailats. 2012. “Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Formaldehyde on a Clay-TiO₂ Composite.” *Journal of Hazardous Materials* 211–212 (April). Netherlands: 233–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.008>.
- Kissel, J, and F R Krueger. 1987. “The Organic Component in Dust from Comet Halley as Measured by the PUMA Mass Spectrometer on Board Vega 1.” *Nature* 326 (April). Nature Publishing Group: 755. <http://dx.doi.org/10.1038/326755a0>.
- Kminek, Gerhard, and Jeffrey L Bada. 2006. “The Effect of Ionizing Radiation on the Preservation of Amino Acids on Mars.” *Earth and Planetary Science Letters* 245 (1): 1–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.03.008>.
- Kobayashi, K, T Kasamatsu, T Kaneko, J Koike, T Oshima, T Saito, T Yamamoto, and H Yanagawa. 1995. “Formation of Amino Acid Precursors in Cometary Ice Environments by Cosmic Radiation.” *Advances in Space Research* 16 (2): 21–26. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0273-1177\(95\)00188-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0273-1177(95)00188-K).
- Kobayashi, Kensei, Takeo Kaneko, Takeshi Saito, and Tairo Oshima. 1998. “Amino Acid Formation in Gas Mixtures by High Energy Particle Irradiation.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28 (2): 155–65.

<https://doi.org/10.1023/A:1006561217063>.

- Kozak, M, and L Domka. 2004. “Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2): 441–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpics.2003.09.015>.
- Kvenvolden, K A. 1975. “Carbonaceous Meteorites: B. Nagy, 1975. Elsevier, Amsterdam, 747 Pp., Dfl. 210.00, US \$ 80.95.” *Earth-Science Reviews* 11 (3): 275–76. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-8252\(75\)90146-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-8252(75)90146-4).
- Lahav, N, D White, and S Chang. 1978. “Peptide Formation in the Prebiotic Era: Thermal Condensation of Glycine in Fluctuating Clay Environments.” *Science* 201 (4350): 67 LP-69. <http://science.sciencemag.org/content/201/4350/67.abstract>.
- Laszlo, Pierre, and Arthur Mathy. 1987. “Catalysis OfFriedel-Crafts Alkylation by a Montmorillonite Doped with Transition-Metal Cations.” *Helvetica Chimica Acta* 70 (3). Wiley-Blackwell: 577–86. <https://doi.org/10.1002/hlca.19870700310>.
- Leslie E., Orgel. 2004. “Prebiotic Chemistry and the Origin of the RNA World.” *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* 39 (2). Taylor & Francis: 99–123. <https://doi.org/10.1080/10409230490460765>.
- Lunine, Jonathan I, Steffi Engel, Bashar Rizk, and Mihaly Horanyi. 1991. “Sublimation and Reformation of Icy Grains in the Primitive Solar Nebula.” *Icarus* 94 (2): 333–44. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0019-1035\(91\)90232-l](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0019-1035(91)90232-l).
- M. Chick, Kenneth, and Patrick Cassen. 1997. *Thermal Processing of Interstellar Dust Grains in the Primitive Solar Environment. Astrophysical Journal - ASTROPHYS J*. Vol. 477. <https://doi.org/10.1086/303700>.
- Magee-Sauer, Karen, Michael J Mumma, Michael A DiSanti, and Neil Dello Russo. 2002. “Hydrogen Cyanide in Comet C/1996 B2 Hyakutake.” *Journal of Geophysical Research: Planets* 107 (E11): 6–10. <https://doi.org/10.1029/2002JE001863>.
- Martins, Zita, Oliver Botta, Marilyn L Fogel, Mark A Sephton, Daniel P Glavin, Jonathan S Watson, Jason P Dworkin, Alan W Schwartz, and Pascale Ehrenfreund. 2008. “Extraterrestrial Nucleobases in the Murchison Meteorite.” *Earth and Planetary Science Letters* 270 (1): 130–36.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.026>.

- Mate, Belen, Yamilet Rodriguez-Lazcano, Oscar Galvez, Isabel Tanarro, and Rafael Escribano. 2011. “An Infrared Study of Solid Glycine in Environments of Astrophysical Relevance.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (26). The Royal Society of Chemistry: 12268–76. <https://doi.org/10.1039/C1CP20899C>.
- Mclaughlin, William L., and Marc F. Desrosiers. 1995. “Dosimetry Systems for Radiation Processing.” *Radiation Physics and Chemistry* 46 (4–6). Pergamon: 1163–74. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(95\)00349-3](https://doi.org/10.1016/0969-806X(95)00349-3).
- McMurry, John. 2012. *Química Orgánica*. Cengage Learning. https://books.google.com.mx/books/about/Quimica_Orgánica.html?id=okQZdnD_MvQC&redir_esc=y.
- Médout-Marère, V, H Belarbi, A Haouzi, J C Giuntini, J M Douillard, J V Zanchetta, and J Vanderschueren. 2000. “Analysis of Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) Measured on Exchanged Clays.” *Journal of Colloid and Interface Science* 223 (1): 61–73. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6624>.
- Meléndez-López, A. L., S. Ramos-Bernal, and M. L. Ramírez-Vázquez. 2014. “Stability of Guanine Adsorbed in a Clay Mineral under Gamma Irradiation at Temperatures (77 and 298 K): Implications for Chemical Evolution Studies.” In . <https://doi.org/10.1063/1.4890710>.
- Miller, S. L., J. W. Schopf, and A. Lazcano. 1997. “Oparin’s ‘‘Origin of Life’’: Sixty Years Later.” *Journal of Molecular Evolution* 44 (4). Springer-Verlag: 351–53. <https://doi.org/10.1007/PL00006153>.
- Miller, S L. 1953. “A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions.” *Science (New York, N.Y.)* 117 (3046). United States: 528–29.
- Modica, P, P de Marcellus, D Baklouti, R Brunetto, M Noun, S Della Negra, and L Le Sergeant d’Hendecourt. 2012. “Organic Residues from Ultraviolet Irradiation of Interstellar Ice Analogs.” *European Astronomical Society Publications Series* 58. EDP Sciences: 343–47. <https://doi.org/DOI:10.1051/eas/1258056>.
- Mosqueira, F G, G Albarrán, and A Negrón-Mendoza. 1996. “A Review of

- Conditions Affecting the Radiolysis Due To 40K on Nucleic Acid Bases and Their Derivatives Adsorbed on Clay Minerals: Implications in Prebiotic Chemistry.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 26 (1): 75–94. <https://doi.org/10.1007/BF01808161>.
- Mosqueira, Fernando G, Alicia and Negrón-Mendoza, and Sergio Ramos-Bernal. 2015. “An Interpretation of the Oligomerization of Amino Acids under Prebiotic Conditions.” *Boletín de La Sociedad Geológica de México* 67 (3). Sociedad Geológica Mexicana & Instituto de Geología UNAM: 421–32. <http://www.jstor.org/stable/24921500>.
- Muñoz Caro, G M, U J Meierhenrich, W A Schutte, B Barbier, A Arcones Segovia, H Rosenbauer, W H.-P. Thiemann, A Brack, and J M Greenberg. 2002. “Amino Acids from Ultraviolet Irradiation of Interstellar Ice Analogues.” *Nature* 416 (March). Nature Publishing Group: 403. <http://dx.doi.org/10.1038/416403a>.
- Negrón-Mendoza, A. 1995. “Alfonso L. Herrera: A Mexican Pioneer in the Study of Chemical Evolution.” *Journal of Biological Physics* 20 (1): 11–15. <https://doi.org/10.1007/BF00700417>.
- Negrón-Mendoza, A, and S Ramos-Bernal. 1998. “Radiolysis of Carboxylic Acids Adsorbed in Clay Minerals.” *Radiation Physics and Chemistry* 52 (1): 395–99. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00059-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00059-0).
- Negrón, Alicia, Sergio Ramos, Alexander L Blumenfeld, Graciela Pacheco, and Jose J Fripiat. 2002. “ON THE STRUCTURAL STABILITY OF MONTMORILLONITE SUBMITTED TO HEAVY γ -IRRADIATION.” *Clays and Clay Minerals* 50 (1): 35–37. <http://dx.doi.org/>.
- Nelson, David L., Albert L. Lehninger, and Michael M. Cox. 2006. *Lehninger Principios de Bioquímica*. Eds. Omega. <https://latam.casadellibro.com/libro-principios-de-bioquimica-4-ed-lehninger/9788428214100/1053939>.
- Nguyen, Huyen Thi, and Minh Tho Nguyen. 2014. “Effects of Water Molecules on Rearrangements of Formamide on the Kaolinite Basal (001) Surface.” *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (34). American Chemical Society: 7017–23. <https://doi.org/10.1021/jp5053216>.
- O’Donnell, James H., and D. F. Sangster. 1970. *Principles of Radiation Chemistry*.

Edward Arnold.

- Olphen, H Van. 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clays Technologists, Geologists, and Soil Scientist*. Edited by Wiley. 2d. ed. New York, USA.
- Oparin, A I. 1976. “Evolution of the Concepts of the Origin of Life, 1924–1974.” *Origins of Life* 7 (1): 3–8. <https://doi.org/10.1007/BF01218509>.
- Orgel, L E. 1968. “Evolution of the Genetic Apparatus.” *Journal of Molecular Biology* 38 (3): 381–93. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2836\(68\)90393-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2836(68)90393-8).
- Orgel, Leslie E. 1986. “RNA Catalysis and the Origins of Life.” *Journal of Theoretical Biology* 123 (2): 127–49. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-5193\(86\)80149-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-5193(86)80149-7).
- ORÓ, J. 1961. “Comets and the Formation of Biochemical Compounds on the Primitive Earth.” *Nature* 190 (April). Nature Publishing Group: 389. <http://dx.doi.org/10.1038/190389a0>.
- Parker, H A Weaver and S A Stern and J Wm. 2003. “Hubble Space Telescope STIS Observations of Comet 19P/Borrelly during the Deep Space 1 Encounter.” *The Astronomical Journal* 126 (1): 444. <http://stacks.iop.org/1538-3881/126/i=1/a=444>.
- Patten, Frank, and Walter Gordy. 1961. “Temperature Effects on the Formation of Free Radicals in the Amino Acids.” *Radiation Research* 14 (5). The Radiation Research Society: 573–89. <https://doi.org/10.2307/3570899>.
- Pedreira-Segade, Ulysse, Laurent J Michot, and Isabelle Daniel. 2018. “Effects of Salinity on the Adsorption of Nucleotides onto Phyllosilicates.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (3). The Royal Society of Chemistry: 1938–52. <https://doi.org/10.1039/C7CP07004G>.
- PIERAZZO, E, and C F CHYBA. 1999. “Amino Acid Survival in Large Cometary Impacts.” *Meteoritics & Planetary Science* 34 (6). Blackwell Publishing Ltd: 909–18. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1999.tb01409.x>.
- PONNAMPERUMA, CYRIL. 1964. “Chemical Evolution and the Origin of Life.” *Nature* 201 (January). Nature Publishing Group: 337. <http://dx.doi.org/10.1038/201337a0>.

- Porter, Timothy L, Michael P Eastman, Edlin Bain, and Shanadeen Begay. 2001. “Analysis of Peptides Synthesized in the Presence of SAz-1 Montmorillonite and Cu²⁺ Exchanged Hectorite.” *Biophysical Chemistry* 91 (2): 115–24. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-4622\(01\)00159-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-4622(01)00159-4).
- Prialnik, D, Johannes Benkhoff, and Morris Podolak. 2018. *Modeling the Structure and Activity of Comet Nuclei*.
- Prialnik, Dina, and Eric D Rosenberg. 2009. “Can Ice Survive in Main-Belt Comets? Long-Term Evolution Models of Comet 133P/Elst-Pizarro.” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* 399 (1). Blackwell Publishing Ltd: L79–83. <https://doi.org/10.1111/j.1745-3933.2009.00727.x>.
- Rao, M, D G Odom, and J Oró. 1980. “Clays in Prebiological Chemistry.” *Journal of Molecular Evolution* 15 (4): 317–31. <https://doi.org/10.1007/BF01733138>.
- Remijan, J M Hollis and P R Jewell and F J Lovas and A. 2004. “Green Bank Telescope Observations of Interstellar Glycolaldehyde: Low-Temperature Sugar.” *The Astrophysical Journal Letters* 613 (1): L45. <http://stacks.iop.org/1538-4357/613/i=1/a=L45>.
- Sagdeev, R Z, P E Elyasberg, and V I Moroz. 1988. “Is the Nucleus of Comet Halley a Low Density Body?” *Nature* 331 (January). Nature Publishing Group: 240. <http://dx.doi.org/10.1038/331240a0>.
- Saladino, Raffaele, Claudia Crestini, Umberto Ciambecchini, Fabiana Ciciriello, Giovanna Costanzo, and Ernesto Di Mauro. 2004. “Synthesis and Degradation of Nucleobases and Nucleic Acids by Formamide in the Presence of Montmorillonites.” *Chembiochem: A European Journal of Chemical Biology* 5 (11). Germany: 1558–66. <https://doi.org/10.1002/cbic.200400119>.
- Sanchez, R A, J P Ferris, and L E Orgel. 1968. “Studies in Prebiotic Synthesis. IV. Conversion of 4-Aminoimidazole-5-Carbonitrile Derivatives to Purines.” *Journal of Molecular Biology* 38 (1). England: 121–28.
- Sandford, Scott A, Jerome Aleon, Conel M O’d Alexander, Tohru Araki, Sasa Bajt, Giuseppe A Baratta, Janet Borg, et al. 2006. “Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft.” *Science (New York, N.Y.)* 314 (5806). United States: 1720–24. <https://doi.org/10.1126/science.1135841>.
- Schlesinger, Gordon, and Stanley L. Miller. 1983. “Prebiotic Synthesis in

- Atmospheres Containing CH₄, CO, and CO₂.” *Journal of Molecular Evolution* 19 (5). Springer-Verlag: 383–90. <https://doi.org/10.1007/BF02101643>.
- Senuma, Masaru, Osamu Otsuki, Nobuyuki Sakata, Masakatsu Furui, and Tetsuya Tosa. 1989. “Industrial Production of D-Aspartic Acid and L-Alanine from DL-Aspartic Acid Using a Pressurized Column Reactor Containing Immobilized *Pseudomonas Dacunhae* Cells.” *Journal of Fermentation and Bioengineering* 67 (4): 233–37. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0922-338X\(89\)90224-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0922-338X(89)90224-9).
- Shanker, Uma, Brij Bhushan, G Bhattacharjee, and Kamaluddin. 2012. “Oligomerization of Glycine and Alanine Catalyzed by Iron Oxides: Implications for Prebiotic Chemistry.” *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 42 (1): 31–45. <https://doi.org/10.1007/s11084-012-9266-5>.
- Shapiro, R. 1988. “Prebiotic Ribose Synthesis: A Critical Analysis.” *Origins of Life and Evolution of the Biosphere: The Journal of the International Society for the Study of the Origin of Life* 18 (1–2). Netherlands: 71–85.
- Sun, Xuefei, Dan Li, and Milton L Lee. 2009. “Poly(Ethylene Glycol)-Functionalized Polymeric Microchips for Capillary Electrophoresis.” *Analytical Chemistry* 81 (15). American Chemical Society: 6278–84. <https://doi.org/10.1021/ac9001832>.
- Sunshine, Jessica M, Olivier Groussin, Peter H Schultz, Michael F A’Hearn, Lori M Feaga, Tony L Farnham, and Kenneth P Klaasen. 2007. “The Distribution of Water Ice in the Interior of Comet Tempel 1.” *Icarus* 190 (2): 284–94. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.04.024>.
- Thomas, Paul J. 2006. *Comets and the Origin and Evolution of Life*. Springer-Verlag.
- Vuitton, V., R. V. Yelle, and V. G. Anicich (Retired). 2006. “The Nitrogen Chemistry of Titan’s Upper Atmosphere Revealed.” *The Astrophysical Journal* 647 (2). IOP Publishing: L175–78. <https://doi.org/10.1086/507467>.
- W. Brindley, G, G E. Lailach, and T D. Thompson. 1968. *Absorption of Pyrimidines, Purines, and Nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-Montmorillonite (Clay-Organic Studies XII)*. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 16. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1968.0160405>.
- Wachter, Joachim. 1990. “The Elements. Von J. Emsley. Clarendon Press, Oxford

1989. 256 S., Paperback £ 9.95. – ISBN 0-19-855237-8.” *Angewandte Chemie* 102 (1). WILEY-VCH Verlag GmbH: 115. <https://doi.org/10.1002/ange.19901020140>.
- Wachtershauser, G. 1988. “No Title.” *Microbiol Rev* 52 (null): 452.
- Wallis, M.K. 1980. “Radiogenic Melting of Primordial Comets Interiors.” *Nature* 284 (5755): 431–33.
- Weidenschilling, S.J. 1997. “The Origin of Comets in the Solar Nebula: A Unified Model.” *Icarus* 127 (2). Academic Press: 290–306. <https://doi.org/10.1006/ICAR.1997.5712>.
- Williams J, John. 1871. *Observations of Comets, from B. C. 611 to A. D.*
- Yamamoto, S, and R A Back. 1985. “The Photolysis and Thermal Decomposition of Pyruvic Acid in the Gas Phase.” *Canadian Journal of Chemistry* 63 (2). NRC Research Press: 549–54. <https://doi.org/10.1139/v85-089>.
- Ziurys, D T Halfen and V V Ilyushin and L M. 2015. “Interstellar Detection of Methyl Isocyanate CH₃NCO in Sgr B2(N): A Link from Molecular Clouds to Comets.” *The Astrophysical Journal Letters* 812 (1): L5. <http://stacks.iop.org/2041-8205/812/i=1/a=L5>.

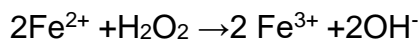
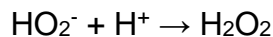
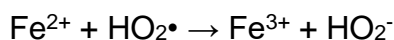
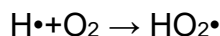
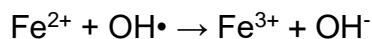
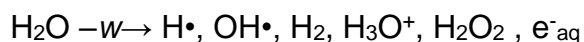
12. Apéndice

12.1. Dosímetro de Fricke modificado

En química de radiaciones hacer uso de la radiación ionizante es fundamental, independientemente al uso que se le da a los productos de la interacción radiación-materia. Por lo que se necesita saber cuál es la dosis absorbida en cada sistema de estudio.

Para conocer la dosis absorbida de los sistemas en estudio de esta tesis se utilizó un dosímetro de Fricke modificado, el cual es un dosímetro químico en el que se evalúa la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en un medio acuoso ácido y presencia de oxígeno.

El mecanismo de la reacción de la oxidación del Fe^{3+} es el siguiente:



Para cumplir los objetivos de esta tesis fue necesario además de irradiar a temperatura ambiente, irradiar algunos sistemas a 195 y 77 K por lo que se usó un Dewar para lograr así mantener la temperatura del sistema, por lo tanto, también que se hizo dosimetría en esas condiciones experimentales (haciendo uso de hielo seco y nitrógeno líquido contenido en el Dewar). La dosimetría a estas condiciones experimentales se realizó en la posición 9 del irradiador y se etiquetan los resultados como Dewar-hielo seco y Dewar-nitrógeno líquido.

Por lo tanto, se prepararon disoluciones con la siguiente composición: 1 mmol de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 10 mmol de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 5 mmol de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Se colocaron 10 mL de disolución del Fricke Modificado en 9 tubos perfectamente limpios, se irradiaron en diferentes posiciones del irradiador (fueron

30 posiciones en las que se hizo dosimetría), los tiempos de irradiación fueron 15, 25 y 45 minutos, posteriormente se midió mediante espectroscopía UV a 304 nm (oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺), en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan UV-Visible, con celdas de cuarzo de la misma marca de 1 cm de longitud, y los datos que arrojó tal estudio se sustituyeron en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{N(DO)}{\epsilon l \rho f G(Fe^{3+})} \text{ ----- Dosis}$$

En donde:

D= dosis.

G (Fe³⁺) = 15,5 moléculas/100 eV ó 1,607x10⁻⁶ mol/J para ⁶⁰Co.

N=número de Avogadro (6.023x10²³ moléculas/mol).

DO= densidad óptica.

ε=coeficiente de extinción molar (2197M⁻¹cm⁻¹ a 25°C).

⁵ρ=densidad de la disolución (1.024 g/mol).

f=factor de conversión de rad a eV/ml (6.245x10¹³ eV /g rad).

Dado que todas son constantes y mediante la conversión de rad a Gy se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\text{Dosis: } 6,4973 \text{ Gy} \times \text{DO}$$

Si es necesario hacer una corrección por temperatura de análisis de espectroscopía UV, la ecuación se modifica de la siguiente forma:

$$\text{Dosis: } D/[1+0,007(T-25)]$$

En donde T es la temperatura a la que se lleva a cabo las lecturas en grados Celsius.

Los resultados experimentales de la densidad óptica medida para cada tiempo en las diferentes posiciones del irradiador se sustituyeron en la ecuación mostrada anteriormente (Dosis) obteniendo los valores que se muestran en la Tabla 10, mencionando que solo se colocaron algunos de los resultados obtenidos para poder mostrarse sin causar confusión al representarlos en el gráfico. Para obtener la razón de dosis en cada posición se tomó el valor de las pendientes del gráfico de las dosis calculadas (Gy) contra el tiempo de irradiación (Fig. 58).

Tabla 10. Dosis absorbida en cada posición a diferentes tiempos.

tiempo (min)	Posición 1	Posición 3	Posición 6	Posición 8	Posición 9	Posición 11	Posición 15
15	0.887	1.14	3.144	3.469	3.455	3.457	1.203
25	1.441	1.938	5.032	5.656	5.576	5.642	2.112
45	2.599	3.448	8.573	9.455	9.316	9.38	3.533

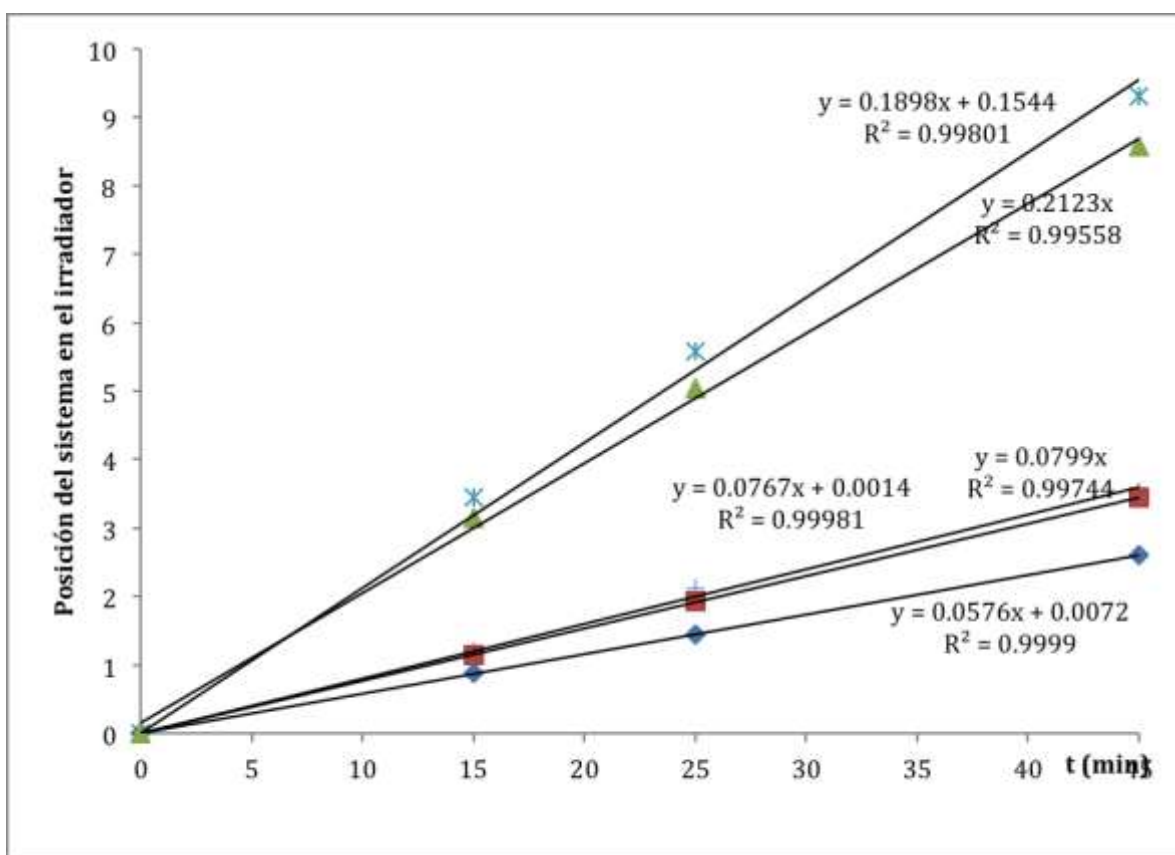


Fig. 59. Razón de dosis calculada para cada posición del irradiador tomando el valor de la pendiente de la recta resultante al hacer el gráfico de los valores de dosis en cada posición contra el tiempo de irradiación, 15, 25 y 45 min. En todos los casos se obtuvo un valor de R² mayor a 0,9.

Las ecuaciones de las rectas se muestran en la Tabla 11, en donde la razón de dosis dada en Gy por minuto.

Tabla 11. Ecuación de las rectas mostradas en la Fig. 58

Posición en el irradiador	Ecuación	Razón de dosis (Gy/min)
1	$y=0,0578x$	57
3	$y=0,0768x$	76
6	$y=0,1943x$	194
8	$y=0,2153x$	215
9	$y=0,2123x$	212
9-Dewar-hielo seco (195 K)	$y=0,0010x$	10.8
9-Dewar-nitrógeno líquido (77 K)	$y=0,0005x$	5.5
11	$y=0,2139x$	213
15	$y=0,0799x$	79

13. Índice de tablas

Tabla 1. Se muestra las misiones espaciales llevadas a cabo con el objetivo de estudiar a los cometas.....	19
Tabla 2. Resultados arrojados por la misión Rosetta, en la cual se presenta las moléculas orgánicas detectadas por COSAC (ESA/Philae/COSAC/Science) .	21
Tabla 3. Se muestran algunos experimentos de adsorción de materia orgánica en minerales	32
Tabla 4. Reflexiones significativas de difracción de rayos X.....	55
Tabla 5. Se muestra el valor de las reflexiones en el ángulo $2\theta \approx 7$ para los experimentos llevados a cabo a diferente pH.....	56
Tabla 6. Radiólisis a 77 K de materia orgánica en disolución acuosa y en edo. sólido.....	73
Tabla 7. Radiólisis a 77 K de materia orgánica en presencia del mineral...	73
Tabla 8. Radiólisis a diferentes dosis de los hielos (Metanol-ácido fórmico).	73
Tabla 9. Radiólisis a 77 K y 70 kGy de mezcla entre hielos-materia orgánica-mineral.....	73
Tabla 10. Dosis absorbida en cada posición a diferentes tiempos.	112
Tabla 11. Ecuación de las rectas mostradas en la Fig. 58.....	113

14. Índice de figuras

Fig. 1. El experimento de Miller es uno de los más conocidos, debido a la producción de aminoácidos, explicados por la reacción de Streker.	15
Fig. 2. El mexicano Alfonso L. Herrera fue uno de los primeros personajes en realizar estudios científicos sobre el origen de la vida.	16
Fig. 3. Abundancias relativas (en comparación con el agua) de algunos compuestos orgánicos en un núcleo cometario.	18
Fig. 4. Cometa Halley, en él se puede ver la coma (sublimación de volátiles).	20
Fig. 5. Ácido aspártico (C₄H₇NO₄).	23
Fig. 6. Tres etapas del metabolismo.	23
Fig. 7. Bases nitrogenadas, Adenina (A), Timina (T), Guanina (G) y Citosina (C).	25
Fig. 8. Nucleótidos y una cadena nucleotídica de DNA.	25
Fig. 9. Obtención de guanina, producto de reacción abiótica (Oró, 1961)..	28
Fig. 10. Estructura de la montmorillonita.	33
Fig. 11. Tratamiento experimental de los componentes puros del símil de núcleo cometario.	42
Fig. 12. Tratamiento experimental de los componentes puros del símil de núcleo cometario.	43
Fig. 13. Cromatograma resultado de un análisis HPLC-MS de una disolución de ácido aspártico (1x10 ⁻⁵ M)	45
Fig. 14 Radiólisis del ácido aspártico a 295 y 77 K.	45
Fig. 15. Ácido succínico y remanente de ácido aspártico después de la radiólisis a 77 K y 70 kGy.	46
Fig. 16. Se observa la estabilidad del ácido aspártico en estado sólido irradiado a diferente temperatura.	47
Fig. 17. Los espectros mostrados en esta figura corresponden al ácido aspártico irradiado en estado sólido a 4 kGy a 77 K, las muestras inmediatamente fueron analizadas por EPR, variando la temperatura del análisis desde 115 K a 295 K.	48

Fig. 18. Simulación teórica, ES-IPRITS/TE de JEOL para determinar las constantes de acoplamiento de las especies producidas por la radiólisis de ácidos aspártico en estado sólido.....	49
Fig. 19. Decaimiento de los radicales, en función del tiempo posterior a la irradiación de una muestra de ácido aspártico en estado sólido a 70 kGy y 77 K.	50
Fig. 20. Análisis de ESI+/MS en donde se muestra el dímero del ácido aspártico (265 g/mol) obtenido después de irradiarlo en estado sólido, se muestra también el ácido aspártico.....	51
Fig. 21. Curva de absorción de guanina en el intervalo de UV (200 a 400 nm).....	52
Fig. 22. Coeficiente de absorción molar (ϵ) de la guanina.	52
Fig. 23. Radiólisis de guanina en disolución acuosa a 295 y 77 K.	53
Fig. 24. En estado sólido se observa la dimerización de la guanina.....	54
Fig. 25. Especies predominantes del ácido aspártico según su valor de pka.	55
Fig. 26. Análisis de difracción de rayos X de la montmorillonita de sodio. La flecha muestra una diferencia significativa entre los experimentos a pH 2 y pH 4.	56
Fig. 27. Radiólisis del sistema montmorillonita-ácido aspártico (A-M) a 295 y 77 K.....	57
Fig. 28. Ácido aspártico irradiado a 295 y 77 K en presencia (A-M) y ausencia de la montmorillonita de sodio.	57
Fig. 29. Fracciones de las especies de guanina en función del pH.	58
Fig. 30. Radiólisis del sistema guanina-montmorillonita de sodio irradiado a diferente temperatura.	59
Fig. 31. Radiólisis de guanina en presencia de montmorillonita (G-M) y ausencia de arcilla irradiada a 295 y 77 K.....	60
Fig. 32. Difractograma en el que se observa que la guanina se adsorbe al cana interlaminar.....	60
Fig. 33. Espectro de infrarrojo de la adsorción de guanina en montmorillonita de sodio.	61
Fig. 34. Radiólisis de metanol (0.4 M) irradiado a 295 y 77 K.....	62

Fig. 35. Cromatograma de una muestra de metanol irradiada a 70 kGy, se muestra la formación de etilenglicol, cuya presencia se confirmó por GC-MS.....	63
Fig. 36. Espectro de infrarrojo de una muestra de metanol irradiada a 50 kGy, la cual se continuó irradiando hasta producir etilenglicol. Si se continúa con la radiólisis, hasta los 250 kGy, se produce polietilenglicol.	64
Fig. 37. Radiólisis de etilenglicol a 295 K.....	65
Fig. 38. Radiólisis del ácido fórmico a 77 K.	66
Fig. 39. CG-MS de una muestra de ácido fórmico irradiada, el producto de reacción identificado es dióxido de carbono (44 g/mol) y el remanente de ácido fórmico (45 g/mol).	66
Fig. 40. Radiólisis de una mezcla (1:1) de metanol-ácido fórmico irradiado a 77 K.....	67
Fig. 41. Análisis de ESI+/MS de la radiólisis de la mezcla de metanol y ácido fórmico a 77 K, se observan los remanentes de la mezcla y los productos: glicolaldehído y etilenglicol.	68
Fig. 42. Análisis de CG-MS de la radiólisis de una muestra de metanol y ácido fórmico, las masas identificadas son glicolaldehído (60 g/mol), etilenglicol (62 g/mol) y los remanentes de metanol (32 g/mol) y ácido fórmico (45 g/mol). ...	68
Fig. 43. Además de los productos de la radiólisis de la mezcla de los hielos y el remanente del ácido aspártico, se detectó formamida (B).....	69
Fig. 44. Remanente de guanina en la radiólisis de la mezcla ácido fórmico:metanol:guanina.	70
Fig. 45. Análisis de HPLC-MS después de la radiólisis de una mezcla (1:1:1:1) de metanol-ácido fórmico-ácido aspártico-montmorillonita de sodio.....	71
Fig. 46. Área correspondiente a una disolución de ácido aspártico antes (A) y después (B) de los experimento de desorción. Experimento llevado a cabo después de irradiar la mezcla de ácido fórmico-metanol-ácido aspártico-montmorillonita de sodio.	72
Fig. 47. Especies que se forman por la interacción de las especies que se producen de la radiólisis del agua y el ácido aspártico.	76
Fig. 48. Mecanismo de reacción de la radiólisis del ácido aspártico en medio acuoso.....	77

Fig. 49. Mecanismo de la producción de la 8-hidroxi guanina.	78
Fig. 50. Porcentaje de ácido aspártico remanente después de llevar a cabo la radiólisis en estado sólido y en disolución acuosa a una dosis de 200 kGy.	80
Fig. 51. Reacción de descarboxilación del ácido aspártico cuando se irradia en estado sólido.	81
Fig. 52. Reacción de desaminación del ácido aspártico cuando se irradia en estado sólido.	82
Fig. 53. Mecanismo de reacción de etilenglicol, producto de la radiólisis del metanol en disolución acuosa.	85
Fig. 54. Mecanismo de reacción de la descomposición del ácido fórmico, produciendo CO ₂ y H ₂	86
Fig. 55. Mecanismo de reacción propuesto para la producción de etilenglicol y glicolaldehído a partir de metanol.	88
Fig. 56. Reacción propuesta para la producción de formamida.	89
Fig. 57. Mecanismo de reacción para la producción de glicina.	91
Fig. 58. Mecanismo de reacción para la producción de alanina.	92
Fig. 59. Razón de dosis calculada para cada posición del irradiador tomando el valor de la pendiente de la recta resultante al hacer el gráfico de los valores de dosis en cada posición contra el tiempo de irradiación, 15, 25 y 45 min. En todos los casos se obtuvo un valor de R ² mayor a 0, 9.	112

15. Artículos publicados



Gamma Dosimetry Using Some Dyes in Organic Solvents Solutions at 295 and 77 K

A L Melendez-Lopez^{1,3}, A Paredes-Arriaga¹, J Cruz-Castaneda^{1,3}, A Negron-Mendoza^{1*}, S Ramos-Bernal¹, M Colin-Garcia² and A Heredia¹

¹*Institute of Nuclear Sciences, National Autonomous University of Mexico (UNAM), PO Box 70-543, 04510 Mexico City, Mexico*

²*Institute of Geology, National Autonomous University of Mexico (UNAM)*

³*Master's and PhD Program in Chemical Sciences, National Autonomous University of Mexico (UNAM), PO Box 70-543, 04510 Mexico City, Mexico*

*Email: negron@nucleares.unam.mx

ARTICLE INFORMATION

Received: June 15, 2018

Revised: July 03, 2018

Accepted: July 20, 2018

Published online: August 6, 2018

Keywords:

dyes, linearity dose -response, chemical dosimeter, low temperatures

DOI: [10.15415/jnp.2018.61015](https://doi.org/10.15415/jnp.2018.61015)

ABSTRACT

The aim of this work is to study the behavior under irradiation of different dyes (green malachite, methyl orange, red cresol, and bromothymol blue) in organic solvents (acetone and methanol) at different gamma doses and different temperatures to propose them as possible dosimeters for low-temperature applications. For this purpose, organic dissolutions were irradiated with gamma rays in the kiloGray (kGy) range at 77 and 295 K, and the color bleaching of the solutions was followed spectrophotometrically (UV-Vis range). The response curves at different temperatures show the linear range interval from 10 to 40 kGy with correlation coefficients of 0.999 and 0.998 for some systems. This is the main reason to continue carrying out studies that allow the proposal of these systems as chemical dosimeters.

1. Introduction

Quantitative study in radiation chemistry requires knowledge of the amount of energy absorbed from the ionizing radiation. Determination of this absorbed energy is carried out by using a dosimeter [1]. Dosimeters can be divided into primary (physical) dosimeters, which directly assess the absorbed dose by measuring a physical change, and secondary (chemical) dosimeters, which are the most used and in which a chemical change is related to the received dose [2]. Some commercial applications require a reliable, low-temperature dosimeter for use under the conditions of the irradiation process; for example, (1) for food preservation, such as the irradiation of sea products [3]; (2) radiation processing at low temperature for increasing the efficiency of polymerization reactions for nanoparticles and polymers synthesis [4]; (3) radiation chemical experiments connected to chemical evolution in early systems [5]. Organic dyes that are usually colored compounds on aqueous aerated acidic or alkaline samples have been investigated and used as potential chemical dosimeters [6-8]. Results of some experimental works have proposed using solutions of certain dyes in organic solvents as dosimetry systems that may be measured using spectrophotometer techniques [9-11]. However, the behavior of these systems at low temperatures has not been studied to be able to propose them as dosimetric systems

that work at low temperatures. The aim of the present work is to investigate the response of the change in the absorbance versus absorbed gamma dose in the kiloGray range of 295 and 77 K for some dyes in organic solvents to propose them as chemical dosimeters for low-temperature processes.

2. Materials and methods

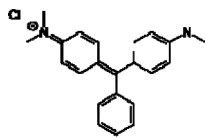
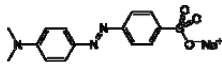
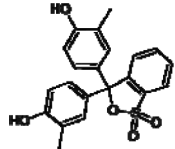
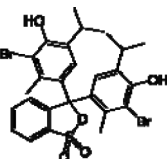
2.1 Dyes and Organic Solvents

Dyes used were (1) green malachite ($C_{23}H_{25}ClN_2$), (2) methyl orange ($C_{14}H_{14}N_3O_3Na$), (3) red cresol ($C_{21}H_{18}O_5S$), and (4) bromothymol blue ($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$). Organic solvents used were (1) methanol (CH_4O) and (2) acetone (C_3H_6O). All compound were the highest purity available, they were purchased from Sigma-Aldrich and were used without further purification. Solutions of the dyes were prepared using methanol and acetone. To build the calibration curves, several different concentrations were used for each dye (1×10^{-3} , 7.5×10^{-4} , 5×10^{-4} , 2.5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} , and 1×10^{-5} M).

2.2 Irradiation Procedure

Six mL of organic solutions of dyes (2.5×10^{-4} M) were placed in a plastic tube inside a Dewar flask at different

Table 1. Linear range data of the absorbance–concentration relationships and molar extinction coefficients of different dye solutions.

Dye	Molecule structure	Organic solvent	Maximum Wavelength (nm)	Concentration range (M)	Molar extinction coefficient (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Green malachite		Methanol	427	1 × 10 ⁻⁵ – 2.5 × 10 ⁻⁴	11244
(C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂)		Acetone	427	1 × 10 ⁻⁵ – 5 × 10 ⁻⁴	11789
^a Methyl orange (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ Na)		Methanol	328	1 × 10 ⁻⁵ – 5 × 10 ⁻⁴	7313
Red cresol		Methanol	273	1 × 10 ⁻⁵ – 7.5 × 10 ⁻⁴	13338
(C ₂₁ H ₁₈ O ₅ S)		Acetone	391	1 × 10 ⁻⁵ – 1 × 10 ⁻³	483
Bromothymol blue		Methanol	328	1 × 10 ⁻⁵ – 2.5 × 10 ⁻⁴	9072
(C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S)		Acetone	399	1 × 10 ⁻⁵ – 2.5 × 10 ⁻⁴	6900

^a Methyl orange is not soluble in acetone under working conditions.

temperatures, at room temperature (295 K) and liquid nitrogen temperature (77 K), in the presence of oxygen. The Dewar flasks were exposed to gamma-irradiation from a ⁶⁰Co gamma-ray source (Gammabeam 651 PT facility at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM). The samples were irradiated at different doses. The absorbed doses were between 0 and 40 kGy at a fixed position with a dose rate of 187 Gy/min. The dose rate was determined using the ferrous ammonium sulfate-cupric sulfate dosimeter [12].

2.3 Analysis After Irradiation Procedure

After irradiation, the Dewar flask was thermally equilibrated for at least 60 min to analyze aliquots of 4 mL of the irradiated solutions using UV-Vis spectrophotometer Varian Cary 100 Scan at different wavelengths according to the particular dye (Table 1) and using quartz cells with 1 cm optical path lengths.

3. Results and Discussion

Applying Beer's law, the molar extinction coefficient for each dye in the different organic solutions was calculated (Table 1). A linear relationship between the dye concentrations and the corresponding absorbance of the solutions at the maximum wavelength was found with a correlation coefficient between

0.999 and 0.998 for some of the dye systems used. With the molar extinction values obtained, the concentration of the dyes selected for the radiolysis experiments was 2.5 × 10⁻⁵ M.

3.1 Gamma Irradiation of Organic Dye Solutions at 295 and 77 K

In this work, a series of dye solutions in methanol and acetone (2.5 × 10⁻⁴ M) were irradiated at different absorbed doses (until 40 kGy) and different temperatures (295 and 77 K). The results of the gamma irradiation experiment are shown in Figure 1 for green malachite, in Figure 2 for methyl orange, in Figure 3 for red cresol, and in Figure 4 for bromothymol blue. The data in Table 2 show the response ranges obtained by the plot of the recovery percentage after a 40 kGy adsorbed dose. The temperature effect in radiolysis experiments is also shown in Table 2. When the temperature is raised from 77 K to 295 K, the recovery percentage decreases, most likely because at low temperature the probability of recombination of the primary radicals increases, whereas the mobility of free radicals decreases considerably.

All the studied dyes presented a linear response absorbance change versus absorbed dose irradiation, and this response was taken as an indication of the suitability of any of the used dye systems as a chemical dosimeter. The

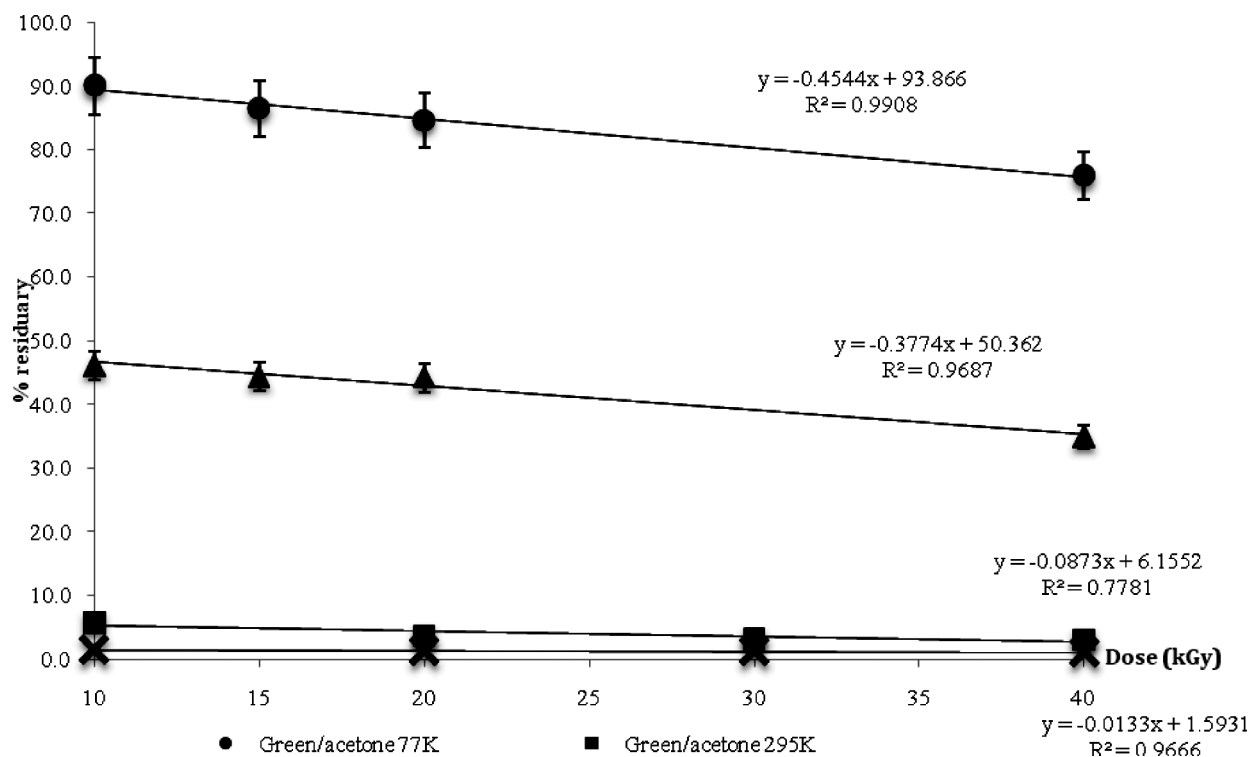


Figure 1. Radiolysis of green malaquite in acetone and methanol at 295 and 77 K.

Table 2. General results on the irradiation of dyes in organic solution at different temperatures and % residuary after 40 kGy adsorbed dose.

Dye	Organic Solvent	Correlation coefficient of radiolysis at different temperature		% Residuary of dye after 40 kGy adsorbed dose	
		295 K	77 K	295 K	77 K
Green malaquite	Methanol	0.96663	0.96865	1	35
	Acetone	0.77815	0.99075	3.1	76
Methyl orange	Methanol	0.95558	0.99474	20	70
Red cresol	Methanol	0.99827	0.59214	64	77.5
	Acetone	0.54841	0.99938	11	34
Bromothymol blue	Methanol	0.99847	0.93858	24	72
	Acetone	0.77892	0.91967	10	69

variations of the recovery percent as a function of doses and temperatures are graphically represented in the following graphs (Figure 1-4). With the values shown in Table 2 of the correlation coefficients closest to 1, it can be determined which systems can be used as chemical dosimeters at 295 and 77 K (Figure 5-6). More studies are needed to understand the effects of the solvent in the irradiated systems. The electronic density of the dyes is much higher than for acetone and methanol, so even though the solutions are

diluted, a direct action of the radiation may be important. However, species formed by the radiolysis of the organic solvent may contribute to the degradation of the dyes and range of linearity.

4. Remarks

We studied the response of some dyes in organic solvents to gamma irradiation at room temperature (295 K) and at low

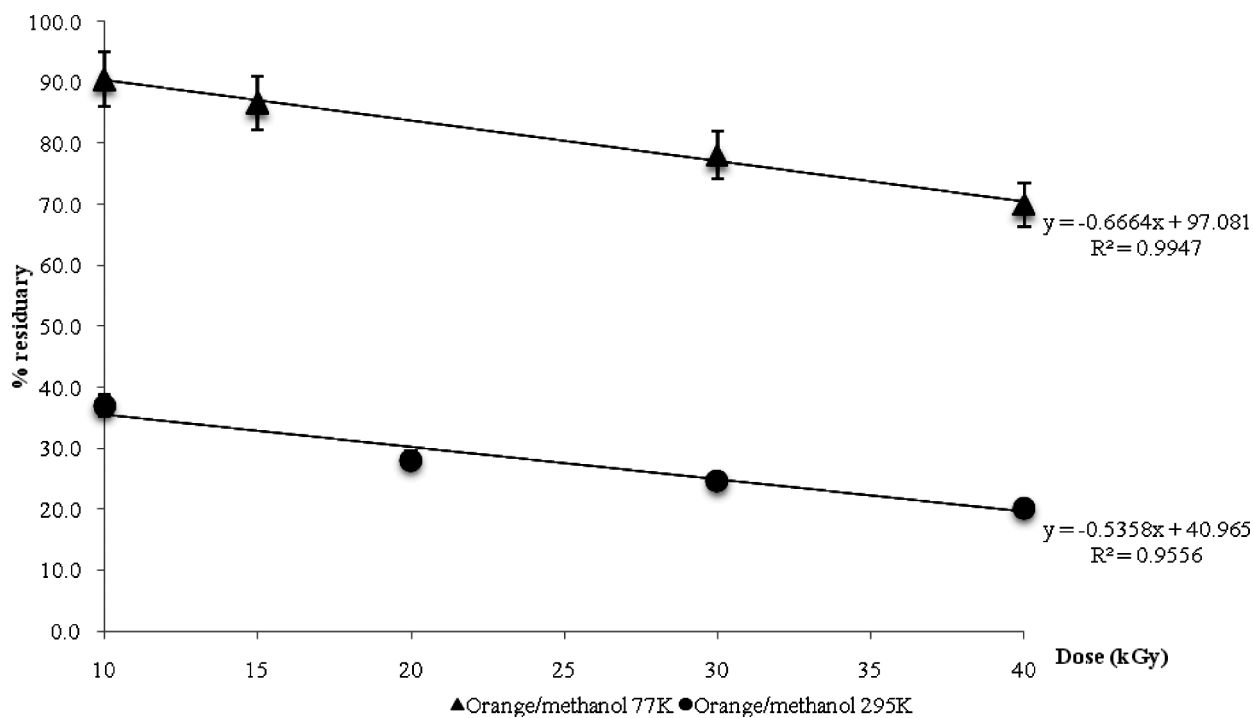


Figure 2. Radiolysis of methyl orange in methanol at 295 and 77 K.

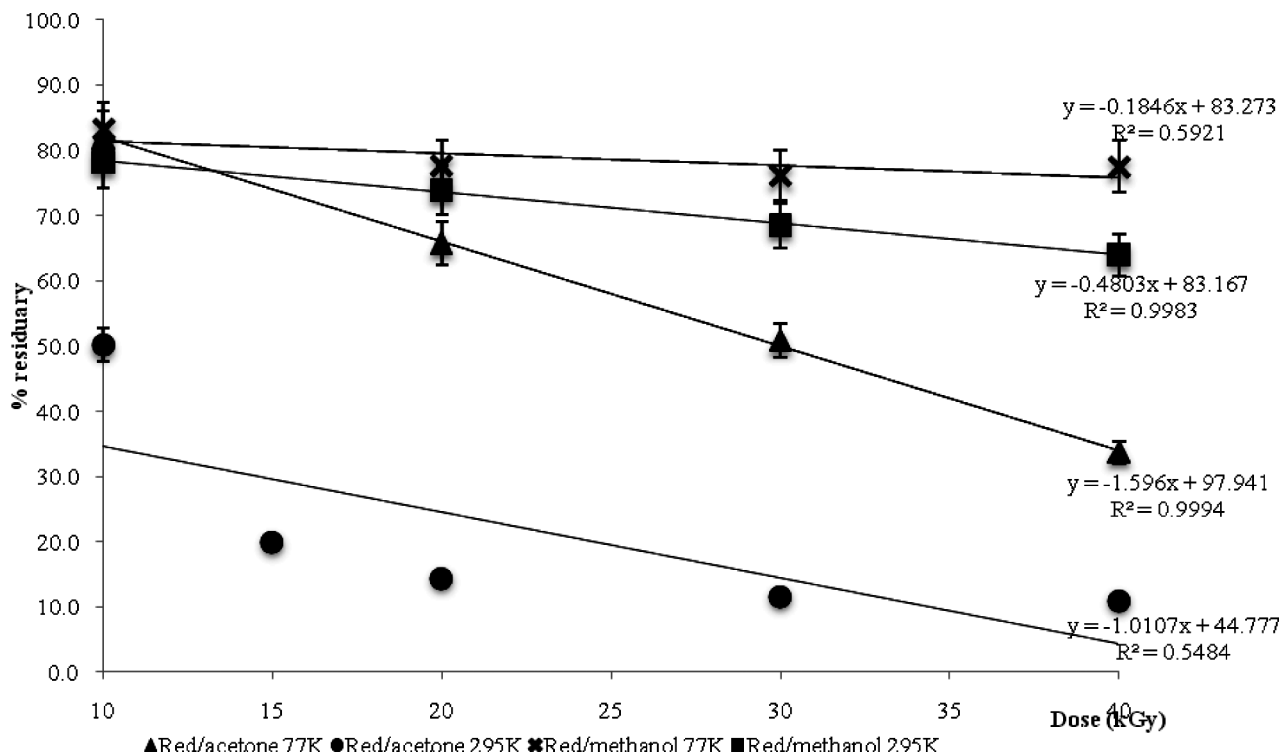


Figure 3. Radiolysis of red cresol in acetone and methanol at 295 and 77 K.

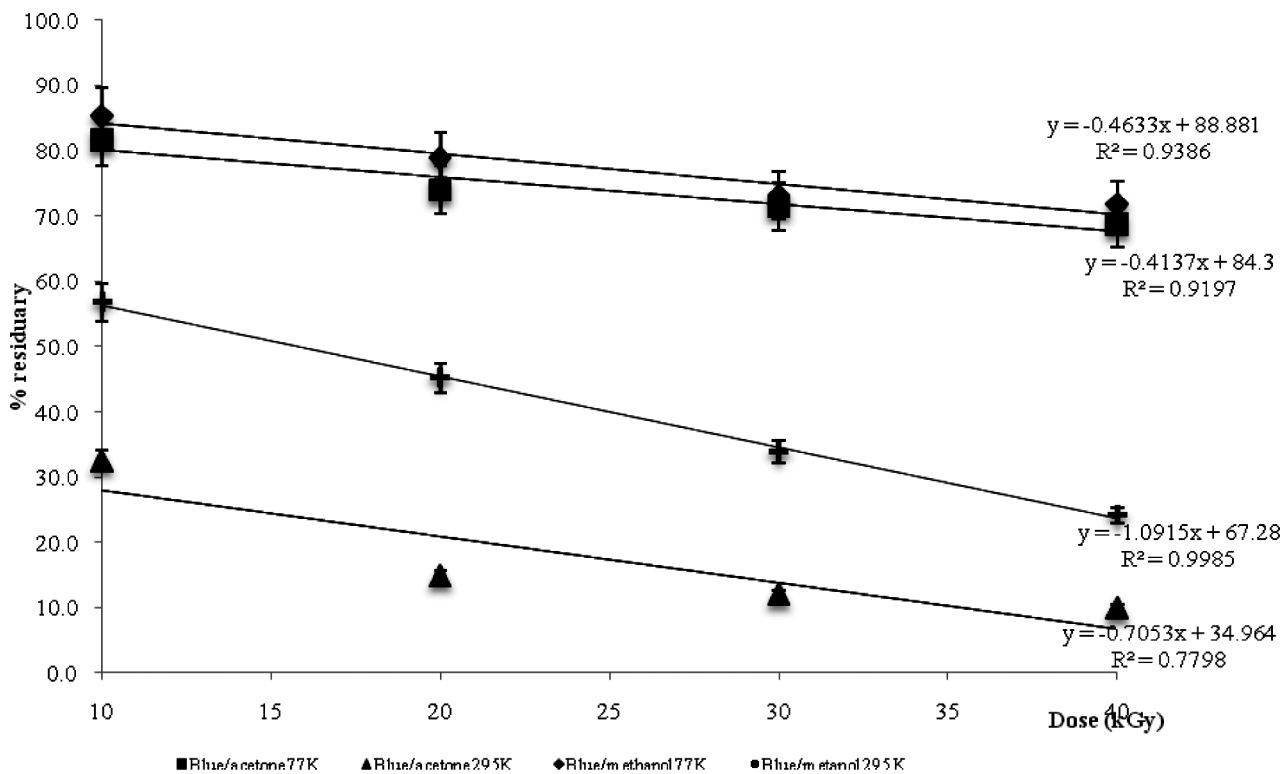


Figure 4. Radiolysis of bromothymol blue in acetone and methanol at 295 and 77 K.

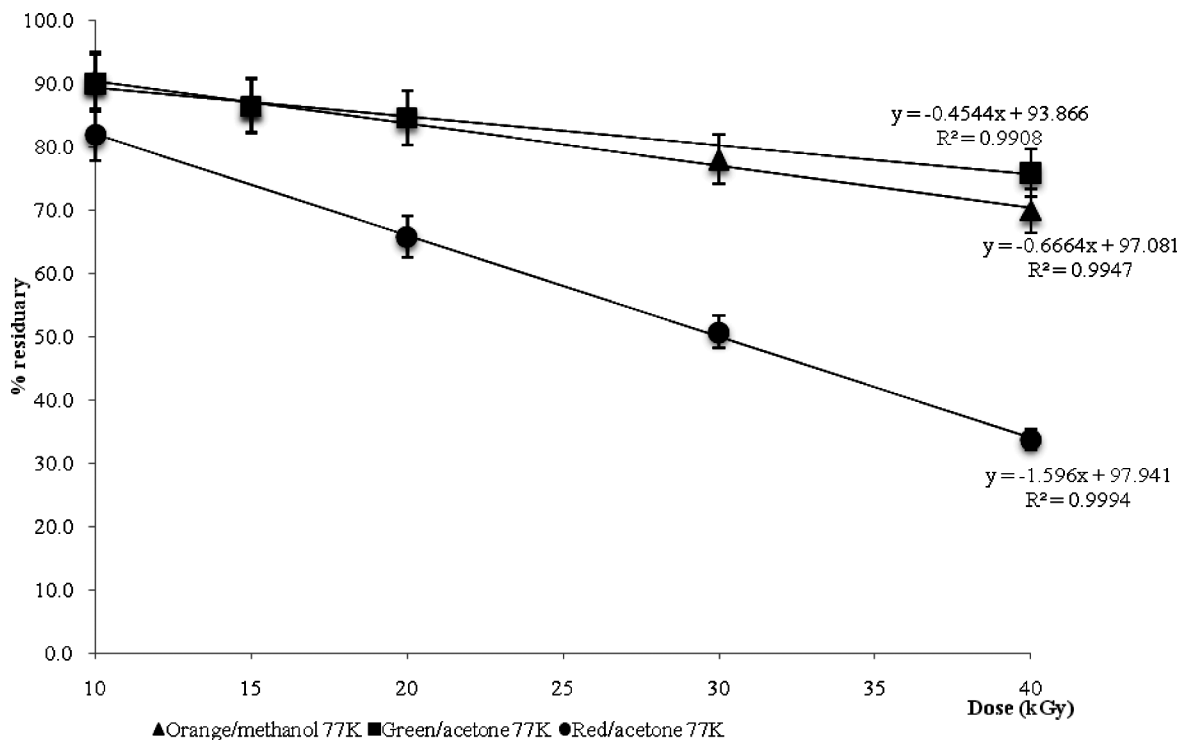


Figure 5. Methyl orange/methanol, green malaquite/acetone, and red cresol/acetone are systems that could be used as gamma dosimeters at 77 K.

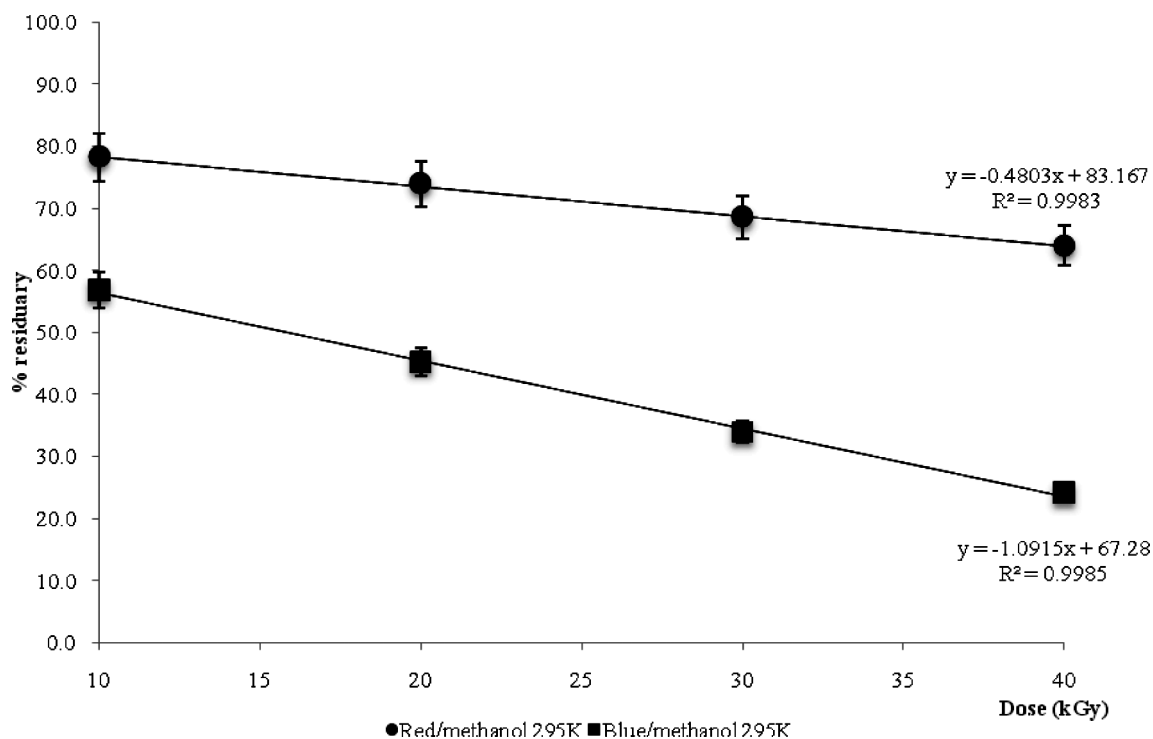


Figure 6. Red cresol/methanol and bromothymol blue/methanol are systems that could be used as gamma dosimeters at 295 K.

temperature (77 K). When irradiation takes place at 77 K, the bleaching of the dye is low compared to the bleaching at a higher temperature (295 K), which is an advantage for the dosimetric objectives at low temperatures. The dose–response curve showed linear behavior at 77 K from 10 to 40 kGy for the systems under study. These systems have some advantages over other dosimeters at low temperatures, mainly because they are very simple and easily handled. Moreover, their determination is fast and by UV-Vis spectroscopy, they are not sensitive to sunlight, and they are inexpensive. However, more parameters should be evaluated for their use as low-temperature dosimeters.

Acknowledgements

We appreciate the support from C001-CONACYT-ANR-188689, DGAPA grant IN226817, and Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. Technical support from C. Camargo, F. García, F. Isidoro and B. Leal is also acknowledged.

References

- [1] F. Attix, *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 1986).
<https://doi.org/10.1002/9783527617135>
- [2] J. O'Donnell and D. Sangster, *Principles of Radiation Chemistry* (Edward Arnold, United Kingdom), (1970).
- [3] F. Diehl, *Safety of irradiated food* (Marcel Dekker, New York), (1995).
- [4] S. Lansdowne, R. Gilbert, D. Napper and D. Sangster, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry In Condensed Phases* **76**, (1980).
- [5] A. Negron-Mendoza, S. Ramos-Bernal, M. Colin-Garcia and A. Heredia, *RAD Association Journal* (2016).
- [6] W. Mclaughlin and M. Desrosiers, *Radiation Physics And Chemistry* **46**, (1995).
- [7] M. Rauf and S. Ashraf, *Journal of Hazardous Materials* **166**, (2009).
- [8] A. Swallow and A. Charlesby, *Radiation Chemistry of Organic Compounds* (Elsevier Science, Burlington), (2013).
- [9] M. Barakat, K. El-Salamawy, M. El-Banna, M. Abdel-Hamid and A. Abdel-Rehim Taha, *Radiation Physics and Chemistry* **61**, (2001).
- [10] S. Gafar, M. El-Kelany and S. El-Shawadfy, *Journal Of Radiation Research and Applied Sciences* (2018).
- [11] B. Gupta and E. Hart, *Radiation Research* **48**, (1971).
- [12] J. Spinks and R. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry* (Wiley, New York), (1990).

Study of L-Glutamic Acid in Solid State for its Possible Use as a Gamma Dosimeter at Different Temperatures (77, 195 and 295 K)

A L MELÉNDEZ-LÓPEZ^{1,2}, J CRUZ-CASTAÑEDA^{1,2}, A PAREDES-ARRIAGA^{1,3}, A NEGRÓN-MENDOZA^{1*} AND S RAMOS-BERNAL¹

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM

²Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM

³Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM

*Email: negrón@nucleares.unam.mx

Published online: August 07, 2017

The Author(s) 2017. This article is published with open access at www.chitkara.edu.in/publications

Abstract The experimental response of the dosimeter as a function of the irradiation temperature plays an important role, and this effect has consequences in the practical applications of dosimetry. In this work, L-glutamic acid (2-aminopentanedioic acid) is proposed to be a good response, easy to handle, and a cheap gamma dosimeter. For this purpose, polycrystalline samples were irradiated with gamma rays at 77, 195, and 295 K and doses in the kiloGray range (43–230 kGy). The potential use of the glutamic acid system as a chemical dosimeter is based on the formation of stable free radicals when the amino acid is exposed to ionizing radiation. The observed species in these experiments were attributed to deamination and decarboxylation reactions that were studied using electron spin resonance (ESR). The results indicate that the analysis generates a linear response as the irradiation dose increases in a reliable range for industrial and research purposes at three different temperatures.

Keywords: Dosimeter, gamma radiation, L-glutamic acid, ESR

1. INTRODUCTION

Gamma radiation originates from the disintegration of radioactive nuclei, is extremely penetrating, and has been used as (1) a simple, safe, and highly effective sterilization method for biological tissues [8]; (2) as a method in food preservation [4]; and (3) in the treatment of plastics and other products [1]; also, some other applications involve irradiation at low temperatures, and

Journal of Nuclear
Physics, Material
Sciences, Radiation and
Applications
Vol-5, No-1,
August 2017
pp. 179–186

Meléndez-López, AL
Cruz-Castañeda, J
Paredes-Arriaga, A
Negrón-Mendoza, A
Ramos-Bernal, S

examples of this include the irradiation of some tropical fruits and the graft copolymerization of various chemical compounds in polyethylene fibers [3]. Radiation at low temperatures prevents the radicals produced by irradiation from reacting with one another and thus increases the efficiency of other reactions [7].

L-glutamic acid (LGA) is an amino acid used by almost all living beings as a potential source of energy, and it is important in brain metabolisms. The radiation chemistry of amino acids has been studied because of the biological significance of these molecules, and these studies have been applied in different contexts, for example, in gamma dosimetry [6] or chemical evolution [5]. When organic matter is exposed to gamma radiation produce free radicals, which can be identified and quantified through electron spin resonance (ESR) analysis. The spectra can provide information about the distribution of spin density through the hyperfine structure [9].

The purpose of the present study is to examine the behavior of LCA as a possible dosimeter over the dose interval from 43 to 230 kGy at 77, 195, and 295 K using the ESR technique.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Glassware and chemicals

The glass materials were treated with a warm mixture of HNO_3 and H_2SO_4 for 30 minutes, and then they were washed with distilled water and heated in an oven at 300 °C overnight [2]. LGA of the highest purity available was purchased from Sigma-Aldrich Co, USA, and was used without further purification.

2.2 Preparation of samples

2 g of LGA were placed in a glass tube inside a Dewar flask at different temperatures in the presence of oxygen.

2.3 Irradiation procedure

A Dewar flask containing the glass tube with a powder sample of amino acids was exposed to gamma-irradiation from a ^{60}Co gamma-ray source (Gammabeam 651 PT facility at the Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM). The absorbed doses were between 43 and 230 kGy at a fixed position with a dose rate of 247 Gy/min. The Dewar flask was irradiated at room temperature (295 K), dry ice temperature (195 K), and liquid nitrogen temperature (77 K).

2.4 Analysis

200 mg of the sample were analyzed using electron spin resonance (ESR) after irradiation in a quartz tube at room temperature. The ESR spectroscopy was carried out in a JEOL JES-TE300 spectrometer at the Instituto de Química, UNAM. We used a operating in the X-Band at 100-kHz modulation frequency with a cylindrical cavity in mode TE_{011} that was equipped with a variable temperature unit. The external calibration of the magnetic field was made using a precision gaussmeter, JEOL ES-FC5. The spectrometer settings for all spectra were as follows: microwave power 1 mW; center field 335 ± 10 mT; microwave frequency 9.44 GHz; modulation width 0.025 mT; time constant 0.1 s; amplitude 250; sweep time 120 s; and 1 scan. The readings were taken at a vertical peak height. The analyses were performed at room temperature.

The irradiated LGA samples were also analyzed at room temperature in a Perkin Elmer ATR-FTIR Spectrophotometer Spectrum 100.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 ESR data

The resulting ESR signal for LGA consists of several lines caused by the formation of various free radicals (Figure 1). They appear in the dose

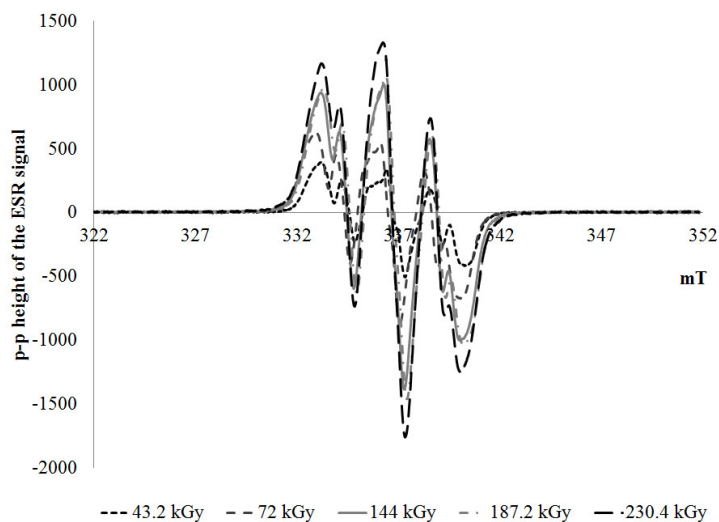


Figure 1: ESR spectra of samples irradiated at 295 K with different doses (43.2 to 230.4 kGy).

Meléndez-López, AL
 Cruz-Castañeda, J
 Paredes-Arriaga, A
 Negrón-Mendoza, A
 Ramos-Bernal, S

interval 43 and 230 kGy at 77, 195 y 295 K. Some of them are stable at room temperature and can be used for dosimetry purposes. The possible route to get the free radicals was a deamination and decarboxylic reaction via free radicals. The ESR signals could be assigned to the LGA decarboxilated radical from the alpha carbon of glutamic acid ($\text{HO}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) and another deaminated radical ($\text{HO}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$). The suggested sequence of radiation-induced processes in LGA is presented in Figure 2.

3.2 Effect of the irradiation temperature

The irradiation temperature affects the ESR response. When the temperature is raised from 77 to 195 and then to 295 K, the population of radicals increases. However, the same species were observed (Figure 3). Figure 4 shows the dose-response behavior, measured as the peak-to-peak height vs. irradiation dose. Curves for 295, 195, and 77 K are represented as linear curves as a function of the dose with correlation coefficients greater than 0.9. The saturation of the species was not observed even 230 kGy.

The ATR-FTIR (Figure 5) analysis shows four principal bands. The first one is at 3012 cm^{-1} , corresponding to the vibration of the O-H of carboxylic acid (1). The second one is the vibration of the C=O present in the carboxylic acid (2), which appears at 1637 cm^{-1} . The third one is at 1504 cm^{-1} , corresponding

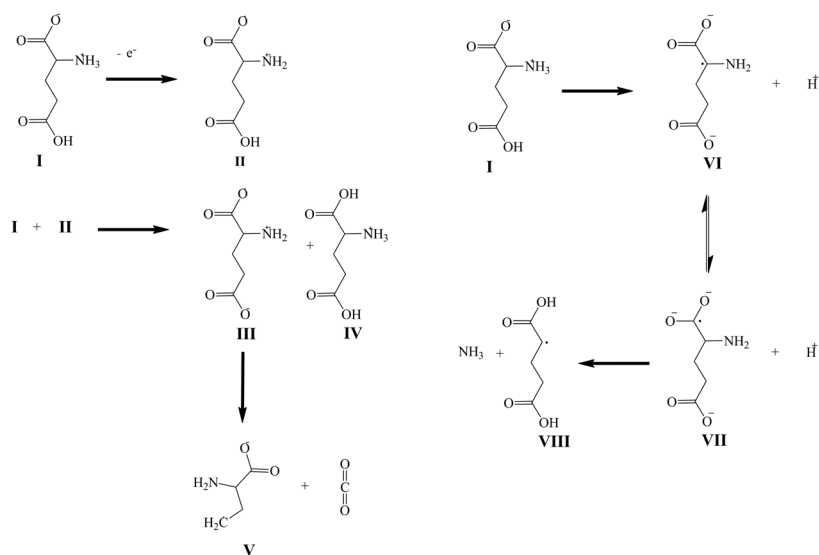


Figure 2: Suggested sequence of radiation processes for the formation of radicals V and VIII.

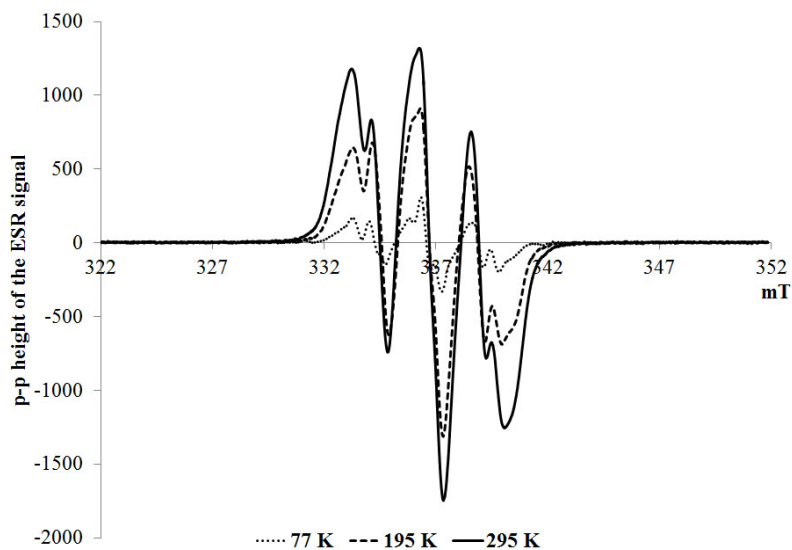


Figure 3: ESR spectra for samples irradiated at 77, 195, and 295 K at 230 kGy.

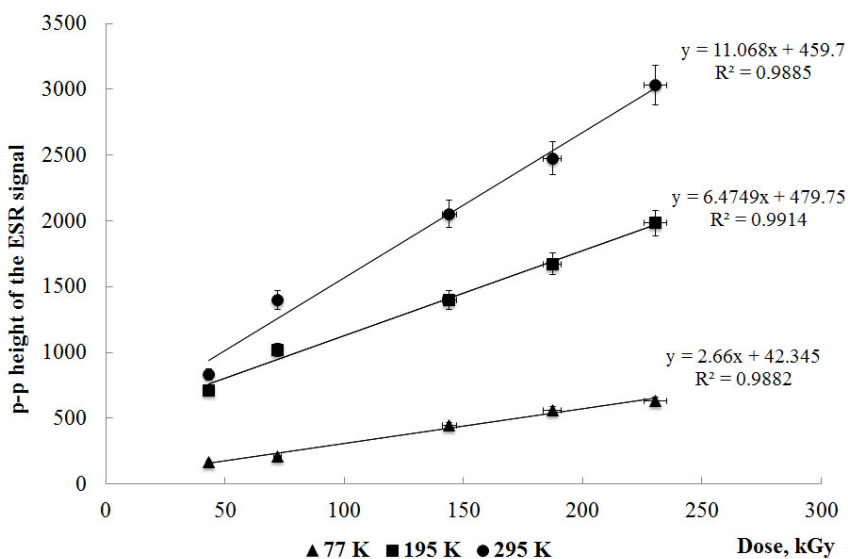


Figure 4: Linear range interval of the dose–response curves irradiated at different temperatures and doses.

Meléndez-López, AL
Cruz-Castañeda, J
Paredes-Arriaga, A
Negrón-Mendoza, A
Ramos-Bernal, S

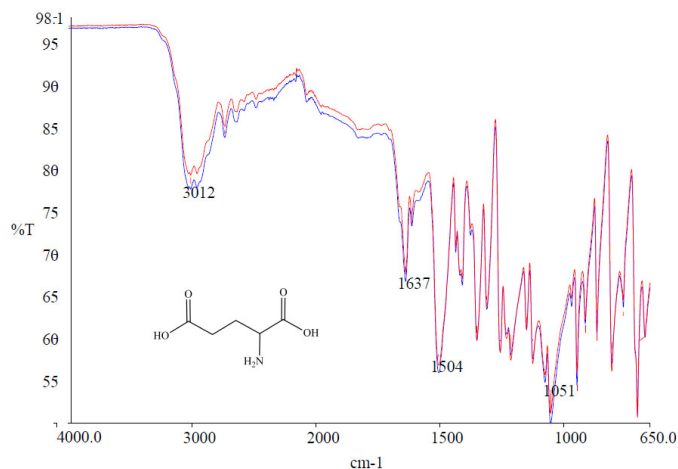


Figure 5: IR spectra before and after irradiated a sample at 230 kGy, and 295 K.

to the N-H bond (3). Finally, the other is at 1051 cm^{-1} , which is the vibration of the N-C (4). It is important to note that the same bands are observed after the analysis of the samples irradiated at 230 kGy at the three different irradiation temperatures, thus showing the stability of the LGA against ionizing radiation (Figure 6).

At the dose range and temperatures under study, glutamic acid is stable and forms very stable free radicals that can be quantified by Figure 6.

Two materials were analyzed that could serve as a support for the dosimeter: (A) PET, polyethylene terephthalate ($(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$); and (B) the commercial paraffin ($\text{C}_{25}\text{H}_{52}$). The materials were irradiated at 230.4 kGy and at room temperature and were analyzed by ESR. The spectra do not show

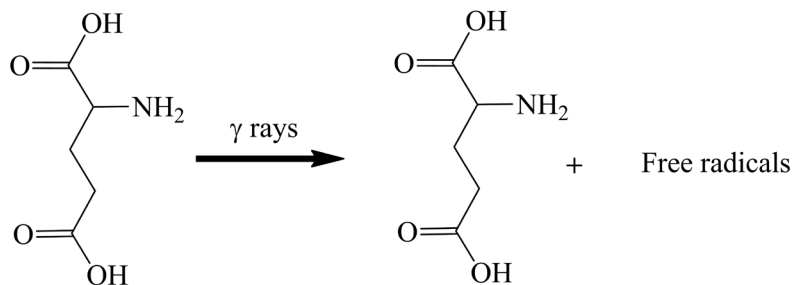


Figure 6: The results obtained suggested that glutamic acid (in a solid state) is a very stable molecule under ionizing radiation, and also the radicals that were produced.

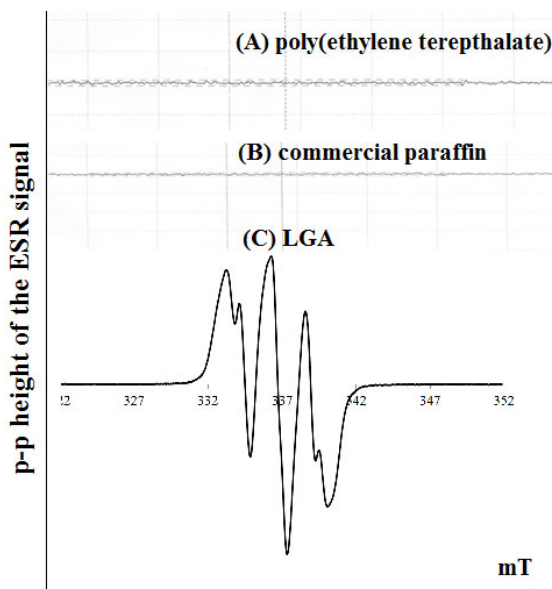


Figure 7. ESR analysis after irradiated samples of PET, paraffin, and LGA at 230 kGy and 295 K.

any significant peak that could interfere with the analysis in the interest range (Figure 7); therefore, these materials could be used as support of the glutamic acid. Besides, they are cheap and malleable.

REMARKS

We studied the response of the L-glutamic acid exposed to gamma irradiation at room temperature (295 K) and at low temperatures (77 and 195 K). When irradiation takes place at 77 K and 195 K, the concentration of the resulting radicals is lower compared with the concentration of the radicals formed at the higher temperature (295 K). The dose response curve showed linear behavior at all three temperatures from 43 to 230 kGy. These results are highly reproducible because the radicals formed are stable species. The radicals, formed after gamma radiolysis, are produced by decarboxylation and deamination reactions. ATR-FTIR analysis shows the stability of the amino acid under gamma rays, which is a result that may be of interest in other disciplines. With these preliminary experiments, we conclude that L-glutamic acid can be proposed for gamma dosimetry. Its advantages over other dosimeters are that L-glutamic acid is easily handled, and inexpensive. Experiments of absorbed

Meléndez-López, AL dose rate dependence, sensitivity, fading energy dependence, and lower limit
Cruz-Castañeda, J of detection studies are under way.

Paredes-Arriaga, A
Negrón-Mendoza, A
Ramos-Bernal, S

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank DGAPA grant IN226817 and Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM for their support. Technical support from V. Gómez, C. Camargo and B. Leal is also acknowledged.

REFERENCES

- [1] Ali, H., and Abdel, G. (2017). Preparation end effect of gamma radiation on the properties and biodegradability of poly(styrene/starch) blends. *Rad.Phys.Chem.*, **130**, 411–422.
- [2] Donnell, O. y J. H. Sangster (1970). *Principles of Radiation Chemistry*. United Kingdom: Edward Arnold.
- [3] Hajare, S., Saxena, S., Kumar, S., (2010). Wadhawan, S., More, V., et al. Quality profile of litchi (*Litchi chinensis*) cultivars from India and defect of radiation processing. *Rad. Phys. Chem.*, **79**, 994–1004.
- [4] Lado, H., and Yousef A. (2002). Alternative food-preservation technologies: efficacy and mechanisms. *Microbe Infect.*, **4** (4), 433-440.
- [5] Meléndez, A., Ramos S., and Negrón, A. (2016). Stability of Aspartic Acid at 77 K under Gamma Radiation in a Comet Cores Simulation: Implications for Chemical Evolution Studies. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, **4** (1), 191–201.
- [6] Negrón, A., Ramos, S., Uribe, R., Camargo, C., and Gómez, V. (2012). The gamma ray response of alanine film dosimeters at low temperatures. *Appl. Radiat. Isot.*, **71**, 61–65.
- [7] Rohani, R., Nasef, M., Saidi, H., and Dahlan, K. (2007). Effect of reaction conditions on electron induced graft copolymerization of styrene onto poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene) films: kinetics study. *Chem. Eng. J.*, **132** (1-3), 27–32.
- [8] Singh, R., Singh, D., and Singh, A. (2016). Radiation sterilization of tissue allografts: A review. *World J Radiol*, **8**(4), 355–369.
- [9] Weil, J., Bolton, J., and Wertz, J (1994). *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*: John Wiley and Sons Inc.

Stability of Aspartic Acid at 77°K under Gamma Radiation in a Comet Cores Simulation: Implications for Chemical Evolution Studies

A. L. MELÉNDEZ-LÓPEZ^{1,2}, S. RAMOS-BERNAL¹, A. NEGRÓN-MENDOZA^{1*}

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Cd. Universitaria, A. P. 70-543, 04510 México, D. F. México

²Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. Cd. Universitaria, A. P. 70-543, 04510 México, D. F. México

* Email: negron@nucleares.unam.mx

Published online: August 08, 2016,

The Author(s) 2016. This article is published with open access at www.chitkara.edu.in/publications

Abstract The synthesis of organic matter in a simulated primitive environment (terrestrial or extraterrestrial) has been widely studied. The stability of organic matter of biological significance, exposed to energy fields in primitive conditions, is equally important in the context of chemical evolution. We present a detailed analysis of the stability of prebiotic organic molecules under the effect of ionizing radiation at a low temperature, simulating a comet core. The laboratory simulation consists of icy phases of prototype organic matter and a mineral in a physical mixture. This chemical system was irradiated with gamma radiation at 77°K. The icy phases are methanol, formic acid, and aspartic acid in aqueous solution, in the presence of sodium montmorillonite as silicates surface. Our results show the stability of aspartic acid in this comet core simulation. We have been identified some radiolytic products of this mixture: ethylene glycol, glycolaldehyde, formamide, alanine, glycine and succinic acid. The products were identified by Gas Chromatography (GC) and High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry (HPLC-ESI-MS). The protection role of the clay in the radiolysis of aspartic acid was observed in this mixture. This result may be due to an energy transfer from the clay. At pH=4, aspartic acid is adsorbed onto the clay at the interlayer channel as is shown in the X-ray diffractograms (XRD).

Keywords: comets, chemical evolution, aspartic acid, clay minerals, gamma radiation

Journal of Nuclear
Physics, Material
Sciences, Radiation and
Applications
Vol-4, No-1,
August 2016
pp. 191–201

Chemical evolution of organic matter is a part of an integral evolution of the planet and the universe. Thus, the chemistry involved on the prebiotic Earth must have been constrained by global physical chemistry of the planet [12]. Studies of chemical evolution intend to explain the abiotic formation of organic compounds of biological relevance and the possible mechanisms that increased the biological compounds complexity. For those studies, we have to consider primitive environments, energy sources, abiotic synthesis of organic matter from simpler compounds, and stability and preservation of organic matter.

There are many places that have been proposed for the processes of prebiotic importance, terrestrial environments (hydrothermal vents, geysers, etc.) [3], and extraterrestrial environments (comets, meteorites, and asteroids) [14].

Comets are formed mainly by ices (H_2O , CO , CH_3OH , CO_2 , CH_2O_2 , etc.), silicates, and organic matter [5]. It is proposed that these bodies could have brought water and organic material to the primitive Earth. This contribution might have been fundamental in chemical evolution [7]. These bodies are always exposed to radiation from hundreds of KeV and TeV. Ionizing radiation can be very efficient in promoting changes, even in the cores of these bodies. The chemical action of ionizing radiation consists essentially of producing chemically reactive species (free radicals, radical-ions) [2]. An example of ionizing radiation is gamma rays. This energy may have been of great importance to induce chemical reactions, due to its high penetrating power, high efficiency for the synthesis of organic compounds, and its abundance. Some properties like the energy deposition are very close to some protons in cosmic rays, which facilitate the study of molecules exposed to a high radiation field [4].

In 2009, was announced by [6] that scientists had identified one of the fundamental chemical building blocks of life in a comet for the first time: glycine. Amino acids are essential molecular components of living organisms on Earth, but the proposed mechanisms for their spontaneous generation have been unable to account for their presence in Earth's early history [1]. The delivery of extraterrestrial organic compounds has been proposed as an alternative to generation on Earth [11].

The aim of this work is to study the stability of prebiotic organic molecules under ionizing radiation (gamma rays of ^{60}Co) at 77°K , simulating a comet core (icy phase consisting of methanol, formic acid and aspartic acid) and sodium montmorillonite as silicates. Some of the radiolysis products of the mixture used in this study have been detected in comets and other icy bodies, except aspartic acid. Our results may suggest the interconversion of these molecules induced by radiation, forming important compounds of biological

importance in a comet core or other extraterrestrial environments, even if they are at low concentrations.

Stability of
Aspartic Acid
at 77°K under
Gamma Radiation
in a Comet Cores
Simulation:
Implications
for Chemical
Evolution Studies

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Glassware and chemicals

The presence of impurities in samples that are irradiated can give rise to errors. Therefore, the glassware was treated with a warm mixture of HNO₃ and H₂SO₄ for 60 minutes, followed by a rinsing with bi-distilled water and heating in an oven at 350 °C overnight. Triple distilled water was used for all aqueous solutions samples. Methanol and formic acid used were of HPLC quality. High-purity L-aspartic acid and KOH (Sigma, Co., USA) were employed in all the experiments. Na-Montmorillonite (101 meq Na⁺/100 g) from the Source of Clay Minerals Repository of the Clay Mineral Society was used to anchor the amino acid.

2.2 Preparation of samples

Water solutions of L-aspartic acid (1x10⁻⁴ molL⁻¹, the pH of the solutions was naturally acidic, pH=4), methanol (0.4 molL⁻¹), and formic acid (0.01 molL⁻¹) were prepared. To prepare the clays-aspartic acid system, 0.1 g of clay was mixed with 5 mL of the aspartic acid solution (1x10⁻⁴ molL⁻¹) in continuous agitation on a plate at 150 rpm for 30 min. The clay was dried at 80 °C overnight and ground in an agate mortar for diffraction X-ray analysis. Water solution of hydroxide potassium (0. 1 molL⁻¹) was prepared to desorption process after irradiation procedure.

2.3 Irradiation procedure

The samples were exposed to gamma irradiation with a cobalt-60 Gammabeam 651PT facility at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, at liquid nitrogen temperature (77°K) inside a Dewar flask. Irradiation doses were from 0 to 600 kGy. The dose rate was determined to be 280 Gy/min using the ferrous ammonium sulfate-cupric sulfate dosimeter [16] at 77°K. The samples were bubbled with argon (20 minutes) to eliminate dissolved oxygen.

2.4 Radiolysis experiments

Four systems (A, B, C, and D) were performed, varying the number of components, from the simplest to the more complex mixture. After irradiation

Meléndez-López, A.L. procedure, the samples were defrosted at room temperature and immediately
Ramos-Bernal, S. analyzed by chromatographic and spectrometry techniques.
Negrón-Mendoza, A.

(A) Methanol and formic acid

Aliquots of 5 mL of methanol (0.4 molL^{-1}) and 5 mL formic acid (0.01 molL^{-1}) were placed in a glass tube inside a Dewar to were irradiated.

(B) Aspartic acid

Aliquots of 10 mL of aspartic acid $1 \times 10^{-4} \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ were placed in a glass tube inside a Dewar to were irradiated.

(C) Methanol, formic acid, and aspartic acid

Aliquots of 5 mL of methanol (0.4 molL^{-1}), 5 mL formic acid (0.01 molL^{-1}), and 5 mL of aspartic acid ($1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) were placed in a glass tube inside a Dewar to were irradiated.

(D) Methanol, formic acid, and aspartic acid-montmorillonite system

Aliquots of 5 mL of methanol (0.4 molL^{-1}), 5 mL formic acid (0.01 molL^{-1}), and 0.1 g of aspartic acid-montmorillonite system were placed in a glass tube inside a Dewar to were irradiated. The samples were defrosted at room temperature and to analyzed the stability of aspartic acid; process of desorption were carried out by adding 5 mL of KOH (0.1 molL^{-1}) to the solid previously separated by centrifugation (30 min at 25 000 rpm at $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$). The remaining of the aspartic acid was done after three cycles of treatment with KOH. After this procedure, clay was removed from liquid fraction by centrifugation and dried at 80°C overnight and ground in an agate mortar for diffraction X-ray analysis.

2.5 Analysis

The analysis of volatile products was performed in a, SRI 8610C Gas Chromatograph equipped with a capillary column. The column was MXT (length 30 m). The identification of the products was based on their retention times and co-injections with standards. The temperature program was: isothermal (70°C) for 1.5 min, heating rate of $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, isothermal (120°C) for 5 min, heating rate of $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and isothermal ($210 \text{ }^{\circ}\text{C}$) for 6 min. High Performance Liquid Chromatography was performed on HPLC system (515-pump from Waters Corp.), coupled to a Single Quadrupole Mass Detection (SQ-2 manufactured by Waters Corp.), with an Electrospray Ionization Negative mode (ESI-) source. Analysis was done within 5.0 min in Symmetry C-18 column ($4.6 \times 75 \text{ mm}$, $3.5 \text{ }\mu\text{m}$ spherical particle size, by Waters Corp.) under an isocratic elution of mobile phase

(50 % acetonitrile - 50 % water) at a constant flow of 0.4 mL min^{-1} . Definite sample volume ($20 \mu\text{L}$) was injected using a loop. The clay was analyzed by X-ray diffraction with a Siemens D5000 diffractometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Radiolysis of methanol and formic acid

The stability of methanol is higher than formic acid under gamma irradiation at 77°K (Figure 1). The radiolysis products of this mixture were glycolaldehyde and ethylene glycol (Figure 2). Both products have been detected in the interstellar medium. Glycolaldehyde is the simplest sugar and an important intermediate in the path toward forming more complex biologically relevant molecules such as ribose. Ethylene glycol, the reduced alcohol of glycolaldehyde, has been identified in the interstellar medium [9]. This suggests that formation of these important pre-biological molecules occurs easily at low temperatures, therefore the irradiation temperature play a role in the chemistry in comets. The possible reaction mechanisms, a product of radiation-matter interaction begins with the water radiolysis in a hydrolysis reaction to get ethylene glycol (Figure 3).

3.2 Radiolysis of aspartic acid

It is important to understand the impact of space conditions (gamma irradiation and temperature) on the organic molecules during space travel and, in particular,

Stability of
Aspartic Acid
at 77°K under
Gamma Radiation
in a Comet Cores
Simulation:
Implications
for Chemical
Evolution Studies

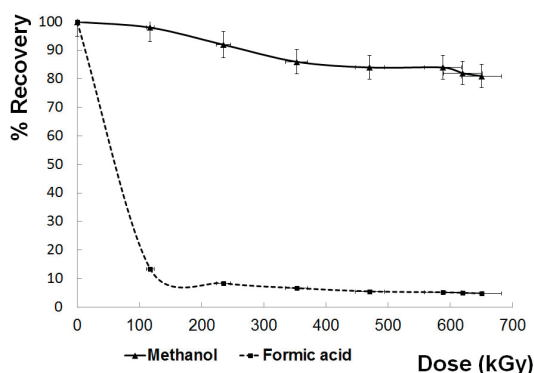


Figure 1: Gas chromatograph analysis was employed to study the mixture in aqueous solution of methanol (0.4 molL^{-1}) and formic acid (0.01 molL^{-1}) at 77°K .

Meléndez-López, A.L.
 Ramos-Bernal, S.
 Negrón-Mendoza, A.

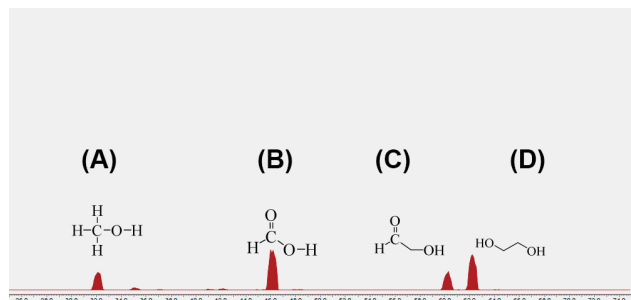


Figure 2: HPLC-ESI-MS was employed to detect radiolysis products of the methanol and formic acid. (A) Methanol (32 g/mol) and (B) Formic acid (46 g/mol) remaining, (C) Glycolaldehyde (60 g/mol), and (D) Ethylene glycol (62 g/mol).

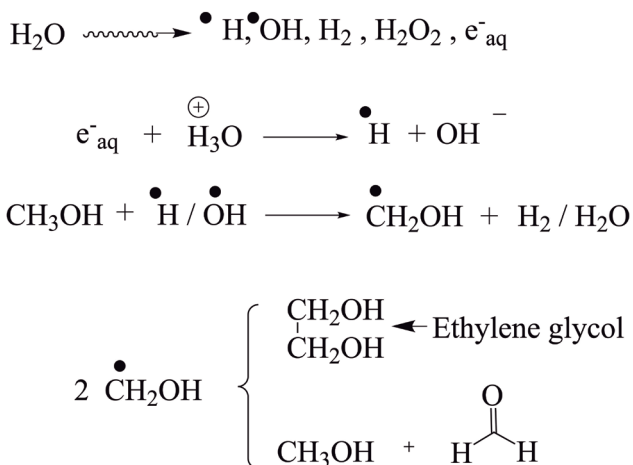
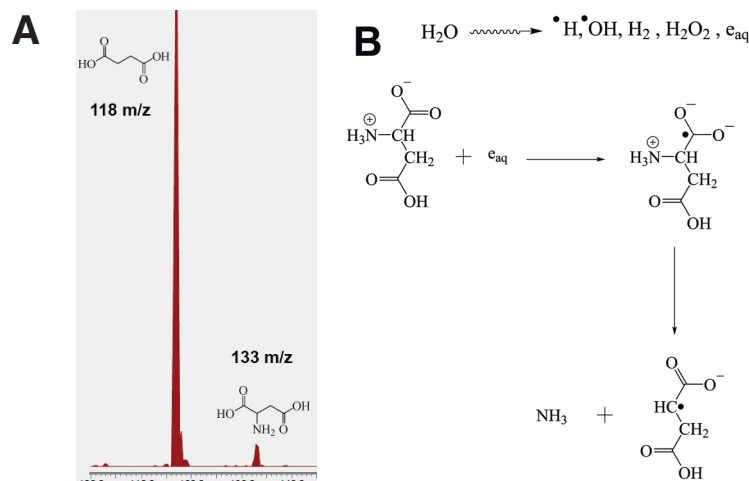


Figure 3: Suggested mechanism for the formation of ethylene glycol from methanol-formic acid radiolysis.

their role in cometary chemistry. The results of irradiation experiments at 70 kGy performed at 77°K show the stability of aspartic acid in aqueous solution (133 g/mol); also show the succinic acid (118 g/mol) as the principal radiolysis product (Figure 4A). The possible route to get it was a deamination reaction via free radicals (Figure 4B) the dominant interaction of radiation in this system is with water molecules. Succinic acid is a dicarboxylic acid, which plays a role in the Krebs cycle; this compound was detected in Tagish Lake meteorite [15].



Stability of Aspartic Acid at 77°K under Gamma Radiation in a Comet Cores Simulation: Implications for Chemical Evolution Studies

Figure 4: (A) Succinic acid (118 g/mol) and aspartic acid remaining (133 g/mol) were detected of HPLC-ESI-MS analysis, after irradiation procedure at 70 kGy and 77°K. (B) The possible mechanism of a deamination reaction via free radicals.

3.3 Radiolysis of methanol, formic acid and aspartic acid

In this system, the recovery of aspartic acid was higher than in pure aspartic acid solution (Figure 5). This behavior is due to higher reactivity of the methanol and formic acid under gamma radiation.

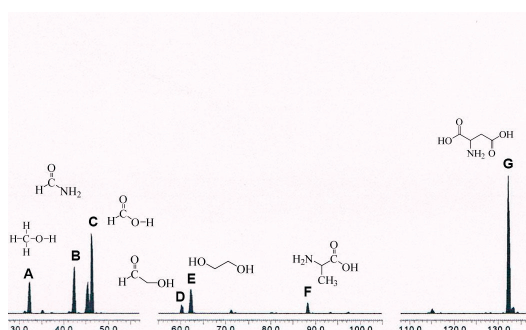


Figure 5: HPLC-MS analysis after gamma irradiation of methanol, formic acid and aspartic acid. We identified (A) Methanol (32 g/mol), (B) Formamide (45 g/mol), (C) Formic acid (46 g/mol), (D) Glycolaldehyde (60 g/mol), (E) Ethylene glycol (62 g/mol), (F) Alanine (89 g/mol), and (G) Aspartic acid (133 g/mol).

Meléndez-López, A.L. Although of aspartic acid stability to gamma radiation, it decomposes in other molecules of biological importance. We identified formamide (45 g/mol); this compound had been identified for astronomers in interstellar medium and has been proposed as a prebiotic source of nucleobases and nucleic acids [8], and alanine (89 g/mol), nevertheless this compound has not been identified in the interstellar medium.

3.4 Radiolysis methanol, formic acid, and aspartic acid-montmorillonite system

After the irradiation procedure, the minerals were removed from the liquid fraction to analyze the liquid fraction of the mixture. Aspartic acid was not identified after gamma irradiation but we identified glycine and alanine in the liquid fraction (Figure 6), this probably could be due to role of clay in the process. Montmorillonite has two different sites of binding. These sites can be either at the edges or in the interlaminal channel[13](Figure 7A).The adsorption of organic molecules on montmorillonite is strongly pH dependent. The irradiation procedure of this mixture was at pH=4to identify the place where aspartic acid bound to the clay, an X-ray diffraction

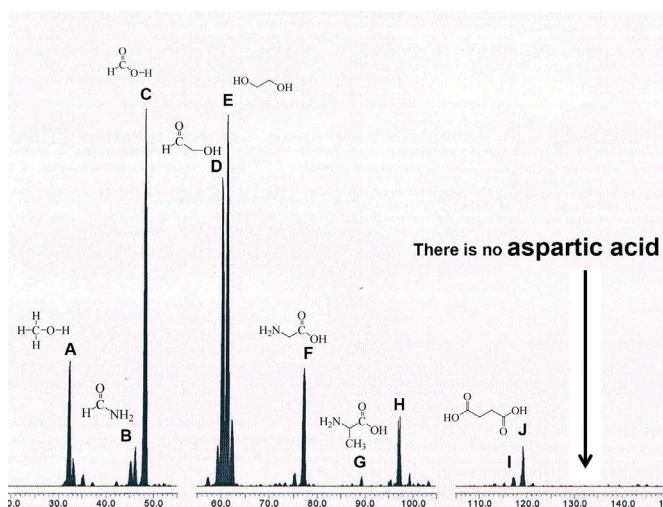


Figure 6: HPLC-MS analysis after gamma irradiation of icy phases, aspartic acid-montmorillonite of sodium system. We identified those compounds: (A) Methanol (32 g/mol), (B) Formamide (45 g/mol), (C) Formic acid (46 g/mol), (D) Glycolaldehyde (60 g/mol), (E) Ethylene glycol (62 g/mol), (F) Glycine, (G) Alanine (89 g/mol), and (H) No identified, (I) Succinic acid, and (J) No identified.

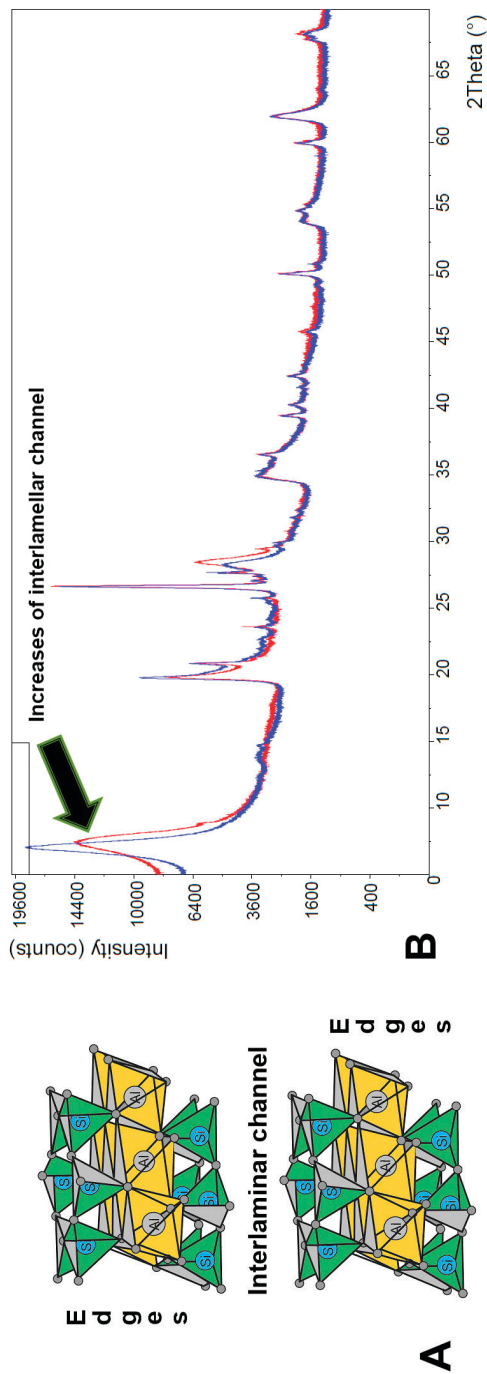


Figure 7: (A) Structure of Montmorillonite of sodium. (B) X-ray diffraction of montmorillonite before and after heterogeneous irradiation.

analysis was performed, and it showed that the adsorption is in the interlamellar channel, due to an increase of the interlamellar channel (Figure 7B). These results suggest the possible role of the solid as (a) protector agents against a source of energy radiation; and (b) catalyst of chemical reactions. Therefore, the mineral surface may have played an important role in chemical evolution [10]. To know how much aspartic acid was protected on the clay we did desorption experiments, the recovery of the aspartic acid was analyzed by HPLC-ESI-MS (Figure 8). The results show that when the radiolysis is made in the presence of clay that more than 70% of the aspartic acid survives.

Stability of
Aspartic Acid
at 77°K under
Gamma Radiation
in a Comet Cores
Simulation:
Implications
for Chemical
Evolution Studies

Meléndez-López, A.L. **4. REMARKS**

Ramos-Bernal, S.

Negrón-Mendoza, A.

The stability observed for the organic compound in this comet core simulation (aspartic acid) is due to higher reactivity of methanol and formic acid under gamma radiation compared to aspartic acid solutions. We identified important compounds related to chemical evolution studies: formamide, glycine, alanine, and succinic acid. Formamide and glycine have been identified for astronomers in the interstellar medium. If aspartic acid existed in extraterrestrial environments at low concentration, it may have formed other small molecules important in the evolution processes; therefore, our results allow us to propose comets as the potential vehicles of matter introduction to the early Earth system during the Heavy Late Bombardment. The role of clays in chemical evolution was a cornerstone that probably helped to shape the complex organization state we call life-not only on Earth.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by PAPIIT Grant No. IN110513 and the CONACyT 168579 grant. A.M. was supported by a CONACyT fellowship. We thank Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. The technical support from C. Camargo, B. Leal, and F. García-Flores is also acknowledged. We thank to the reviewers for their useful comments and suggestions.

REFERENCES

- [1] Bar-Nun, A., & Chang, S. Photochemical reactions of water and carbon monoxide in Earth's primitive atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **88(C11)**, 6662–6672 (1983). <http://dx.doi.org/10.1029/JC088iC11p06662>
- [2] Colín, G. M., Negrón, M. A., & Ramos, B. S. Radiation chemistry approach to the study of ice analogs. *Proceedings International Astronomical Union Symposium*, **251**, 447-448 (2008).
- [3] Cruz, C. A., Negrón, M. A., Frías, D., Colín, G. M., Heredia, A., Ramos, B. S., et al. Chemical evolution studies: the radiolysis and thermal decomposition of malonic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (2014).
[doi:10.1007/s10967-014-3711-z](https://doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z) <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z>
- [4] Draganic, I. G., Draganic, Z. D., & Vujosevic, S. Some radiation-chemical aspects of chemistry in cometary nuclei. *Icarus*, **60(3)**, 464-475 (1984).
[http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035\(84\)90156-8](http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035(84)90156-8)

-
- [5] Ehrenfreund P., & Charnley, S. B. 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**, 427-483 (2000).
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.astro.38.1.427>
- [6] Elsila, J. E., Glavin, P. D., & Dworkin, P. J. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science*, **44** (9), 1323-1330 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01224.x>
- [7] Evans, C. A., Meinert, C., Giri, C., Goesmann, F., and Meierhenrich, U. J. Chirality, photochemistry and the detection of amino acids in interstellar ice analogues and comets. *Chemical Society Reviews*, (2012).
[doi: 10.1039/c2cs35051c](https://doi.org/10.1039/c2cs35051c) <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35051c>
- [8] Goesmann, F., Rosenbauer, H., Bredehöft, J. H., Cabane, M., Ehrenfreund, P., Gautier, T., et al. Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science*, **349** (6247), 689-1 to 689-3 (2015).
- [9] Jørgensen, J. K., Favre, C., Bisschop, S. E., Bourke, T. L., Van Dishoeck, E. F., & Schmalzl, M. Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA. *The Astrophysical Journal Letters*, **757** (1), 1-6 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1088/2041-8205/757/1/L4>
- [10] Meléndez, L. A. L., Ramos, B. S., and Ramírez, V. M. L. Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77°K and 298°K): Implications for chemical evolution studies. *AIP Conference Proceedings*, (2014). [doi:10.1063/1.4890710](https://doi.org/10.1063/1.4890710) <http://dx.doi.org/10.1063/1.4890710>
- [11] Mu-oz, C. G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, A., Arcones S. A., et al. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403-406, (2002). <http://dx.doi.org/10.1038/416403a>
- [12] Negrón, M. A., & Ramos, B. S. *Chemical Evolution in the Early Earth. In Astrobiology: Origins from the Big-Bang to Civilization*, Kluwer Academic Publishers, (pp. 71-84). Venezuela: Caracas, (2000).
- [13] Negrón, M. A., & Ramos, B. S. The role of clays in the origin of life. In J. C. Flores, G. Lemarchand & J. Oró (Ed.), *Kluwer Academic Publisher* (pp. 183-194). Amsterdam, (2004).
- [14] Oró, J. Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. *Nature* **191**, 1193-1194, (1961).
<http://dx.doi.org/10.1038/1911193a0>
- [15] Pizzarello, S., and Huang, Y. Molecular and isotopic analyses of Taghis Lake alkyl di-carboxylic acids. *Meteoritics and Planetary Science*, **37**, 687-696, (2002).
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00848.x>
- [16] Spinks, J.W.T., & Woods, R. J. *Introduction to Radiation Chemistry*. New York, John Wiley and Sons, Inc., (1990).
-

Stability of
Aspartic Acid
at 77°K under
Gamma Radiation
in a Comet Cores
Simulation:
Implications
for Chemical
Evolution Studies



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/radphyschem

Study of L-aspartic acid for its possible use as a dosimeter in the interval of 3.4–20 kGy at different irradiation temperatures

Adriana Meléndez-López^a, Alicia Negrón-Mendoza^{a,*}, Virginia Gómez-Vidales^b, Roberto M. Uribe^c, Sergio Ramos-Bernal^a^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, D.F. A.P. 70-543 México DF, México^b Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, México D.F., México^c Kent State University College of Technology, Kent, OH 44242, USA

HIGHLIGHTS

- The ESR aspartic acid response was studied at different irradiation doses' interval and shows a linear response from 3.4 to 20 kGy at 298 K.
- The changes in the ESR signal as a function of the irradiation temperature were investigated.
- Several radicals induced by irradiation produce the ESR signals and two of these radicals are stable at room temperature.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2013

Accepted 7 March 2014

Available online 19 March 2014

Keywords:

Amino acids
L-aspartic acid
Dosimeter
Gamma radiation
Low temperature

ABSTRACT

Certain commercial applications of radiation processing increase the efficiency of chemical reactions at low temperatures to decrease the free radicals in the bulk material and avoid the synergistic effects of heat. Such applications have motivated the search for a reliable, low-temperature dosimeter for use under the conditions of the irradiation process. For this purpose, polycrystalline samples of L-aspartic acid (2-aminobutanedioic acid) were irradiated with gamma rays at low temperatures and doses in the kiloGray range (3.4–64 kGy).

The potential use of the aspartic acid system as a chemical dosimeter is based on the formation of stable free radicals when the amino acid is exposed to ionizing radiation. These radicals can be studied and quantified using electron spin resonance (ESR). The response curves at different temperatures show that the intensity of the ESR spectra (the five characteristic lines) depends on the dose received. The response of the dosimeter increases with increasing temperature, and this relationship is linear up to 20 kGy at 298 K. The decay characteristics show that the change in the ESR signal over time is low and reproducible. In addition, the L-aspartic acid dosimeter is easy to handle and has low cost.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The radiation chemistry of amino acids has been intensively studied because of the biological significance of these molecules; they assist in understanding radiolysis of proteins and are present in foodstuffs that are candidates for preservation using ionizing radiation (Patten and Gordy, 1961; Box, 1977; Garrison, 1979; Maghraby, 2012). Amino acids are simple organic compounds, but they have a complex solid-state radiation-chemistry behavior. For example, for glycine and alanine, the nature of the R substituent on the α -carbon atom is largely responsible for radical intermediates formed during irradiation (Meshitsuka et al., 1964; Garrison, 1979; Sagstuen et al., 2004). The

electron spin resonance (ESR) signals produced by radicals formed during irradiation in the solid state can be measured using ESR spectroscopy. Several organic compounds, such as alanine, are widely used for routine dosimetry in radiation processing with gamma radiation (Negrón-Mendoza et al., 2012).

The dosimeters used for different applications should be calibrated under irradiation conditions as similar as possible to the actual measurement conditions. The experimental response of the dosimeter as a function of the irradiation temperature plays an important role and this effect has consequences in the practical applications of dosimetry. It is obvious that significant errors may occur if the temperature response in the dosimeter is not taken into consideration. This issue is relevant to irradiation of frozen products, such as the irradiation of sea products and certain polymerization reactions that take place below room temperature (Rohani et al., 2007; Hajare et al., 2010).

* Corresponding author. Tel.: +52 5556224674; fax: +52 5556162233.

E-mail address: negrón@nucleares.unam.mx (A. Negrón-Mendoza).

The purpose of the present study is to examine the behavior of L-aspartic acid as a possible dosimeter over the interval from 3.4 to 20 kGy at different irradiation temperatures.

2. Experimental procedures

2.1. Samples

L-aspartic acid of the highest purity available was purchased from Merck Co. (USA) and was used without further purification. 50 mg (as a powder), was placed in a glass tube inside a Dewar flask at different temperatures in the presence of oxygen.

2.2. Irradiation

The amino acid powder samples were exposed to gamma irradiation with a cobalt-60 Gammabeam 651PT facility at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. The absorbed doses were between 3.4 and 64 kGy at a fixed position with a dose rate of 212 Gy/min. The samples were irradiated at room temperature (298 K), dry ice temperature (195 K), and liquid nitrogen temperature (77 K) inside a Dewar flask. For each dosage, two samples were irradiated and analyzed. The dose rate was determined using the ferrous ammonium sulfate-cupric sulfate dosimeter (Spinks and Woods, 1990). To pre-equilibrate the dosimeters to a specific temperature, the dosimeters were placed in the Dewar cylinder irradiation assembly and thermally equilibrated for at least 30 min before they were placed in the gamma source. At each of the selected temperatures, the response curve of the dosimeter was determined.

2.3. Analysis by ESR

The samples were analyzed using electron spin resonance (ESR) immediately after irradiation. The ESR analysis was conducted at the Instituto de Química-UNAM on 20 ± 0.1 mg of the sample in a quartz tube at room temperature. We used a JEOL JES-TE300 spectrometer operating in the X-Band at 100-kHz modulation frequency with a cylindrical cavity in mode TE_{011} that was equipped with a variable temperature unit. The external calibration of the magnetic field was made using a precision gaussmeter, JEOL ES-FC5. The spectrometer settings for all spectra were as follows: microwave power 1 mW; center field 334 ± 10 mT; microwave frequency 9.44 GHz; modulation width 0.079 mT; time constant 0.1 s; amplitude 125; sweep time 120 s; and 1 scan. The readings were taken at a vertical peak height. The analyses were performed at room temperature. The hyperfine coupling constants ($hfcc$) A are given in mT and the g values reported are given as ± 0.0003 .

To observe the evolution of the signal as a function of temperature, one sample was irradiated at 4 kGy and 77 K; the response was measured while the temperature in the spectrometer was changed to 115 K and then to 298 K.

3. Results and discussion

3.1. ESR spectra

The ESR spectra of powders (like in this case) are broad lines due to the formation of more than one radical species and the many possible orientations of these radicals in the magnetic field. The resulting ESR signal for L-aspartic acid consists of several lines caused by the formation of various free radicals. Two of them are stable at room temperature and can be used for dosimetric purposes. Oxidation–reduction processes produce the radicals observed. They appear in the

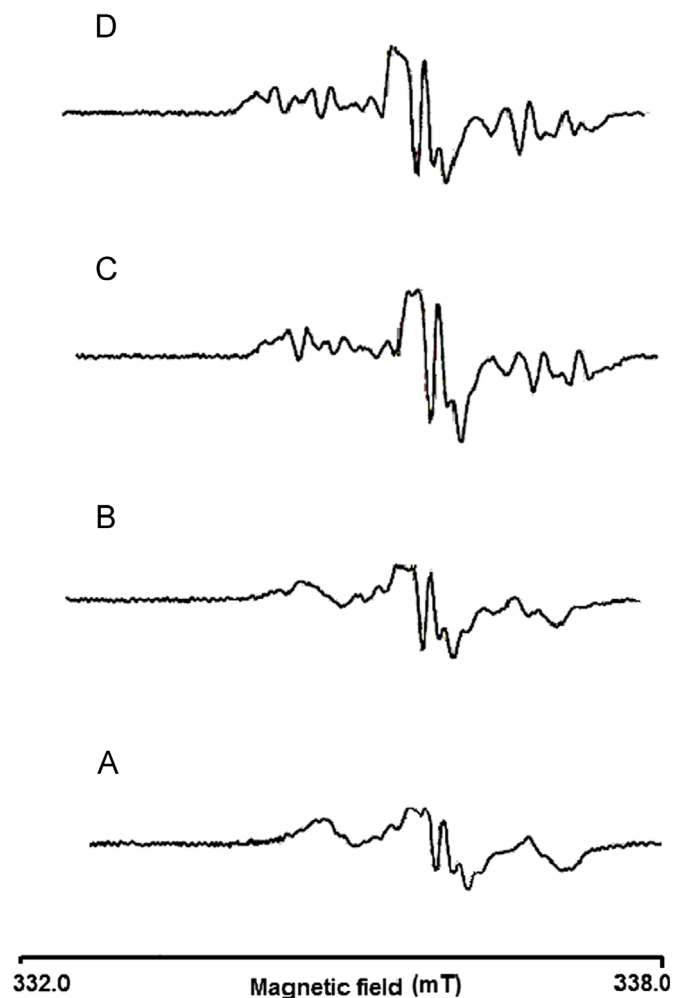


Fig. 1. ESR spectra of samples irradiated at 77 K with a dose of 4 kGy, while changing the temperature of ESR measurement from 115 to 298 K. Legend: A. 115 K, B. 143 K, C. 285 K, and D. 298 K.

dose interval of 3.4 to 64 kGy and at temperatures in the range of 77–298 K. When the irradiation is performed at low temperatures (77 K or 195 K), the concentration of radicals formed is lower than for samples irradiated at a higher temperature (298 K), based on the signal strength obtained using ESR. The response for this molecule depends on the irradiation temperature.

An irradiated sample at 77 K was analyzed by increasing the temperature *in situ* in the ESR spectrometer. This technique is used to identify different radical species in the mixture based on differences in their relaxation times. The spectral parameters g and A are then calculated using a simulation program. This was performed only for two more abundant radicals. These results are presented in Fig. 1 and an evolution of ESR spectra of samples irradiated at 77 K with an irradiation dose of 4 kGy while changing the temperature of the analysis from 115 to 298 K can be seen.

It is beyond the scope of this paper to assign the nature of the radicals derived from irradiation of L-aspartic acid. To corroborate the formation of some of the free radicals detected by Strzelczak et al. (2007a) in our experiments, the sample irradiated at 4 kGy with an irradiation temperature of 77 K was chosen to determine some parameters for the radicals. This sample was chosen because its spectrum presented more important lines of species and other signals were small. One radical is observed as a multiline, the hyperfine coupling constant of $A_N = 2.2$ mT and $A_H = 4.2$ mT with $g = 2.0035 \pm 0.0003$ assigned to the aspartic acid decarboxylated radical from the alpha Carbon of aspartic acid ($HO_2C-CH_2C \cdot H-NH_2$)

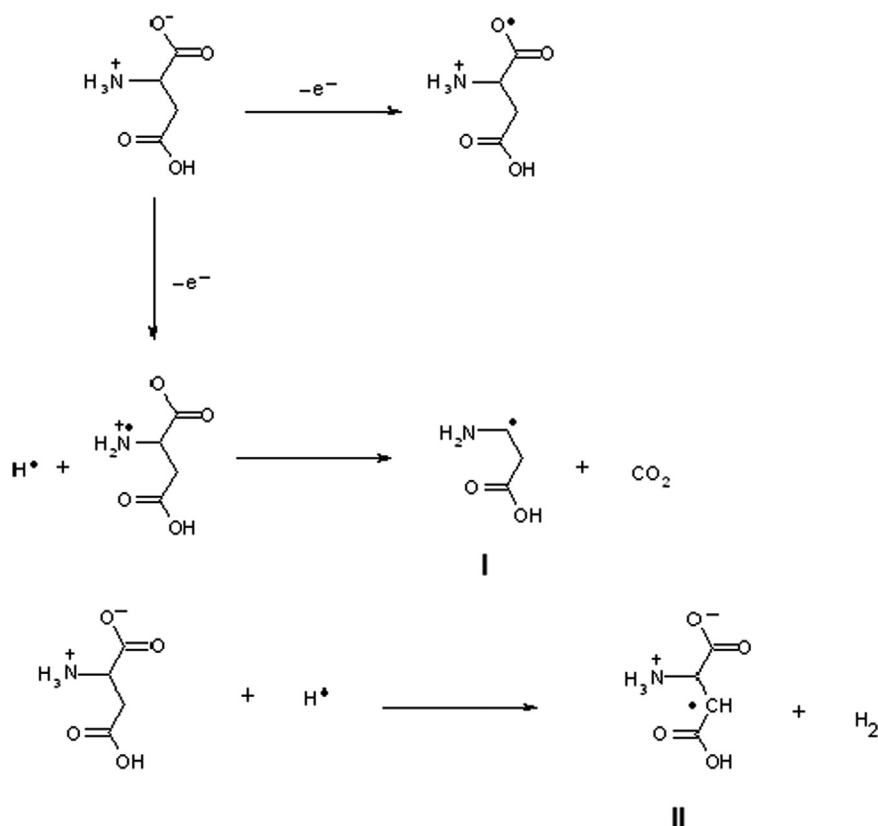


Fig. 2. Suggested sequence of radiation-induced processes in aspartic acid in solid state, as a powder (radicals I and II).

(Fig. 2 radical I). These signals overlap with another doublet of doublets that was observed when the temperature was raised from 77 to 298 K (Fig. 1), and corresponds to another radical with $A_{\text{H}\alpha}=1.15$ mT and $A_{\text{H}\beta}=0.35$ mT with $g=2.0048 \pm 0.0003$ that also only couples with two H nuclei. This signal was assigned to the hydrogen abstraction radical from the methylene group in the side chain of the aspartic acid ($\text{HO}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{HO}_2\text{C})-\text{CH}-\text{NH}_2$) (Fig. 2 radical II), in agreement with Strzelczak et al. (2007a, 2007b). These radicals are products of the oxidation process. By the reduction route, the deaminated radical ($\text{HO}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$) is formed (Contineanu et al., 2008). The suggested sequence of radiation-induced processes in L-aspartic acid is presented in Fig. 2.

3.2. Effect of the irradiation temperature

Fig. 3 shows the ESR spectra for samples irradiated at 195 K at different absorbed doses. No signal was observed when the material was not exposed to gamma radiation. The concentrations of radicals evolve as the temperature of the sample increases until the usual ESR signal at room temperature is obtained.

Fig. 4 shows the effect of irradiation temperature on the response of L-aspartic acid irradiated at different doses (3.4 kGy, 6.4 kGy, 12.75 kGy and 38.2 kGy) and at three different temperatures (77 K, 195 K and 298 K). Fig. 5 shows the dose–response behavior, measured as the peak-to-peak height vs. irradiation dose. As shown in this figure, the irradiation temperature affects the ESR response. Calibration curves for room temperature (298 K) and 195 K are represented as second-order polynomials with correlation coefficients greater than 0.9. It can be seen from the shape of the curves that the radical concentration increases linearly with the irradiation dose. Fig. 6 shows the linear regions for the dose–response curve at different temperatures: from 3.4 to 60 kGy for 77 K, 3.4 to 25 kGy for 195 K and 3.4 to 20 kGy for 298 K. Most of the sterilization procedures in the industry fall into this dose interval (Maghraby, 2012). The response tends

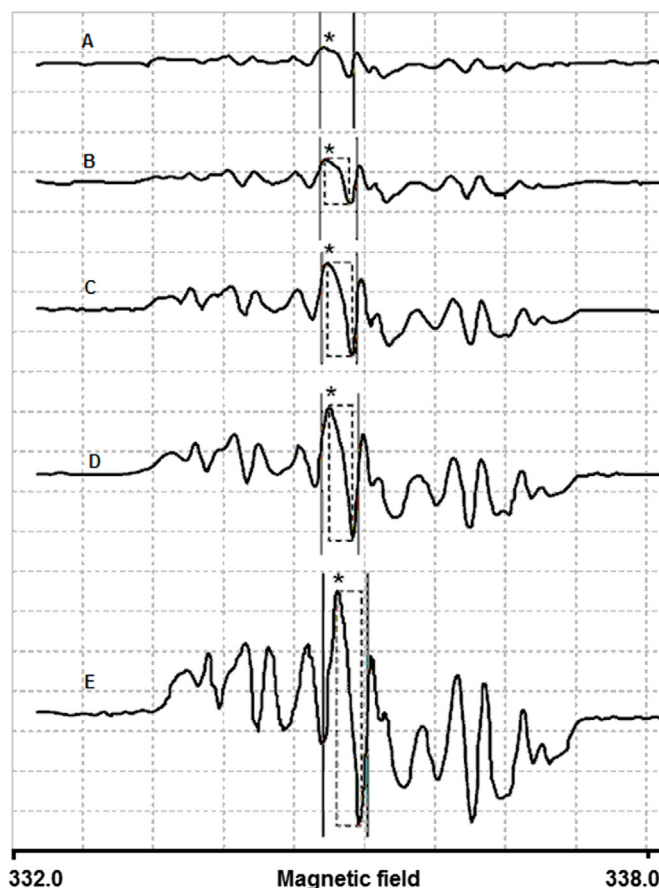


Fig. 3. ESR spectra for samples irradiated at 195 K at different absorbed doses. A. 3.4 kGy, B. 6.4 kGy, C. 12.75 kGy, D. 25.5 kGy and E. 38.2 kGy.

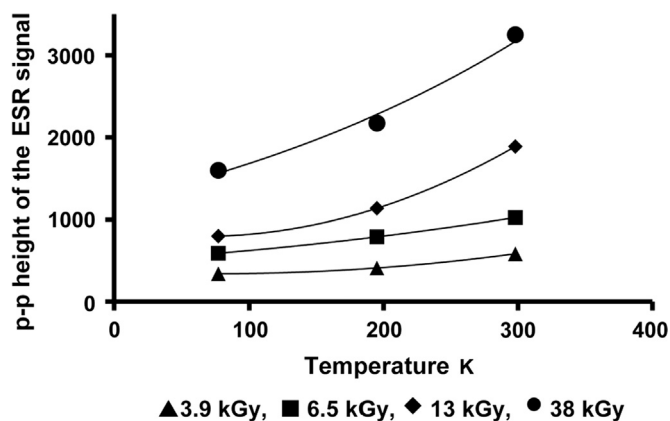


Fig. 4. Effect of irradiation temperature on the response of L-aspartic acid irradiated at different doses, p-p height of the ESR signal of samples irradiated at 4 kGy, 6.4 kGy, 12.75 kGy and 38.2 kGy at 3 different temperatures (77 K, 195 K and 298 K).

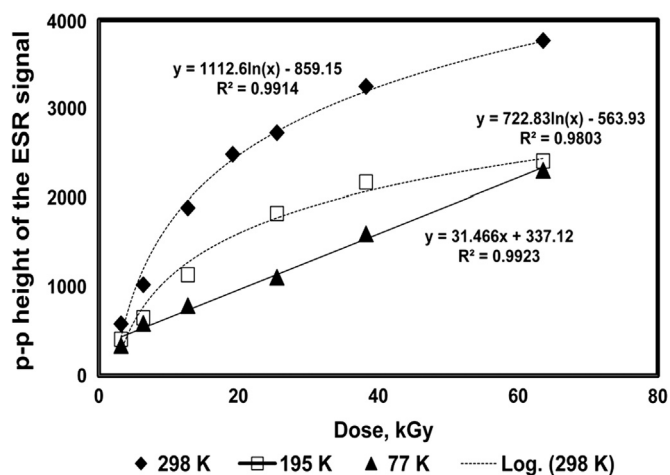


Fig. 5. Dose-response curves for aspartic acid irradiated at different temperatures and doses. The X-axis corresponds to the irradiation dose in kGy, and the Y-axis to the peak height distance of the first derivative of the ESR signal. Trend line analysis for low doses is represented by a linear relationship. Legend: ♦ 298 K, □ 195 K and ▲ 77 K.

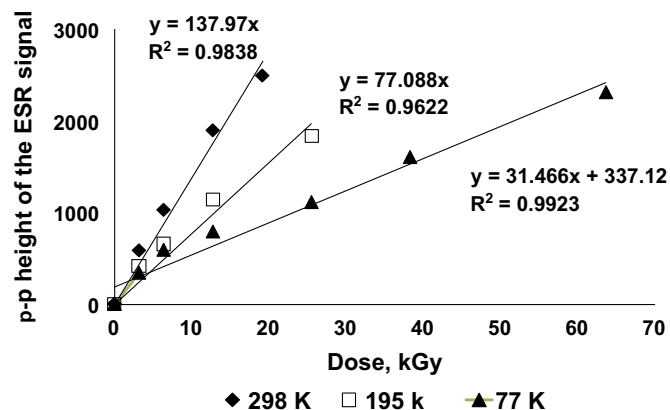


Fig. 6. Linear range interval of the dose-response curves irradiated at different temperatures and doses. Legend: ♦ 298 K, □ 195 K and ▲ 77 K.

toward saturation; this can be attributed to the radiolytic process, which involves the formation and disappearance of radicals by gamma radiation (Contineanu et al., 2008). When the temperature is raised from 77 K to 195 K and then to 298 K, the population of radicals increases, most likely because at low temperature, the probability of

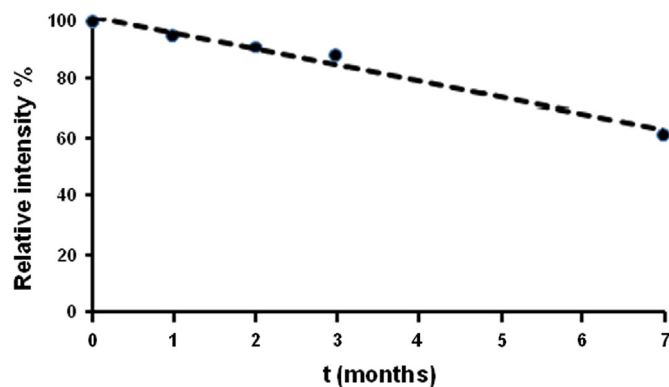


Fig. 7. Post-irradiation response of irradiated L-aspartic acid powder at 298 K as a function of storage time after irradiation.

recombination of the primary radicals increases, while the mobility of free radicals decreases considerably, these processes been functions of temperature (Vereshchinskii and Pikaev, 1964).

3.3. Stability of signals

The time stability of the irradiation-induced radicals in the samples is an important factor for dosimetric purposes. The stability of the long-term signals in the ESR was studied by observing the fading of the signal for about seven months. Fig. 7 shows the post-irradiation response of the irradiated L-aspartic acid powder at 298 K. The ESR signal decreased by 12% three months after irradiation of the sample.

4. Conclusion

We studied the response of the L-aspartic acid powder to irradiation at room temperature (298 K) and at low temperatures. When irradiation takes place at 77 K and 195 K, the concentration of the resulting radicals is low compared with the concentration of the radicals formed at the higher temperature (298 K). The dose-response curve showed linear behavior at 77 K from 3.4 to 60 kGy, at 195 K from 3.4 to 25 kGy, and at 298 K from 3.4 to 20 kGy. The ESR signal decreased by 12% after three months compared with the signal taken immediately after irradiation, and this result is highly reproducible. We conclude that the irradiation temperature does affect the response of this dosimetric system; however, it can be used for dosimetric purposes for irradiation processes, especially those that take place at low temperatures (77 K and 195 K), and in the interval of 3.4 to 20 kGy. Its advantages over other dosimeters are that L-aspartic acid is easily handled, is inexpensive, and has a reproducible response.

Acknowledgments

This work was supported by PAPIIT Grant no. IN110513 and the CONACYT 168579 grant. A.M. was supported by a CONACYT fellowship. Technical support from C. Camargo and F. Flores is also acknowledged. We thank the unknown referees for their valuable comments.

References

- Box, H.C., 1977. Radiation Effects ESR and ENDOR Analysis, 150–152. Academic Press, New York, pp. 120–122.
- Contineanu, M., Contineanu, J., Neacsu, A., Perisanu, S., 2008. Kinetics of the thermal disappearance of radicals formed during the radiolysis of aspartic acid. Rev. Chim. 59, 1382–1386.

- Garrison, W.M., 1979. The radiation chemistry of amino acid, peptides and proteins in relation to the radiation sterilization of high-protein foods. Department of Energy, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California Series, Paper LBL-8928.
- Hajare, S.N., Saxena, S., Kumar, S., Wadhawan, S., More, V., Mishra, B.B., Parte, M.N., Gautam, S., Sharma, A., 2010. Quality profile of litchi (*Litchi chinensis*) cultivars from India and defect of radiation processing. *Radiat. Phys. Chem.* 79, 994–1004.
- Maghraby, A.M., 2012. Ionizing radiation induced radicals. In: Nenoj, M. (Ed.), *Current Topics in Ionizing Radiation Research*, 840. InTech, Croatia, ISBN: 978-953-51-0196-3, pp. 649–682.
- Meshitsuka, G., Shindo, K., Minegishi, A., Suguro, H., Shinozaki, Y., 1964. Radiolysis of solid glycine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37, 928–930.
- Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Uribe, R., Camargo, C., Gómez, V., 2012. The gamma ray response of alanine film dosimeters at low temperatures. *Appl. Radiat. Isot.* 71, 61–65.
- Patten, F., Gordy, W., 1961. Temperature effects on the formation of free radicals in the amino acids. *Radiat. Res.* 14, 573–589.
- Rohani, R., Nasef, M.M., Saidi, H., Dahlan, K.Z.M., 2007. Effect of reaction conditions on electron induced graft copolymerization of styrene onto poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) films: kinetics study. *Chem. Eng. J.* 132, 27–32.
- Sagstuen, E., Sandeud, A., Hole, E., 2004. The solid-state radiation chemistry of simple amino acids, revisited. *Radiat. Res.* 162, 112–119.
- Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1990. *Introduction to Radiation Chemistry*, third ed. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Strzelczak, G., Bergès, J., Houée-Levin, Ch., Pogoćki, D., Bobrowski, K., 2007a. EPR spectroscopy and theoretical study of gamma-irradiated asparagine and aspartic acid in solid state. *Biophys. Chem.* 125, 92–103.
- Strzelczak, G., Sadlo, J., Danilczuk, M., Stachowicz, W., Callens, F., Vanhaelewyn, G., Goovaerts, E., Michalik, J., 2007b. Multifrequency electron paramagnetic resonance study on deproteinized human bone. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 67, 1206–1209.
- Vereshchinskii, I.V., Pikaev, A.K., 1964. *Introduction to Radiation Chemistry*. Davey D. & CO. Inc., New York.



Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77 and 298 K): Implications for chemical evolution studies

A. L. Meléndez-López, S. Ramos-Bernal, and M. L. Ramírez-Vázquez

Citation: [AIP Conference Proceedings](#) **1607**, 111 (2014); doi: 10.1063/1.4890710

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4890710>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/1607?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[Radiolysis of alanine adsorbed in a clay mineral](#)

[AIP Conf. Proc.](#) **1544**, 7 (2013); 10.1063/1.4813453

[Electrical Properties of High Temperature Insulation Coatings under various Pressures at 298 K and 77 K](#)

[AIP Conf. Proc.](#) **899**, 431 (2007); 10.1063/1.2733221

[Internal Friction Studies in Nickel Crystals from 77° to 298°K](#)

[J. Appl. Phys.](#) **41**, 42 (1970); 10.1063/1.1658359

[Model for OHRadical Stabilization in Ice at 77°K under \$\gamma\$ Irradiation](#)

[J. Chem. Phys.](#) **39**, 390 (1963); 10.1063/1.1734259

[Adsorption Studies on Clay Minerals. I. Chromatography on Clays](#)

[J. Chem. Phys.](#) **20**, 157 (1952); 10.1063/1.1700160

Stability of Guanine Adsorbed in a Clay Mineral under Gamma Irradiation at Temperatures (77 and 298 K): Implications for Chemical Evolution Studies

A. L. Meléndez-López¹, S. Ramos-Bernal¹, and M. L. Ramírez-Vázquez²

¹*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
Cd. Universitaria, A. P. 70-543, 04510 México, D. F. México*

²*Unidad Académica de Estudios Nucleares,- Universidad Autónoma de Zacatecas UAZ.
Jardín Juárez 147, Centro Histórico, 98000 Zacatecas, México*

Abstract: Chemical evolution is a physical and chemical preamble prior the appearance of life. In these processes, clay minerals might have played an important role on the early Earth. The relevance of these solids in the emergence of life is due to their ancient origin, wide distribution, and especially, their physico-chemical properties. Clays, therefore, are considered the most likely inorganic materials to promote organic reactions in the primitive Earth. John D. Bernal suggested clays as concentrators of biological precursor molecules, as catalysis and clays might protect these molecules from high-energy radiation. On the other hand, nucleic acid bases and their derivatives are important compounds in biological systems. Their synthesis and stability in environmental conditions are of paramount importance in chemical evolution.

The aim of this work is to extend the knowledge of the role of clays in the prebiotic epoch in relation to the behavior of guanine, a nucleic acid base, adsorbed in a clay mineral. To this end, we studied its adsorption in clays, its site of binding, and its survival under a high radiation field and at different temperatures and pH. The results showed guanine adsorption onto clays increased with the decreasing of the pH. This result could be explained by electrostatic forces between guanine positively charged at an acid pH and the negatively charged interlamellar channel of the clay. X-ray diffractograms showed that guanine is adsorbed onto the clay at the interlayer channel.

To study the survival of guanine in a high radiation field, the system guanine-clay was irradiated under different irradiation doses, temperatures, and pH. The results showed that more than 90% of the guanine survives, and when the radiolysis is made without clay, the decomposition of this molecule occurs at low irradiation doses. The radiolysis performed at 77 K showed very low decomposition, which is important in cometary chemistry. These results show the protection role of the clay toward ionizing radiation of an organic compound adsorbed into it.

Keywords: clay minerals, gamma radiation, guanine, chemical evolution

PACS: 82.50.-m, 82.30.Lp

INTRODUCTION

Clays were present in large amounts on the prebiotic Earth crust after the formation of the hydrosphere and may have played an important role in the process of chemical evolution [1]. They are important due to their strong affinity to organic molecules and because they could have played a possible role as protective agents against a source of energy [2].

During a lecture in 1947, J. D. Bernal proposed that clay minerals might have an important role in prebiotic synthesis. Clay minerals were necessary (1) to concentrate the organic molecules present in a diluted ocean by adsorption on clay deposits; (2) to catalyze the polymerization of the adsorbed organic compound; (3) to protect these organic molecules from destruction by high-energy radiation; and (4) to possibly induce the chirality in contemporary molecules. The investigation of the role of clays in prebiotic organic synthesis ranges from mere adsorbents and catalysts to the controversial claim that clays were the first functional templates [3].

Radiation Physics

AIP Conf. Proc. 1607, 111-115 (2014); doi: 10.1063/1.4890710
© 2014 AIP Publishing LLC 978-0-7354-1243-9/\$30.00

On the other hand, purines and pyrimidines are fundamental in present living beings as part of genetic material, energetic molecules ATP, etc.; therefore, the study of the mechanism interaction of purines and pyrimidines with mineral surfaces also has a significant impact on several aspects of prebiotic chemical evolution [4].

Adsorption is the process through which a net accumulation of a substance occurs at the common boundary of two contiguous phases. Adsorption studies with montmorillonite and organic molecules have shown that it is highly pH dependent; increasing at acidic pHs due to ion-exchange reactions onto negatively charged clay surfaces [5]. Montmorillonite has two different sites of binding. These sites can be either at the edges or in the interlamellar channel [6].

MATERIALS AND METHODS

Glassware and solutions

Triple distilled water and high purity reagents (Sigma, Co., USA) were employed in all the experiments. Water solutions of guanine ($C_5H_5N_5O$) were prepared (5×10^{-4} mol.L⁻¹). Na-Montmorillonite from the Source of Clay Minerals Repository of the Clay Mineral Society was employed as an adsorbent surface.

Preparation of samples

Since the presence of impurities in samples that are irradiated can give rise to critical errors, all chemicals and glassware were handled to minimize contamination. The glass materials were treated with a warm mixture of HNO₃ and H₂SO₄ for 30 minutes, followed by a washing with distilled water and heating in an oven at 300°C overnight.

Adsorption / desorption experiments

Solutions of guanine at different pH values (2, 6, 9, and 12) were prepared. The used montmorillonite has an ion exchange capacity of 101 meq of Na⁺/100 g of clay. To prepare the clays-guanine system, 0.1 g of clay was mixed with 3 mL of the corresponding dissolution in continuous agitation on a plate at 150 rpm for 30 min. X-ray diffraction was used to characterize the clay. The percentage of adsorption was determined by comparing the supernatant with a standard solution; both UV-vis and HPLC were employed for the analysis.

Desorption was carried out by changing the pH and adding KOH (0.1 mol.L⁻¹) to the solid previously separated by centrifugation. The recovery of the guanine was done after three cycles of treatment with KOH. It was possible to desorb all guanine from the clays.

Radiolysis

Aliquots of 5 mL of guanine in the aqueous solution 5×10^{-4} mol.L⁻¹ were bubbled with argon to eliminate dissolved oxygen. They were irradiated in a gamma source (Gammabeam 651-PT) at room temperature (298 K). Irradiation doses were from 0 to 4.2 kGy. A set of samples was also irradiated at liquid nitrogen temperature (77 K). Samples of guanine-clay system were irradiated in a solid state from 1.6 to 62.4 kGy. The dose was evaluated using a ferrous sulfate–copper sulfate dosimeter. The dose rate was 160 Gy/min.

Analysis

For the guanine analysis, spectroscopic and chromatographic techniques were employed. High Performance Liquid Chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) analysis was made in a Waters Zspray ESI SQ Detector 2 with 515 HPLC Pump. UV analysis to monitor the survival of guanine was followed at 272 nm in a Varian Cary 100 Scan spectrophotometer. The clay was analyzed by IR spectroscopy in a Perkin

Elmer precisely FT-IR Spectrophotometer Spectrum 100 and by an X-ray spectroscopy with a Siemens D5000 diffractometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption

The mechanism of adsorption and the affinity between a particular ligand and a surface can be obtained by studying the dependence of the amount of ligand adsorbed as a function of pH. The adsorption of guanine onto montmorillonite was strongly pH dependent (Figure 1).

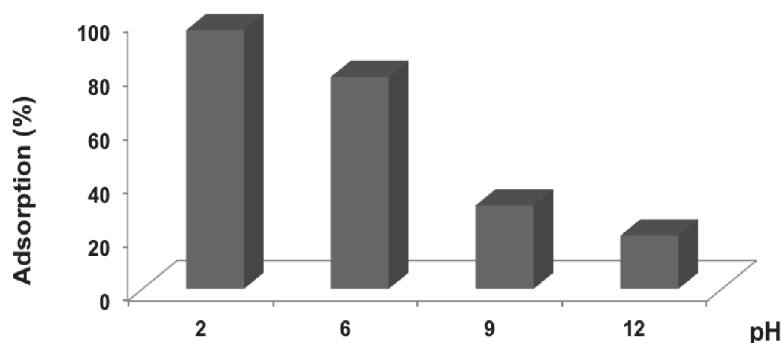


Figure 1. Adsorption of guanine at different pH onto Montmorillonite

To identify the place where guanine bound to the clay, an X-ray diffraction analysis was performed. and it showed that the adsorption is in the interlamellar channel, due to an increase of the interlamellar channel after the adsorption of guanine. (Figure 2).

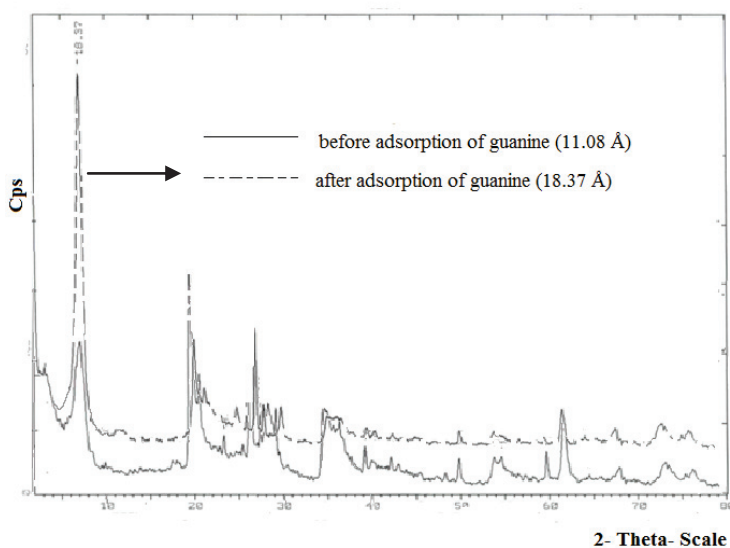


Figure 2. Increases of interlamellar channel from 11.08 Å to 18.37 Å, after adsorption of guanine

In addition, the IR analysis of the clay shows that guanine is adsorbed on clay. In the spectrum, three significant bands are observed (Figure. 3). One is a band at 3300 cm^{-1} , corresponding to the vibration of the N-H bond (1). The second band is the vibration of the C=O present in the amide (2), which appears en 1646 cm^{-1} , and finally, the third one is in 1425 cm^{-1} , corresponding to the N-C bond (3).

The analyses of irradiated samples at different doses at room temperature (298 K) show that the presence of clay drastically reduces the decomposition of the guanine as compared with the irradiation of the guanine solution without clay (Figure 4). In these experiments, the role of clays as the protector of the organic molecules was observed. Experiments performed at low temperature (77 K) show a 100% recovery of the guanine molecule, showing the stability of this compound in the conditions that can be correlated to cometary chemistry.

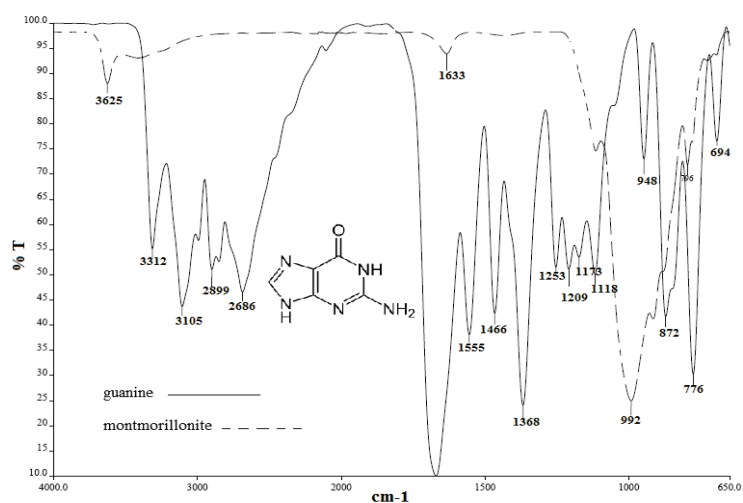


Figure 3. IR spectroscopy analysis, as guanine get adsorbed onto Na-montmorillonite

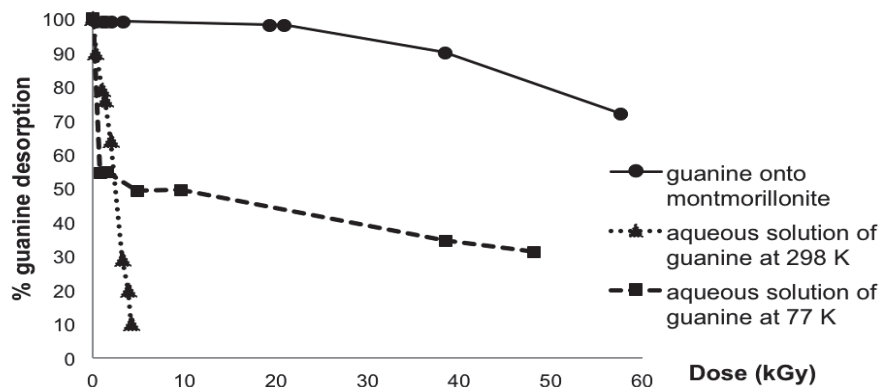


Figure 4. Decomposition of guanine as a function of the irradiation dose

REMARKS

Guanine is readily adsorbed onto the clay at acid pH. The presence of the montmorillonite modifies the decomposition of guanine by gamma radiation. The decomposition considerably decreased in the presence of clay. These results show that clays may have played an important role as protective agents toward the degradation of some type of molecules exposed to a high radiation field. This is a distinct advantage since the molecules that were formed by ultraviolet light, ionizing radiation, or electrical discharges had to survive in order to interact with each other to form molecules that are more complex. The mechanism for this protection role is currently being analyzed and may be the result of an energy transfer process.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the PAPIIT grant IN110513-RR110513 and the CONACyT 168579 grant. A. M. was supported by a CONACyT fellowship. We thank Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM. The technical support from C. Camargo, B. Leal, and F. García-Flores is also acknowledged.

REFERENCES

1. Ramos, M. E., Huertas, F. J., Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions, *Applied Clay Science* 80-81, pp. 10-17 (2013).
2. Ponnampertuma, C., Shimoyama A., Friebele, E., Clay and the Origin of Life, *Origins of Life* 12, pp. 9-40 (1982).
3. Cairns-Smith, A.G., The Origin of life and the nature of the primitive gene, *J. Theory. Biol.* 10, pp. 53-88 (1966).
4. Parbhakar, A., Cuadros, J., Sephton, M.A., Dubbin, W., Coles, B.J., Weiss, D., Adsorption of L-lysine on montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 307, pp. 142-149 (2007).
5. Cuadros, J., Aldega, L., Vetterlein, J., Drickamer, K., Dubbin, W., Reactions of lysine with montmorillonite at 80 °C: implications for optical activity, H⁺ transfer and lysine- montmorillonite binding, *Journal of Colloid and Interface Science* 333, pp. 78-84 (2009).
6. Negrón, A., Ramos, S., The role of clays in the origin of life, in ed. J. Chela-Flores, G. Lemarchand and J. Oró, *Kluwer Academic Publisher Amsterdam*, pp. 183-194 (2004).