



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

46
225

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA
RADIORACEMIZACION DE AMINOACIDOS EN
AMBIENTES TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES
PRIMITIVOS.**



COMITÉ PROFESIONALES
ING. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ALFREDO ROMERO DELGADO

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. HELIO FLORES RAMIREZ
Vocal Prof. RAFAEL NAVARRO GONZALEZ
Secretario Prof. ROCIO POZAS HORCASITAS
1er. suplente Prof. XOCHITL AREVALO MORA
2do. suplente Prof. HOMERO HERNANDEZ MONTES

Sitio donde se realizó el tema:

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior, C.U., A. Postal 70-543, México D.F. 04510, México.

Asesor del tema:



Dr. Rafael Navarro González.

Sustentante:


Alfredo Romero Delgado

**Estudio computacional de la radiorracemización
de aminoácidos en ambientes terrestres y extraterrestres
primitivos.**

*A todas aquellas personas, familiares,
amigos y maestros que han contribuido en
mi formación personal y profesional*

Muchas Gracias.

	Página
1. ANTECEDENTES	1
2. TEORÍAS SOBRE EL ORIGEN DE LA QUIRALIDAD	9
2.1 Hipótesis bióticas	9
2.2 Hipótesis abióticas	10
3. OBJETIVOS	22
4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL	23
4.1 Radiólisis de soluciones acuosas	23
4.1.1 Radiólisis del agua	23
4.1.2 Radiólisis de aminoácidos	28
4.2 Programa	37
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5.1 Mecanismo de radiólisis	39
5.1.1 Soluciones puras de aminoácido	39
5.1.2 Mezcla de aminoácidos	49
5.2 Radiorracemización en océanos primitivos	53
5.3 Radiorracemización en núcleos cometarios	56
6. CONCLUSIONES	62
7. PERSPECTIVAS DE LOS RESULTADOS	64
8. BIBLIOGRAFÍA	66

1. ANTECEDENTES

Uno de los planteamientos más interesantes que se puede hacer el ser humano es preguntarse cómo se originó la vida en la Tierra. Tan difícil pregunta parece tener una respuesta igualmente difícil, ya que dicho cuestionamiento es tan antiguo como antigua es la presencia del hombre sobre el Planeta y aún no se ha podido responder satisfactoriamente.

Haciendo un breve resumen de un libro clásico titulado: "Origen de la vida sobre la tierra" de A. I. Oparin (1973) sobre este problema, encontramos que las primeras ideas de las que se tiene registro proponían que la vida se generaba espontáneamente. Todos los filósofos griegos, desde Tales de Mileto a Epicurio y los estoicos, admitían la generación espontánea de los organismos como un hecho indudable. El nacimiento primario de los seres vivos a partir del agua y limo, según Demócrito (460-360 a. C.), tiene lugar por efecto de un acoplamiento, que aunque casual sería absolutamente definido, de los átomos en su movimiento mecánico, al encontrarse y unirse las minúsculas partículas de tierra húmeda con los átomos de fuego. Según Aristóteles (384-322 a. C.) los seres vivos se generan no solamente a partir de sus semejantes, sino también a partir de la materia inerte. "Idénticos son, describe Aristóteles, los animales nacidos de la tierra, de las secreciones pútridas o por el acoplamiento de otros animales", "y entre las plantas ocurre de igual modo: algunas surgen de las semillas; otras, como espontáneamente, mediante la fuerza de la Naturaleza, nacen por putrefacción de la tierra o de ciertas porciones de las plantas".

Los gusanos comunes, las larvas de las abejas y avispas, así como también las garrapatas, luciérnagas y otros insectos diversos, se engendran, según Aristóteles, del rocío, por descomposición

del limo y del estiércol, de la madera seca, cabellos, sudor y carne. Las lombrices intestinales de todo tipo se generan de porciones del cuerpo en putrefacción y de los excrementos. Los mosquitos, las moscas, la polilla, los escarabajos estiercoleros, las cantáridas, las pulgas, chinches y piojos (adultos y larvas), nacen del limo de los pozos, ríos y lagos, del humus de los campos, del moho y estiércol, de la madera y frutos descompuestos, de las basuras animales y suciedades de todas clases, de la madre del vinagre y también de la lana vieja. De manera semejante podrían engendrarse también algunos seres vivos superiores, emanados primeramente bajo la forma de gusanos.

El pensamiento aristotélico ejerció una enorme influencia sobre todo el curso ulterior de la cuestión del origen de la vida. Con su autoridad suprema, el mencionado filósofo confirmó la validez de unos datos que habían sido obtenidos gracias a observaciones de tipo ingenuo e inmediato, decidiendo así la suerte de la doctrina de la generación espontánea para muchos siglos futuros. Todas las escuelas filosóficas posteriores, tanto griegas como romanas, compartieron plenamente la opinión de Aristóteles referente a la posibilidad de la autogénesis de los seres vivos. Sin embargo, los fundamentos teóricos de este "fenómeno" fueron adquiriendo con el tiempo un carácter cada vez más idealista e incluso místico.

Durante todo el transcurso de la Edad Media, la creencia de la generación espontánea imperó sin excepción sobre la mente de los pueblos. "A lo largo del Medievo, el pensamiento filosófico podía subsistir tan sólo mientras tuviera un carácter teológico, hallándose subordinado a una u otra doctrina de la Iglesia". Las cuestiones filosóficas obtenían derechos de ciudadanía solamente a condición de que representasen un apéndice de algún problema teológico. La Filosofía era la "sierva de la Teología". Las cuestiones científico-naturales eran relegadas a un plano secundario. Se juzgaba acerca de la

naturaleza circundante, no a través de observaciones y experimentos, sino mediante el estudio de la Biblia y Obras de Teología.

A modo de ejemplo, citaremos aquí a uno de los más prestigiosos representantes del aristotelismo escolástico, el dominico Alberto von Bollstadt, también conocido como San Alberto Magno (1193-1280). Según la tradición, San Alberto Magno se interesó activamente en el estudio de la zoología, botánica, alquimia y mineralogía. Sin embargo, en sus numerosas obras dedica bastante menos espacio a las observaciones personales que a los elementos tomados de autores antiguos. Con respecto al problema del origen de la vida, San Alberto se mantiene íntegramente fiel a la doctrina de la generación espontánea, y en su libro "*De mineralibus*" (Sobre los minerales) subraya especialmente el hecho de que la génesis de criaturas vivientes por la putrefacción es el resultado de la "fuerza vivificadora" de las estrellas. Santo Tomás de Aquino (1225-1274), discípulo de San Alberto Magno, defendió esta misma tesis. En su obra fundamental *Summa Theologica*, al referirse a la cuestión del origen de los seres vivos, parte por un lado de los conceptos que él atribuye a Aristóteles, y por otro, de la noción de San Agustín de la "fuerza generadora". A este propósito, Santo Tomás admite la plena posibilidad de la generación espontánea de tales animales como son los gusanos, ranas y serpientes, en el curso de la putrefacción y por efecto del calor solar. Pero además, incluso aquellos gusanos que en el Infierno atormentan a los condenados, según el pensar de este filósofo, serían el resultado de la putrefacción de sus pecados. De aquí se deducía que los diversos parásitos dañinos pueden nacer como consecuencia de las maquinaciones del diablo y de los espíritus a él sometidos.

Durante la segunda mitad del siglo XVI y, especialmente, en el siglo XVII, las observaciones de los fenómenos naturales se tomaron cada vez más precisas. Copérnico (1473-1543), Bruno (1548-

1600) y Galileo (1564-1642) entierran el viejo sistema de Ptolomeo y crean teorías correctas sobre el universo de estrellas y planetas que nos rodea. Pero este florecimiento de las Ciencias Exactas no se extendió todavía a las cuestiones biológicas. La fe en la generación espontánea de los seres vivos siguió formando parte del conocimiento de aquel entonces.

Las ideas de la generación espontánea de los seres vivos se mantuvieron así vigentes hasta que fueron probadas por Joblot en 1718. Este discípulo de Leeuwenhoek utilizó una infusión de heno, plagada de microorganismos; después de hervirla durante unos quince minutos, la vació a partes iguales en dos recipientes; entonces, antes de que se enfriaran, cerró uno de los envases herméticamente con pergamino, mientras que dejaba el otro al descubierto. En este último pululaban poco después unos seres vivos minúsculos (probablemente infusorios) que no surgían en el recipiente tapado con pergamino. Al término del experimento, arrancó la cubierta de este último, tras lo cual, este también se poblaba inmediatamente de microorganismos. Sin embargo, las experiencias de Joblot no llegaron a convencer a sus contemporáneos y cayeron más tarde en un olvido completo hasta que en 1862, Louis Pasteur y sus famosos experimentos, caracterizados por el uso riguroso del método científico, que marcaron una nueva etapa en las ciencias naturales, demostraron que los microorganismos y todos los seres vivos surgen mediante la reproducción de seres semejantes, terminando así con la teoría de la generación espontánea de los seres vivos.

Estos estudios crearon un conflicto para poder explicar racionalmente el origen de la vida, y es a partir de ahí que se ha desarrollado la teoría de Oparin-Haldane. Esta teoría propone que la vida en la Tierra surgió mediante la evolución gradual de la materia, en donde se sintetizaron moléculas complejas a partir de sencillas y en donde se tuvo que alcanzar un alto nivel de organización

molecular. De esta misma teoría se propusieron dos corrientes: 1. La vida es el producto de eventos fortuitos que casualmente coincidieron en lugar y tiempo; o 2. La vida es el producto de la evolución general del universo. Actualmente se cuenta con mayores evidencias que indican que la vida no es producto de la casualidad (Oparin, 1972), y por lo tanto, la aparición de la vida es el resultado y parte integral del desarrollo evolucionario general de nuestro planeta; la suerte no fue quien dirigió los eventos para que se originara la vida, sino que fueron las leyes universales las que determinaron su existencia. Oparin menciona que la vida es el resultado de sólo uno de los miles de procesos evolutivos de la materia en todo el cosmos, lo que implicaría pensar que si las leyes que rigen a la materia son universales, entonces la vida pudo surgir en muchas otras partes del universo, por lo que es posible que existan sistemas solares como el nuestro, en donde hay planeta(s) con vida como actualmente la conocemos. Es a partir de ahí que la búsqueda de vida extraterrestre esté sustentada científicamente y tenga mucha importancia en la confirmación de la hipótesis de Oparin-Haldane. Sin embargo, la búsqueda de vida fuera de nuestro planeta es sólo una pequeña parte de la cuestión fundamental: el origen de la vida en el universo. El estudio del origen de la vida en la Tierra presenta justamente un ejemplo de lo que pudo haber ocurrido en el cosmos un sinnúmero de veces.

De acuerdo con la teoría de Oparin, los procesos que precedieron a la vida en el planeta dependieron del grado de complejidad molecular, especialmente de los compuestos con carbono. Estos procesos pueden clasificarse en cuatro etapas:

1. Aparición de hidrocarburos, cianuros y sus derivados en el espacio cósmico y durante la formación de la Tierra, y su subsecuente procesamiento en la corteza, la atmósfera y la hidrósfera.
2. Formación de compuestos de carbono más y más complejos en la superficie terrestre. Aparición de la llamada "sopa primordial".

3. La formación, en esa sopa, de sistemas polimoleculares, autorreplicables y capaces de interactuar con el ambiente. Aparición de los protobiontes.

4. La posterior evolución de los protobiontes y el desarrollo de un metabolismo más perfecto. La formación de superestructuras moleculares acompañada de la selección prebiológica. La aparición de los organismos primordiales.

Evidencia de la primer etapa de esta teoría la encontramos en el análisis espectroscópico de las nebulosas, atmósferas planetarias, cometas y en general cuerpos cósmicos que se han formado en el medio interestelar, en donde observamos la existencia de una gran variedad de compuestos con carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y elementos más pesados. Las evidencias geológicas demuestran que sobre nuestro planeta abundan y abundaron compuestos como los que constituyen a los cuerpos cósmicos. El análisis del contenido orgánico de los meteoritos que han caído a la Tierra ha demostrado que en el cosmos no solamente ocurre la síntesis de moléculas simples como CH_4 o HCN , sino que también se sintetizan moléculas más complejas como los ácidos carboxílicos o los aminoácidos; moléculas que componen a los seres vivos (Oparin, 1972).

Los experimentos de Stanley Miller (1959) demostraron que en la Tierra primitiva pudo haber ocurrido la síntesis de las biomoléculas necesarias para que se originara la vida. Basándose en los conocimientos de su época acerca de la composición de la atmósfera primitiva de la Tierra, y utilizando un aparato especialmente diseñado para el objetivo de su experimento, Miller hizo pasar una descarga eléctrica silenciosa a través de una mezcla de metano, amoníaco, hidrógeno y vapor de agua. De esta manera obtuvo diversos aminoácidos como glicina y *dl*-alanina. Estos resultados apoyan la segunda etapa de la teoría de Oparin-Haldane y demuestran que el problema del origen de la vida puede ser objeto de un estudio experimental.

Posteriormente se encontró que era posible la formación de polipéptidos pequeños a partir de una mezcla de aminoácidos, así como también la formación de oligonucleótidos a partir de una mezcla de sus correspondientes entidades monoméricas (bases nitrogenadas, pentosa y fosfato). En la actualidad, se ha demostrado la síntesis prebiótica de un gran número de moléculas relevantes para la vida en ambientes reductores, es decir, en atmósferas que contienen metano o monóxido de carbono (Ponnamperuma y colaboradores, 1992). Sin embargo, la evidencia geológica muestra que la atmósfera de la Tierra primitiva estuvo compuesta por dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua (Kasting, 1984). Bajo estas condiciones, la síntesis de moléculas de interés prebiótico no ocurre (Stribling y Miller, 1987). Debido a este problema para explicar la síntesis de las moléculas necesarias para la aparición de la vida en la Tierra, se ha propuesto que los cometas pudieron aportar el material orgánico necesario para la aparición de la vida en ella (Chyba y Sagan, 1990). También se ha propuesto que la vida pudo surgir en Marte, planeta cuya atmósfera primitiva, según se cree, fue reductora y apropiada para la formación de las biomoléculas. Una vez formada la vida en este planeta por medio de la teoría de Oparin-Haldane, el intenso bombardeo de asteroides y cometas en los planetas del sistema solar hizo que una gran colisión en Marte expulsara fragmentos más allá de su campo gravitacional. Estos fragmentos pudieron haber contenido microorganismos que lograron sobrevivir a las agresivas condiciones del medio interplanetario y, después de un corto viaje, haber caído sobre la superficie Terrestre, con lo cual se inició la proliferación de la vida sobre nuestro planeta (Melosh H. J. 1994).

En la tercera etapa de la teoría de Oparin-Haldane se menciona la aparición de sistemas polimoleculares con capacidades de autorreplicación gracias a interacciones con el medio circundante, lo cual implica que estos sistemas polimoleculares (proteínas pequeñas u oligonucleótidos) tuvieron

que ser muy estables, y la estabilidad de este tipo de biopolímeros mucho depende de la configuración estereoquímica de los biomonomeros que los constituyen, con lo cual hace su aparición, en el complejo problema del origen de la vida, el problema de la asimetría molecular.

La cuestión de la quiralidad molecular en el problema del origen de la vida, idea central de este trabajo, ha sido revisada recientemente y se ha llegado a la conclusión de que para resolver el problema del origen de la vida en el universo se tiene que resolver primero el problema del origen de la actividad óptica (Navarro-González y colaboradores, 1990).

Se plantea que el origen de la vida en la Tierra requirió de la presencia de biomoléculas quirales, las cuales polimerizaron dirigida o aleatoriamente para dar origen, en el caso de los aminoácidos, a las proteínas. Es importante mencionar que la mezcla de aminoácidos *l* y *d* da como resultado proteínas inestables, inestabilidad que también ocurre con la mezcla de nucleótidos que tengan *d*- y *l*- ribosa, o *d*- y *l*- desoxirribosa, por lo que, independientemente del mecanismo seguido por la materia para organizarse en formas más complejas que dieron origen al sistema vivo más primitivo, se tuvo que cumplir previamente con la condición de pureza enantiomérica de las biomoléculas quirales.

Este capítulo y el siguiente se han basado en los trabajos de William A. Bonner (1978, 1979a b, 1990, 1992) los cuales proponen que la homoquiralidad de las biomoléculas tuvo sus orígenes en el espacio exterior, es decir, tuvo orígenes extraterrestres.

2. TEORÍAS SOBRE EL ORIGEN DE LA QUIRALIDAD

Existen diferentes tipos de hipótesis para explicar el origen de la asimetría molecular. Estas se pueden clasificar en bióticas y abióticas. A continuación se describen ambas hipótesis:

2.1 Hipótesis bióticas

Las hipótesis bióticas proponen que se formaron seres vivos compuestos por biomoléculas de todas las posibles configuraciones, es decir, proteínas *l*, azúcares *d*; proteínas *l*, azúcares *l*; proteínas *l* y *d*, azúcares *l*; etc., sin embargo, mediante un tipo de selección natural, los únicos seres que lograron sobrevivir y adaptarse al medio fueron los que casualmente estaban constituidos sólo por aminoácidos *l* y azúcares *d*. Resultados experimentales recientes indican que la homoquiralidad es un requisito indispensable para la complementariedad de nucleótidos en las estructuras helicoidales de doble cadena (Goldanskii, 1986). La hipótesis de que la absoluta homoquiralidad de los biopolímeros es un prerrequisito para que se dé la autorreplicación y por lo tanto se originara la vida en la Tierra se ha estudiado mucho, y los resultados experimentales indican la validez de tal hipótesis, por lo que es casi imposible la generación de vida en ambientes racémicos como proponen las hipótesis bióticas, de tal manera que estas no sólo son poco viables, sino que no explican el origen de la homoquiralidad de las biomoléculas antes de que estas se integraran a los sistemas vivos más primitivos. Hoy en día las hipótesis bióticas están clasificadas como especulativas, mecánicamente imprecisas e indisputadas a verificación experimental, por lo que se hace indispensable resolver primeramente cómo se logró que las biomoléculas quirales (estaremos hablando principalmente de los aminoácidos), una vez sintetizadas, estuvieran con una sola configuración estereoquímica, para que a partir de esa condición de

homoquiralidad biomolecular se originara la vida en la Tierra primitiva.

2.2 Hipótesis abióticas

Existen muchas hipótesis de tipo abiótico, y todas ellas asumen que la homoquiralidad biomolecular precedió a la aparición de la vida sobre el planeta Tierra.

Se sabe de la resolución espontánea de enantiómeros durante la cristalización de conglomerados racémicos desde los tiempos de Pasteur en 1848, y se ha pensado que este es el mecanismo más probable por el cual se dio el origen terrestre y abiótico de la homoquiralidad biomolecular (Bonner, 1992). Este mecanismo es un tipo de autocatálisis estereoespecífica, el cual consiste en la cristalización de uno de los dos enantiómeros cuando estos están en solución. La cristalización es inducida por la presencia de cristales asimétricos o por un descenso en la temperatura y permite que la solución quede enriquecida con el enantiómero de configuración estereoquímica contraria al que ha cristalizado. Lo anterior pudo suceder con los aminoácidos disueltos en los llamados "caldos orgánicos" de la Tierra primitiva, ya que se cree que la presencia de arcillas y otros cristales asimétricos como los de urea jugaron un papel importante en la química prebiótica, con lo cual se pudieron obtener excesos enantioméricos de aminoácidos en solución, los cuales polimerizaron dando origen a proteínas estables, sin embargo, las turbulentas condiciones de la Tierra primitiva hacen que la hipótesis anterior sea poco sustentable, ya que experimentalmente se ha observado que la resolución espontánea de enantiómeros durante la cristalización ocurre en condiciones estables y controladas de temperatura, presión, agitación etc., lo cual no corresponde con la realidad prebiótica (Bonner, 1992).

Se ha pensado que otro proceso casuístico que pudo producir la condición de homoquiralidad biomolecular es la síntesis asimétrica en cristales quirales como son los de cuarzo. Se cree que los aminoácidos se sintetizaron en la Tierra primitiva sobre la superficie de estos cristales, con lo que se logró la generación de excesos enantioméricos de las biomoléculas, sin embargo, aunque existen resultados experimentales a favor, tal hipótesis queda muy invalidada por el hecho de que la cantidad de cristales de *d*-cuarzo y la cantidad de cristales de *l*-cuarzo es prácticamente la misma sobre la superficie de la Tierra, por lo que los aminoácidos *d* tuvieron la misma probabilidad de ser sintetizados que los de configuración *l*, lo que invariablemente condujo a una mezcla racémica de estas sustancias.

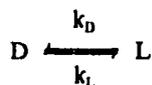
Hay muchas otras hipótesis abióticas, algunas muy complicadas y puramente teóricas que se basan en un comportamiento cinético hipotético "lejos del equilibrio" y en las cuales se propone la existencia de puntos de bifurcación en donde los sistemas racémicos rompieron su simetría debido a la formación espontánea de un exceso enantiomérico; sin embargo no es el objetivo de este trabajo mencionar y discutir todas las hipótesis que explican el origen abiótico de la homoquiralidad biomolecular, a pesar de que más de una de ellas pudo ocurrir simultáneamente en el ambiente prebiótico, y a pesar de que muchas de estas hipótesis son complementarias. Lo que es conveniente mencionar es que existe una gran actividad en el mundo para comprobar la validez de estas hipótesis y por consiguiente es posible encontrar otro camino más viable para explicar el origen de la vida y el origen de la asimetría molecular.

Este trabajo se basa en una hipótesis abiótica relativamente nueva la cual propone que la homoquiralidad biomolecular tuvo sus orígenes en las regiones externas al sistema presolar en donde ocurrieron fenómenos que generaron fuerzas quirales, como la radiación polarizada, y que se describe

a continuación.

En todos los procesos abióticos postulados tuvieron que tomar parte fuerzas quirales externas como los campos eléctricos, magnéticos y gravitacionales que de alguna manera ejercieron influencia sobre el origen de la homoquiralidad biomolecular en el Planeta. La forma en que estos campos actuaron se desconoce casi por completo, sin embargo, recientemente se ha estudiado el comportamiento de otra fuerza física quiral: la luz polarizada circular derecha o izquierda. Numerosos experimentos con luz polarizada circular (LPC) han sido reportados exitosos en cuanto a la generación de pequeños excesos enantioméricos del orden del 2.5% al 20% (Bonner y Rubenstein, 1990).

La LPC puede inducir reacciones de síntesis o descomposición de moléculas quirales y/o excesos enantioméricos. Tales reacciones se han dividido en tres categorías: fotoequilibración asimétrica, síntesis fotoquímica asimétrica y fotólisis asimétrica. La fotoequilibración asimétrica (también llamada fotoenantiomerización, activación óptica o fotorresolución parcial) consiste en la simple equilibración de dos enantiómeros usando LPC:



Cada interconversión sigue una simple ecuación de primer orden, de tal manera que en el equilibrio $[D]/[L] = k_L/k_D$. Con luz ordinaria, $k_D = k_L$, y por lo tanto $[D]/[L] = 1.0$. Con LPC, sin embargo, $k_D = \epsilon_D$ y $k_L = \epsilon_L$, así que al equilibrio $[D]/[L] = \epsilon_L/\epsilon_D$ y como $\epsilon_D \neq \epsilon_L$ entonces $[D]/[L] \neq 1.0$. La iluminación de un racemato con LPC de una longitud de onda adecuada y de una polaridad definida lo convierte en una mezcla ópticamente activa $[D] > [L]$, cuya composición queda determinada por

la relación ϵ_L/ϵ_D ; así mismo, si iluminamos el racemato con LPC de polaridad opuesta obtendremos una mezcla ópticamente activa $[L] > [D]$ de composición contraria e igual a la obtenida primeramente (Bonner y Rubenstein, 1990).

La síntesis fotoquímica asimétrica consiste en la conversión fotoquímica de un reactivo proquiral ópticamente inactivo en un producto quiral ópticamente activo por la acción de LPC. Los casos más ampliamente estudiados de estos tipos de reacciones son el cierre de anillos orgánicos por medios fotoquímicos. El mecanismo por el cual ocurre este cierre asimétrico de anillos está bien entendido, y se han observado rendimientos ópticos para estas reacciones de aproximadamente el 1% (Bonner y Rubenstein, 1990).

Estos dos primeros procesos necesitan condiciones experimentales muy especiales para ocurrir, aparte de que producen un exceso enantiomérico trivial ($\approx 1\%$) y no son viables en cualquier contexto prebiótico real. La fotólisis asimétrica implica la fotólisis preferencial de uno u otro enantiómero de un sustrato racémico con LPC derecha o izquierda. Y nuevamente, debido al dicroísmo circular, $k_D \neq k_L$, los dos enantiómeros son fotolizados en grados diferentes:



De esta manera, si la reacción termina antes de que la fotólisis sea completa, el residuo no fotolizado será ópticamente activo, es decir, $[D] \neq [L]$; y aunque no produce un gran exceso enantiomérico (Kagan y colaboradores, 1974, reportan un exceso enantiomérico del 20%), si es aplicable a cualquier sustrato que tenga bandas de absorción fotoquímicamente sensibles a longitudes de onda localizadas

en el espectro visible o en el ultravioleta, por lo que la fotólisis asimétrica con LPC pudo ser el proceso más razonable que condujo a la homquiralidad biomolecular.

Si pensamos que los aminoácidos se sintetizaron en la atmósfera anóxica de la Tierra primitiva debido a las descargas eléctricas (hecho sustentado con resultados experimentales), que según se cree fueron muy abundantes, o debido a algún otro tipo de radiación o energía no polarizada pero que siempre los produjo en forma racémica, podemos concluir de gracias a una fotólisis asimétrica con LPC, las mezclas racémicas de aminoácidos ya sintetizados, perdieron su simetría formando pequeños excesos enantioméricos que pudieron agrandarse por efecto de algún otro proceso abiótico, como la cristalización asimétrica, que concluyera en la condición de homquiralidad biomolecular, sin embargo, el mayor problema de la anterior suposición es la mínima disponibilidad de la LPC sobre la superficie de la Tierra.

La LPC se produce naturalmente por la acción del campo magnético de la Tierra con las reflexiones de la luz solar que incide sobre la superficie de ella, sin embargo, Bonner y colaboradores (1975) mostraron con resultados experimentales que la cantidad de LPC así generada no es suficiente para inducir actividad óptica durante reacciones químicas degradativas o sintéticas.

Wu, (Bonner, 1976/77), demostró que los electrones emitidos durante el decaimiento β de algunos núcleos radioactivos como el de ^{60}Co violan el principio de paridad que marca la propiedad de simetría intrínseca de las partículas subatómicas, y poseen un exceso levógiro de polarización longitudinal por su espín antiparalelo. Subsecuentemente Goldhaber demostró que los fotones generados por la desaceleración de estos electrones, en un efecto conocido como Bremsstrahlung, producían

radiación gama circular polarizada predominantemente levógira. Ulbricht y Vester (1962), utilizaron los resultados anteriores para proponer que el origen de la asimetría molecular en la Tierra primitiva se dio bajo el siguiente mecanismo:

Decaimiento β \rightarrow electrones con polarización longitudinal \rightarrow fotones circularmente polarizados (reacciones fotoquímicas asimétricas) \rightarrow moléculas orgánicas quirales

Se estuvo investigando durante tres décadas la validez de la hipótesis de Vester-Ulbricht utilizando para ello diferentes radioisótopos β -emisores como ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{104}Rh , ^{108}Ag y ^{152}Eu . Se encontró que con este tipo de radiación se obtenía una degradación preferencial del enantiómero *l*, lo que producía un ligero exceso enantiomérico, sin embargo, tal exceso enantiomérico sólo llegaba a ser importante cuando la muestra racémica irradiada se había descompuesto casi totalmente (20% de exceso enantiomérico para un 99% de radiólisis, Kagan y colaboradores, 1974), por lo que se concluyó que los radioisótopos β -emisores producen principalmente radiación ionizante no polarizada, y por lo tanto es muy poco probable que tales radioisótopos fueran responsables de la generación de excesos enantioméricos apreciables a pesar de que la cantidad de radioisótopos en la Tierra primitiva era mucho mayor que la actual (Bonner, 1979a).

También se estuvo investigando con partículas β quirales producidas por aceleradores de electrones especialmente diseñados que generan LPC. Los resultados demostraron que efectivamente la LPC así generada es capaz de lograr excesos enantioméricos del orden del 10 al 20% a partir de mezclas racémicas, con una destrucción del 50 al 70% de las mismas (Bonner, 1979b); sin embargo aún queda la pregunta ¿entonces cuál fue la fuente de LPC capaz de lograr excesos enantioméricos

sobre la Tierra primitiva?. La respuesta a esa pregunta es: ninguna, pues si los núcleos radioactivos generan principalmente radiación ionizante no polarizada y muy poca LPC, y si el campo magnético de la Tierra al interactuar con la radiación emitida por el sol también genera muy poca LPC, no existe hasta ahora evidencia de que en la Tierra primitiva se produjera LPC suficiente como para inducir reacciones de fotólisis asimétrica y así generar los determinantes excesos enantioméricos.

Al agotarse las posibilidades de que la fuente efectiva de LPC fuera terrestre, entonces queda la opción de que los excesos enantioméricos tuvieron un origen extraterrestre (Bonner, 1992).

El análisis del contenido orgánico de algunos meteoritos que recientemente han caído a la superficie terrestre, como el Murchison, ha reportado datos muy interesantes como lo es un exceso del 18% de *l*-alanina con respecto a la *d*-alanina (Bonner y colaboradores, 1992), lo que sugiere que en el espacio exterior no solamente existen fuerzas capaces de sintetizar moléculas más o menos complejas como los aminoácidos a partir de H_2 , CH_4 , NH_3 , CO_2 , HCN , etc., sino que también algunas de esas fuerzas tienen la característica de estar polarizadas.

Se ha comprobado que grandes cantidades de material orgánico, incluyendo biomoléculas como los aminoácidos, han sido transportadas continuamente a la Tierra por meteoritos, cometas y partículas de polvo interestelar. Se ha sugerido que las moléculas quirales, formadas por una fuerza interestelar asimétrica y presentes en dichos cuerpos han permanecido inalteradas debido a las bajas temperaturas del espacio exterior. Recientemente se ha propuesto que la formación de moléculas quirales en los granos de polvo interestelar, que dio origen al sistema solar, se debió a un proceso en el que participó radiación sincrotrónica proveniente de una estrella de neutrones generada por la explosión de una

supernova (Bonner y colaboradores, 1990).

Cuando estrellas gigantes han agotado su combustible nuclear, pueden sufrir un colapso gravitacional repentino formando un corazón incompresible de neutrones y generando una onda de choque explosiva la cual lanza violentamente la materia restante de la estrella al espacio en lo que se conoce como la explosión de una supernova. Las relativamente frecuentes explosiones de supernova comprimen el medio interestelar circunvecino formando estrellas nuevas y saturando el medio interestelar con granos de polvo refractario, los cuales están compuestos de silicatos. La increíble densidad y el rápido movimiento de materia en la estrella de neutrones genera campos eléctricos y magnéticos extremadamente intensos. El plasma de electrones constantemente emitido desde el corazón de la estrella es acelerado a velocidades relativistas por el campo eléctrico y atrapado en órbitas circulares por el intenso campo magnético. Esos electrones acelerados en órbitas circulares emiten radiación sincrotrónica; fotones de todas longitudes de onda que son linealmente polarizados en el plano principal de los electrones orbitantes, pero elípticamente y circularmente polarizados a ángulos superiores arriba y abajo del plano con LPC de una polaridad arriba y de polaridad contraria abajo del plano (ver figura 1).

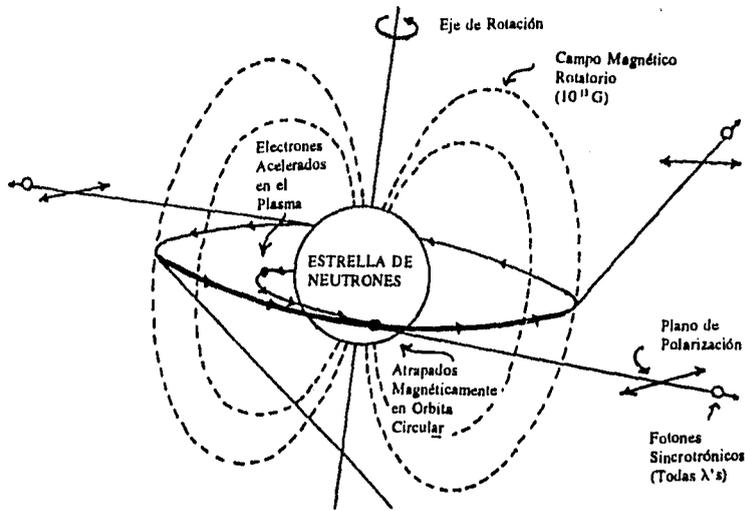


Figura 1. Producción de radiación sincrotrónica a partir de una estrella de neutrones.
Tomada de Bonner y Rubenstein, 1990.

De esta manera, grandes áreas del espacio arriba y abajo del ecuador de la estrella de neutrones son expuestas a la radiación policromática y sincrotrónica elípticamente y circularmente polarizada, ver figura 2.

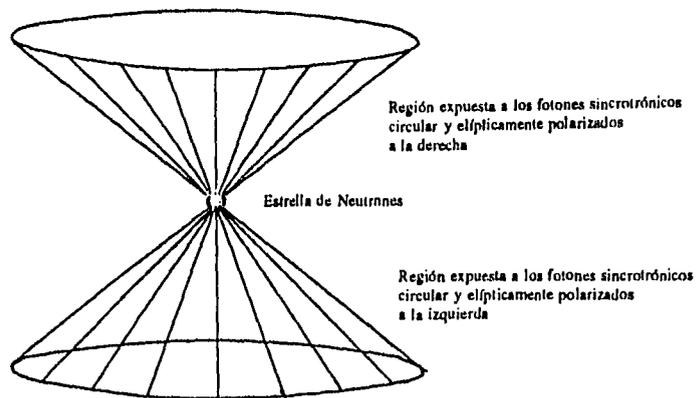


Figura 2. Regiones cercanas a la estrella de neutrones expuestas a la radiación sincrotrónica.
Tomada de Bonner y Rubenstein, 1990.

Greenberg (1989) ha propuesto que los granos de polvo interestelar refractario desarrollaron varias capas orgánicas debido a una condensación en su superficie de nubes densas que contenían moléculas pequeñas como H_2O , CH_4 , NH_3 , CO , CO_2 y $CH_2=O$. La radiación ultravioleta alcanzó a esas frías capas produciendo radicales libres atrapados en dichos hielos y, en un calentamiento ligero, esos radicales se recombinaron para formar moléculas orgánicas más complejas. Por repetición de ese proceso, en estos granos interestelares finalmente se formaron polímeros orgánicos de alto peso molecular (~ 500). Greenberg también ha propuesto que el sistema solar atravesó esas nubes interestelares durante sus viajes de 110 millones de años al centro de nuestra galaxia y que la Tierra capturó a dichos granos con lo cual acumuló grandes cantidades de materia orgánica. Es importante mencionar que Greenberg ha sustentado sus teorías experimentalmente por simulaciones en el laboratorio de la formación de las capas heladas en el grano, irradiando mezclas gaseosas de composición típicamente interestelar sobre una superficie metálica congelada a 10 K con luz ultravioleta, y obteniendo residuos poliméricos.

Combinando ambos escenarios, Bonner (1992) propone que la radiación sincrotrónica ultravioleta polarizada en una de las vastas regiones arriba o abajo del ecuador de la estrella de neutrones, pudo interactuar con las capas orgánicas de los granos de polvo interestelar y, por el conocido proceso de fotólisis asimétrica con LPC, los constituyentes racémicos de estas capas pudieron ser asimétricamente destruidos dejando un exceso consistente de enantiómeros y produciendo una quiralidad uniforme en las capas del grano. El material orgánico quiral de estos granos permaneció sin racemizar debido a las frías temperaturas interestelares. Este material orgánico quiral también pudo ser incorporado en los núcleos cometarios (los cometas son hielos "sucios" cuya composición aproximada es 50% silicatos y 50% medio acuoso congelado) y de asteroides mediante la acumulación

de los granos de polvo interestelar que coalescieron formando cuerpos más grandes. Chyba y colaboradores (1990) han planteado, basándose en un estudio computacional, que la colisión de un cometa con la atmósfera densa de la Tierra primitiva generaría la fragmentación del mismo y por consiguiente caería nieve o lluvia cometaria en la superficie Terrestre sin que se destruyera el material orgánico quiral transportado por las altas temperaturas generadas en el choque (actualmente, los fragmentos cósmicos que caen a nuestra atmósfera oxidante combustionan). Se ha pensado que en la turbulenta era prebiótica los choques de cometas y otros cuerpos con la Tierra eran abundantes, lo que implica pensar también que la Tierra primitiva fue enriquecida no sólo con biomoléculas, sino también con excesos enantioméricos de esas biomoléculas, con lo que se explicaría el origen abiótico de la homociralidad biomolecular como un proceso determinístico y universal.

Un problema de las hipótesis de Bonner es que los excesos enantioméricos de las biomoléculas presentes en los núcleos cometarios pudieron ser racemizados por la radiación ionizante generada en el decaimiento radioactivo de los radionúclidos también presentes en el interior de ellos y por la radiación no polarizada proveniente de los rayos cósmicos a la que estuvieron expuestos los cometas en su viaje antes de que colisionaran con la Tierra primitiva (Draganić y colaboradores, 1984). El estudio de Navarro-González y colaboradores (1992) predice que el material prebiótico quiral en los cometas no sería destruido por la radiación ionizante no polarizada en un porcentaje mayor al 12.6 y por consiguiente, estos resultados sustentan la teoría de Bonner. No obstante, Akaboshi y colaboradores (1990) han demostrado que en una mezcla de aminoácidos, como por ejemplo glicina y alanina, la radiación no polarizada destruye preferencialmente al aminoácido quiral. Por tal motivo, es factible que la radiación ionizante liberada en el interior de los núcleos cometarios pudiera destruir preferencialmente a los aminoácidos quirales, dejando solamente a la glicina.

También pudo ocurrir que una vez que los cometas vaciaran su contenido orgánico quiral sobre la superficie de la Tierra primitiva, o que el exceso enantiomérico formado en ella por algún otro proceso abiótico se racemizara rápidamente por el efecto de todo tipo de radiación ionizante no polarizada a la que estuvo expuesto el planeta, lo que implicaría que la vida tuvo períodos muy cortos para surgir; es decir, sólo pudo hacerlo en el tiempo en el que duraron los excesos enantioméricos apreciables.

Este trabajo de tesis consiste en un modelo computacional que simula adecuadamente la radiólisis de aminoácidos en núcleos cometarios y en océanos primitivos para predecir el grado de radiorracemización que sufrieron los posibles excesos enantioméricos de aminoácidos, necesarios para el origen de la vida, y poder así evaluar la teoría de Bonner.

3. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

1. Proponer y desarrollar el mecanismo de radiólisis de aminoácidos, particularmente de alanina y glicina, en solución acuosa para hacer un modelo computacional que simule adecuadamente el comportamiento radiolítico de estas sustancias.
2. Predecir el grado de radiólisis de aminoácidos en los océanos primitivos de la Tierra para determinar cuanto tiempo se conservó el posible exceso enantiomérico de los aminoácidos generado por cualquier proceso abiótico razonable.
3. Incluir el mecanismo desarrollado en un modelo computacional, ya existente, que simula la radiólisis de aminoácidos en los núcleos cometarios para determinar si se conservó el posible exceso enantiomérico de los aminoácidos desde que fue generado por la LPC en el espacio exterior hasta que los cometas colisionaron con la Tierra primitiva.
4. Concluir sobre la viabilidad de las teorías de Bonner y por lo tanto, sobre el origen más probable de la homquiralidad de los aminoácidos, la cual fue requisito indispensable para que se originara la vida sobre el Planeta Tierra.

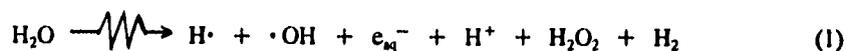
4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

4.1 Radiólisis de soluciones acuosas

Teniendo en cuenta que los cometas son hielos y que la vida en la Tierra se originó en los océanos primitivos hemos pensado que la posible radioracemización que sufrieron los excesos enantioméricos ocurrió en medio acuoso, y es en este medio en donde se ha desarrollado todo el modelo computacional.

4.1.1 RADIOLISIS DEL AGUA

La radiólisis del agua líquida ha sido extensamente estudiada por Draganić y Draganić (1971). La interacción de la radiación ionizante con el agua produce intermediarios altamente reactivos como el átomo de hidrógeno ($H\cdot$), el radical hidroxilo ($\cdot OH$) y el electrón hidratado (e_{aq}^-), y moléculas estables como el hidrógeno molecular y el peróxido de hidrógeno:



Estos intermediarios reaccionan con otras moléculas del agua, entre ellos mismos y con algunas otras especies químicas disueltas en el medio acuoso, como el oxígeno molecular o como los aminoácidos.

La radiólisis del agua líquida se puede simular computacionalmente con el modelo desarrollado por Navarro-González y colaboradores (1992) en el que se describe el mecanismo y el cual consiste

en 48 reacciones simultáneas (ver tabla I).

TABLA I

Reacciones involucradas en la radiólisis del agua

No.	Reacción	Constante ^a
2	$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$	$k=7.8 \times 10^9$
	H_2O	
3	$H\cdot + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + OH^-$	$k=2.5 \times 10^{10}$
4	$H\cdot + \cdot O^- \rightarrow OH^-$	$k=2.0 \times 10^{10}$
5	$H\cdot + \cdot OH \rightarrow H_2O$	$k=7.0 \times 10^9$
6	$H\cdot + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$	$k=2.2 \times 10^7$
7	$H\cdot + H_2O \rightarrow H_2 + \cdot OH$	$k=1.0 \times 10^1$
8	$H\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \cdot OH$	$k=9.0 \times 10^7$
9	$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$	$k=2.1 \times 10^{10}$
10	$H\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2$	$k=1.0 \times 10^{10}$
	$2H_2O$	
11	$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$k=5.5 \times 10^9$
12	$e_{aq}^- + H^+ \rightarrow H\cdot$	$k=2.3 \times 10^{10}$
	H_2O	
13	$e_{aq}^- + \cdot O^- \rightarrow 2OH^-$	$k=2.2 \times 10^{10}$
14	$e_{aq}^- + \cdot OH \rightarrow OH^-$	$k=3.0 \times 10^{10}$
15	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H\cdot + OH^-$	$k=1.9 \times 10^1$
16	$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$	$k=1.9 \times 10^{10}$
	H_2O	
17	$e_{aq}^- + \cdot O_2^- \rightarrow 2OH^-$	$k=1.3 \times 10^{10}$
	H_2O	
18	$e_{aq}^- + HO_2^- \rightarrow \cdot OH + 2OH^-$	$k=3.5 \times 10^9$
19	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$	$k=1.1 \times 10^{10}$

TABLA I

(Continúa)

No.	Reacción	Constante ^a
20	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k=5.5 \times 10^9$
21	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$k \leq 2.0 \times 10^{10}$
22	$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{O}^-$	$k=1.3 \times 10^{10}$
23	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	$k=4.2 \times 10^7$
24	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k=6.0 \times 10^9$
25	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{O}_2^- + \text{H}^+$	$k=7.5 \times 10^9$
26	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{O}_2^- + \text{H}^+$	$k=2.7 \times 10^7$
27	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$k=1.2 \times 10^{10}$
28	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k=8.0 \times 10^9$
29	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{O}_3^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^- + \text{HO}_2\cdot$	$k=8.5 \times 10^9$
	H_2O	
30	$\cdot\text{O}^- + \cdot\text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	$k=8.3 \times 10^9$
31	$\cdot\text{O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$	$k=1.0 \times 10^{11}$
32	$\cdot\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}^-$	$k=8.0 \times 10^7$
33	$\cdot\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$k=1.8 \times 10^6$
34	$\cdot\text{O}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{O}_2^-$	$k=4.0 \times 10^9$
35	$\cdot\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{O}_2^-$	$k \leq 5.0 \times 10^9$
36	$\cdot\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_3^-$	$k=3.6 \times 10^9$
	H_2O	
37	$\cdot\text{O}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	$k=6.0 \times 10^9$
38	$\cdot\text{O}^- + \cdot\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^{2-}$	$k=8.0 \times 10^9$
39	$\cdot\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k=1.0 \times 10^{11}$
40	$\cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	$k=1.0 \times 10^9$

TABLA I
(Continúa)

No.	Reacción	Constante ^a
	H_2O	
41	$\cdot\text{O}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	$k=2.0 \times 10^9$
42	$\cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{OH} + \text{O}_2$	$k=1.3 \times 10^{-1}$
43	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k=3.4 \times 10^6$
44	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k=3.7 \times 10^9$
45	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$k=5.0 \times 10^7$
46	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.0 \times 10^{10}$
47	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$k=2.5 \times 10^{-3}$
48	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k=1.4 \times 10^{11}$

^a Las constantes de reacción de primer y segundo orden tienen unidades de s^{-1} , y $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente, y han sido determinadas a 298 K.

Las constantes cinéticas de velocidad de esas reacciones se conocen bien debido a las muchas investigaciones hechas para ese sistema (298 K); sin embargo, la radiólisis del agua en estado sólido a 77 K no ha sido estudiada tan extensamente como la radiólisis del agua líquida a 298 K. La irradiación de hielo de agua a bajas temperaturas conduce a la formación de los mismos productos del agua líquida salvo por los electrones hidratados que son reemplazados por los electrones atrapados (e_t^-). Como los rendimientos de las especies primarias dependen de la temperatura del sistema, el modelo de Navarro-González los ha tomado en cuenta estableciendo dos casos en sus simulaciones computacionales (ver tabla II).

TABLA II

Rendimientos químicos (G) de las especies primarias de la radiólisis del agua producidas por rayos gama a pH 3-13^a

Especies	G	
	298 K ^b	77 K ^c
H ₂ O	4.1 ^d	0.5 ^d
H ₂	0.45	0.1
H ₂ O ₂	0.7	0.1
H•	0.6	0.3
•OH	2.7	0.3
H ⁺	2.6	0.0002
e _{aq} ⁻	2.6	—
e _i ⁻	—	0.0002

^a Los valores de G se dan en número de moléculas formadas o destruidas por 100 eV de energía absorbida.

^b Draganić y Draganić, 1971.

^c Navarro-González y col., 1992.

^d Rendimiento de destrucción.

Se ha supuesto que las constantes de velocidad relativa de las reacciones que describen el mecanismo de radiólisis del agua no cambian significativamente con la temperatura. Esta suposición se basa en el hecho de que las constantes cinéticas de velocidad relativa de las reacciones de electrones hidratados con una variedad de solutos en hielo a 77 K son cuantitativamente similares a las reportadas en agua a 300 K (Navarro-González, 1992). De esta manera se puede aproximar el modelo de la radiólisis del agua a 298 K al de la radiólisis del agua a 77 K únicamente cambiando los rendimientos de las especies primarias como se ha indicado en la tabla anterior para así tener dos modelos, uno que simule la radiorracemización de los aminoácidos en los océanos primitivos y otro que lo haga en los núcleos cometarios.

4.1.2 RADIOLISIS DE AMINOACIDOS

Los aminoácidos han sido detectados en el contenido orgánico de varios meteoritos analizados. Los más abundantes son glicina, alanina y ácido aspártico en un rango de concentraciones entre 10 y 0.001 ppm (Cronin y colaboradores, 1989; y Shimoyama y colaboradores, 1979). Es probable que los cometas contengan aminoácidos en las mismas proporciones, por lo que en el desarrollo del modelo de la radioracemización de estos sólo se trabajó con los aminoácidos más representativos y abundantes, es decir, con alanina y glicina, excluyendo ácido aspártico debido a que no tenemos datos suficientes sobre el comportamiento radiolítico de este compuesto y a que la capacidad del programa no lo permite.

En este trabajo primeramente se desarrolló el modelo que simula la radiólisis de glicina en medio acuoso y a concentración 1 molar. Tomando en cuenta el trabajo de Maxwell y colaboradores (1954) en el que se reportan los rendimientos de los principales productos de radiólisis de la glicina que son CO_2 , H_2 , NH_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCOCO_2H , CH_3NH_2 y HCHO , se hicieron simulaciones ajustando los rendimientos computacionales de los anteriores productos con los rendimientos experimentales.

En el desarrollo del mecanismo de radiólisis, las constantes cinéticas de velocidad de las reacciones consideradas se tomaron de tablas (Buxton, 1988). Evidentemente no todas las reacciones estuvieron reportadas, por lo que muchas constantes de velocidad se aproximaron a los valores de las constantes para reacciones similares. En algunos casos, el valor de la constante tuvo que ser ajustado a manera de que al final de la simulación, los rendimientos de los productos del modelo computacional coincidieran con los rendimientos de los productos obtenidos experimentalmente, y esto es lo que se

llevó más tiempo, pues usando una computadora personal IBM PS/60, una simulación con 183 reacciones y 84 especies diferentes duró aproximadamente 30 minutos, después de los cuales se tenía que observar y registrar el rendimiento de los productos principales y ver cuál o cuáles constantes cinéticas de las reacciones no reportadas se tenían que modificar para mejorar tales rendimientos; teniendo cuidado de que con ese cambio no se fueran a desbalancear los rendimientos de otros productos que ya se habían ajustado con anterioridad (lo que ocurrió varias de veces).

Después se desarrolló otro modelo computacional que simula la radiólisis de alanina en solución acuosa, y al igual que en el caso del modelo para glicina, se hizo el ajuste del rendimiento de los principales productos de radiólisis de la alanina que son, según Sharples (1955): CO_2 , H_2 , NH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$, CH_3CHO y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Los dos modelos anteriores se desarrollaron para una concentración inicial de aminoácido igual a 1 molar, por lo que se tuvo que tomar en cuenta el efecto directo de la radiación sobre el aminoácido lo que produjo una modificación ligera de los rendimientos de las principales especies radiolíticas del agua puesto que una proporción de la radiación interactuaba con ella y la proporción restante con el aminoácido. Estos rendimientos se reportan en la tabla III (ver tabla III):

TABLA III

Rendimientos radio-químicos iniciales (G°) de las especies primarias producidas en la radiólisis del agua a pH 3-13^a

Especies	G°		
	Soluciones diluidas ^b		Soluciones concentradas ^c
	Gli / Ala	Gli	Ala
H ₂ O ^d	4.1	3.82	3.86
H ₂	0.45	0.42	0.41
H ₂ O ₂	0.70	0.61	0.50
H [•]	0.60	0.56	0.55
•OH	2.70	2.61	2.85
H ⁺	2.6	2.42	2.48
e _{aq} ⁻	2.6	2.42	2.48

^a Los valores de G° se dan en número de moléculas formadas o destruidas por 100 eV de energía absorbida.

^b Draganić y Draganić, 1971.

^c Calculado de Draganić y Draganić, 1973.

^d Rendimiento de destrucción.

Tomando en cuenta el efecto directo de la radiación sobre el aminoácido que, adicional a la acción indirecta via la radiólisis del agua, también lo descompone, encontramos que el 6.2% y el 7.5% de la energía ionizante se deposita directamente sobre las moléculas de glicina y alanina respectivamente para soluciones de concentración 1 molar. Los porcentajes anteriores fueron estimados con base a la fracción electrónica del sistema aminoácido-agua. La tabla IV muestra los rendimientos de destrucción para cada aminoácido, así como también los de formación de productos generados por dicha destrucción (ver tabla IV).

TABLA IV

Rendimientos radio-químicos iniciales (G°) de la destrucción de los aminoácidos y formación de especies transitorias o productos por la acción directa de la radiación ionizante sobre soluciones concentradas de aminoácidos (1 M)^a

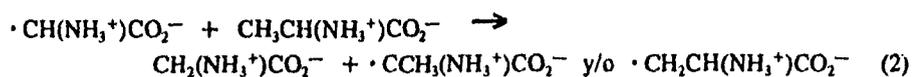
Especies	G°	
	Gli (R = H)	Ala (R = CH ₃)
RCH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ^{-b}	0.27	0.33
RCH ₂ NH ₂	0.02	0.02
CO ₂	0.02	0.02
H [•]	0.02	0.02
•CR(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	0.02	0.02
•NH ₃ ⁺	0.82	0.03
•CH(R)CO ₂ ⁻	0.82	0.03
•CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻		0.01
•CH ₃		0.01

^a Los valores de G° se dan en número de moléculas formadas o destruidas por 100 eV de energía absorbida, y se han derivado de las simulaciones computacionales usando los datos de Maxwell y colaboradores (1954) y Sharples y colaboradores (1955).

^b Rendimiento de destrucción.

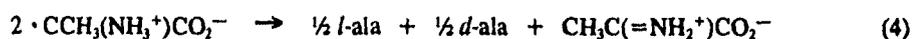
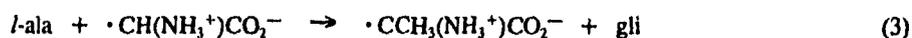
Para soluciones de aminoácido a bajas concentraciones (≤ 0.1 M), el efecto directo de la radiación sobre el mismo es despreciable y sólo se toma en cuenta el efecto directo de la radiación sobre el agua, en cuyo caso los rendimientos de las especies radiolíticas formadas y el de descomposición se muestran en la tabla II.

Posteriormente se desarrolló otro modelo que combinaba los de radiólisis de glicina y de alanina a las condiciones del experimento de Akaboshi (gráfica de la esquina superior izquierda de la figura 5), en donde se observa una protección selectiva de la glicina a expensas de la destrucción de alanina. En ese experimento la concentración total de aminoácido es 1 mM, la proporción es 50% alanina, 50% glicina y se sospecha de la existencia de la reacción 2:



la cual podría ser responsable de los resultados observados, pues el radical primario de la glicina, $\cdot\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$, ataca a la alanina destruyéndola y regenerando glicina, sin embargo, experimentalmente se desconoce su constante cinética de velocidad.

En este modelo también se tomaron en cuenta las reacciones de racemización de la alanina que son muy importantes ya que determinan el cociente de concentraciones *l/d* y por lo tanto la magnitud del exceso enantiomérico. El mecanismo de radiorracemización de la alanina utilizado en el modelo es el siguiente:



Si partimos de una solución acuosa que contenga la mezcla glicina y *l*-alanina, el radical primario de la glicina [$\cdot\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$] ataca a la *l*-alanina generando el radical secundario de esta [$\cdot\text{CCH}_3(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$], el cual puede regenerar alanina en forma racémica como se muestra en la reacción 4 que consiste en una disproporción de ese radical.

Una vez desarrollado este tercer modelo, el cual contempla el comportamiento radiolítico principal de alanina y glicina observado experimentalmente, se hicieron dos simulaciones más; una que simula la radiólisis de aminoácidos en los océanos primitivos y otra que lo hace en los núcleos cometarios.

Tomando en cuenta que el océano entero atraviesa ventosas submarinas cada 10 millones de años, Stribling y Miller (1987) han estimado el límite máximo de concentración de aminoácidos totales en la hidrósfera primitiva de la Tierra igual a 3×10^{-4} M. La magnitud del exceso enantiomérico producido por alguna síntesis asimétrica prebiótica es típicamente baja; de cualquier manera, considerando que hubo un enriquecimiento de cerca del 10% de aminoácidos *l* en los océanos primitivos debido a diferentes mecanismos de síntesis asimétrica y amplificación de la homoquiralidad, se hizo una simulación con el modelo último considerando los tres casos que se muestran en la tabla V (Schlesinger y Miller, 1983) y en la cual se predicen las proporciones relativas de glicina y alanina respecto a la composición gaseosa del sistema que les dio origen (ver tabla V).

TABLA V

Relación mol de glicina y alanina relativa a glicina en experimentos con descargas eléctricas usando diferentes atmósferas simuladas que contienen N₂, H₂O, H₂, y CH₄ o CO o CO₂*

Aminoácido	CH ₄	CO	CO ₂
Glicina	100.0	100.0	100.0
Alanina	101.0	2.4	0.87

*La relación hidrógeno carbono es 3. Datos tomados de Schlesinger y Miller, 1983.

Finalmente se incluyó este mismo modelo en el desarrollado por Navarro-González y colaboradores en el que se describen 30 reacciones adicionales que modelan la descomposición inducida por la radiación no polarizada de los principales componentes volátiles de los cometas (ver tabla VI).

TABLA VI

Reacciones consideradas por la influencia de la radiación en los cometas^a

No.	Reacción	Constante ^b
1	$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$K=1.8 \times 10^{-4}$
2	$\text{HCO}_2\text{H} + e_{aq}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}\cdot$	$k=1.4 \times 10^9$
3	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2$	$k=4.4 \times 10^9$
4	$\text{HCO}_2\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.3 \times 10^9$
5	$\text{HCO}_2^- + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CO}_2^- + \text{H}_2$	$k=2.1 \times 10^9$
6	$\text{HCO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$k=3.2 \times 10^9$
7	$\text{HCHO} + e_{aq}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}^-$	$k=1.0 \times 10^7$
8	$\text{HCHO} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2$	$k=3.3 \times 10^6$
9	$\text{HCHO} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$k=6.7 \times 10^5$
10	$\text{HCHO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.0 \times 10^9$
11	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K=3.5 \times 10^{-7}$
12	$\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$K=5.0 \times 10^{-11}$
13	$\text{CO}_2 + e_{aq}^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^-$	$k=7.7 \times 10^9$
14	$\text{HCO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$k=8.5 \times 10^6$
15	$\text{CO}_3^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_3^- + \text{OH}^-$	$k=3.9 \times 10^9$
16	$\text{CO} + e_{aq}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \cdot\text{CHO} + \text{OH}^-$	$k=1.7 \times 10^9$
17	$\text{CO} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CHO}$	$k=3.3 \times 10^7$
18	$\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_2\text{H}$	$k=2.9 \times 10^9$
19	$^-\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$	$k=5.2 \times 10^6$
20	$\text{HCN} + \text{OH}^- \rightarrow ^-\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$k=3.7 \times 10^9$

TABLA VI

(Continúa)

No.		Reacción	Constante ^b
21	$\text{HCN} + e_{aq}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{CH}=\text{NH} + \text{OH}^-$	$k=6.6 \times 10^8$
22	$^-\text{CN} + e_{aq}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{C}=\text{NH} + \text{OH}^-$	$k=5.0 \times 10^8$
23	$\text{HCN} + \text{H}\cdot$	$\rightarrow \cdot\text{CH}=\text{NH}$	$k=3.3 \times 10^7$
24	$^-\text{CN} + \text{H}\cdot$	$\rightarrow \cdot\text{C}=\text{NH}$	$k=2.6 \times 10^8$
25	$\text{HCN} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \cdot\text{CH}=\text{N-OH}$	$k=6.0 \times 10^7$
26	$^-\text{CN} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \cdot\text{C}=\text{N-OH}$	$k=6.5 \times 10^8$
27	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K=5.8 \times 10^{-10}$
28	$\text{NH}_4^+ + e_{aq}^-$	$\rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}\cdot$	$k=2.0 \times 10^8$
29	$\text{NH}_3 + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.0 \times 10^8$
30	$\text{CH}_4 + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.1 \times 10^8$

^a El valor de las constantes se ha tomado de Buxton y col. (1988) y Navarro-González y col. (1992).

^b Las constantes cinéticas (k) tienen unidades de $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$; las constantes de equilibrio se distinguen por el símbolo K.
 Nota: Las reacciones de esta tabla que se repiten en la tabla IX tienen constantes cinéticas de velocidad actualizadas a los valores de la tabla IX cuando se hicieron las simulaciones de radiólisis de aminoácidos en el núcleo cometario.

El modelo de Navarro-González incluye también tres reacciones de descomposición para alanina y ácido aspártico:



y con ello predice que los aminoácidos en el núcleo cometario no serían destruidos por la radiación

no polarizada producida en el decaimiento de ^{26}Al , ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U (que son elementos radioactivos atrapados en el interior del cometa desde su formación) en más de un 12%. También predice que estos aminoácidos no se destruyen por la radiación cósmica debido a que este tipo de energía ionizante queda depositada en los primeros 50 metros de espesor (algunos cometas pueden tener 10 kilómetros de radio) y por lo tanto se protege el interior del cometa de los rayos cósmicos. Sin embargo, el modelo de Navarro-González considera sólo las reacciones 5, 6 y 7 para la radiólisis de aminoácidos y no toma en cuenta las de radiorracemización, regeneración ni las que pueden ocurrir cuando se tiene mezcla de aminoácidos en donde se observa la protección de un aminoácido a expensas de la destrucción de otro (reacción 2), por lo que el porcentaje de destrucción máxima de aminoácidos predicho por el modelo de Navarro-González puede modificarse al incluirse esas reacciones.

La composición del núcleo cometario que se ha utilizado en las simulaciones computacionales ha quedado de la siguiente forma (ver tabla VII):

TABLA VII

Fracción volátil de los cometas
usada en las simulaciones

Compuesto	% Abundancia*
H ₂ O	81.6
HCO ₂ H	4.5
HCHO	4.0
CO ₂	3.5
N ₂	2.6
CO	1.5
HCN	1.0
NH ₃	0.8
CH ₄	0.5
Aminoácidos:	0 - 10 ⁻³
Gly/Ala=2.6	

*Basado en Navarro-González y col., 1992

La concentración de aminoácidos y la proporción Gli/Ala usada, fue la que se encontró en el meteorito Yamato (Shimoyama y colaboradores, 1979). Es probable que la concentración de aminoácidos en meteoritos que han caído a la Tierra se aproxime a la concentración de estas sustancias en los núcleos cometarios, sin embargo, se desconoce la proporción *l/d* de los aminoácidos quirales presentes en dichos núcleos.

El HCN presente en los cometas (tabla VII) puede generar aminoácidos en forma racémica por efectos de la radiación no polarizada generada en el decaimiento radioactivo de los radionúclidos atrapados en el núcleo cometario. Esto provocaría que, si el cometa se formó por la coalescencia de granos de polvo interestelar que contenían excesos enantioméricos generados por la exposición a la LPC, estos pudieron diluirse o hacerse menos apreciables debido a que durante la vida del cometa se estuvo produciendo aminoácidos en forma racémica vía la descomposición radiolítica del ácido cianhídrico, con lo cual los cometas, al colisionar con la Tierra primitiva, pudo ser que vaciaran un contenido de biomoléculas racémicas y por lo tanto la teoría de Bonner sobre el origen de la homoquiralidad biomolecular sería menos probable. Lo anterior nos llevó a hacer varias simulaciones más, tomando en cuenta la concentración inicial de aminoácido en el núcleo cometario, el exceso inicial *l/d* del mismo y la cantidad de aminoácido racémico producido por la descomposición del HCN.

4.2 Programa

Braun y colaboradores (1988) desarrollaron un programa de cómputo con el cual se pueden modelar sistemas químicos de reacción complejos. Este programa resuelve un sistema de ecuaciones diferenciales las cuales describen el comportamiento temporal, espacialmente homogéneo e isotérmico

de un sistema de reacción químico multicomponente. El programa es ejecutable en cualquier computador personal que tenga como mínimo 640 Kb de memoria y cuente con coprocesador matemático.

Para utilizar este programa se necesita conocer la constante de velocidad de la reacción, que debe de ser elemental y no debe ser de un orden mayor a dos. No se pueden poner en el programa constantes de equilibrio, y cuando esto fuere necesario se escribe la reacción directa y la inversa por separado. Las reacciones termoleculares no se pueden incluir explícitamente en el programa y se hace necesario utilizar dos pasos en el mecanismo, de tal manera que no se exceda de dos el número de reactivos ni el de productos.

La versión del programa *Acuchem* (nombre del mismo), utilizada en el desarrollo de este trabajo fue la 1.4, la cual maneja un máximo de 200 reacciones y 100 especies químicas diferentes.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Mecanismo de radiólisis

5.1.1 SOLUCIONES PURAS DE AMINOACIDO

Los modelos computacionales desarrollados, que muestran el mecanismo de radiólisis de cada uno de los aminoácidos en solución acuosa, consisten en 18 reacciones primarias que se presentan como sigue:

TABLA VIII
Ecuaciones consideradas en la radiólisis de aminoácidos

No.	Ecuación	Constante ^a	
		Gli (R = H)	Ala(R = CH ₃)
1	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$K=4.46 \times 10^{-3}$	$K=4.57 \times 10^{-3}$
2	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- \rightleftharpoons \text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$K=1.65 \times 10^{-10}$	$K=2.04 \times 10^{-10}$
3a	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CR}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	$k=7.7 \times 10^6$	$k=2.2 \times 10^6$
3b	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$		$k=1.0 \times 10^6$
4a	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CR}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	$k=1.7 \times 10^7$	$k=7.3 \times 10^7$
4b	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$		$k=4.0 \times 10^6$
5	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{CR}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \text{HO}_2^-$	$k=4.2 \times 10^{-1}$	$k=6.0 \times 10^{-2}$
6a	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + e_{aq}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \cdot\text{CH}(\text{R})\text{CO}_2^-$	$k=2.5 \times 10^6$	$k=5.8 \times 10^6$
6b	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + e_{aq}^- \rightarrow \text{H}\cdot + \text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2^-$	$k=4.7 \times 10^6$	$k=1.9 \times 10^6$
6c	$\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + e_{aq}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}\cdot + 2\text{OH}^-$	$k=1.6 \times 10^6$	$k=1.3 \times 10^6$
7	$\cdot\text{CR}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \cdot\text{CH}(\text{R})\text{CO}_2^- \rightarrow \text{RC}(=\text{NH}_2^+)\text{CO}_2^- + \text{RCH}_2\text{CO}_2^-$	$k=8.3 \times 10^7$	$k=7.0 \times 10^7$
8	$2 \cdot\text{CR}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- \rightarrow \text{RC}(=\text{NH}_2^+)\text{CO}_2^- + \text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	$k=9.4 \times 10^7$	$k=8.0 \times 10^7$
9	$\text{RC}(=\text{NH}_2^+)\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{RC}(=\text{O})\text{CO}_2^-$	$k=2.8 \times 10^{-6}$	$k=6.8 \times 10^{-6}$

TABLA VIII
(Continuación)

No.	Ecuación	Constante ^a	
		Gli (R = H)	Ala(R = CH ₃)
10	$RC(=O)CO_2^- + H_2O \rightarrow CO_2 + RCHO + OH^-$	$k = 1.9 \times 10^{-6}$	$k = 4.6 \times 10^{-7}$
11	$\cdot CH(NH_3^+)CO_2^- + H_2O_2 \rightarrow CH(=NH_2^+)CO_2^- + H_2O + \cdot OH$	$k = 1.0 \times 10^4$	
12	$\cdot CH(NH_3^+)CO_2^- + \cdot CH_2CO_2^- \rightarrow \text{Acido aspártico}$	$k = 1.7 \times 10^7$	
13	$\cdot CH(NH_3^+)CO_2^- + \cdot CH(NH_3^+)CO_2^- \rightarrow \text{Acido diaminosuccínico}$	$k = 6.0 \times 10^4$	
14	$RCH(NH_3^+)CO \cdot \rightarrow CO + \cdot CH(R)NH_3^+$	$k = 1.0 \times 10^{10}$	$k = 1.0 \times 10^{10}$
15	$\cdot CH(R)NH_3^+ + \cdot CH(R)NH_3^+ \rightarrow RCH_2NH_3^+ + RCH=NH_2^+$	$k = 1.0 \times 10^9$	$k = 1.0 \times 10^9$
16	$RCH=NH_2^+ + H_2O \rightarrow RCHO + NH_4^+$	$k = 6.5 \times 10^{-6}$	$k = 6.5 \times 10^{-6}$
17	$2 \cdot CH_2CH(NH_3^+)CO_2^- \rightarrow CH_2=C(NH_3^+)CO_2^- + CH_3CH(NH_3^+)CO_2^-$		$k = 5.0 \times 10^7$
18	$CH_2=C(NH_3^+)CO_2^- + H_2O \rightarrow NH_4^+ + CH_3COCO_2^-$		$k = 7.0 \times 10^{-6}$

^a Las constantes de equilibrio se distinguen por el símbolo K, y fueron tomadas de Dean (1985). Las constantes cinéticas (k) tienen unidades de M⁻¹s⁻¹; los valores de las ecuaciones 3 a la 6 se tomaron de Buxton y colaboradores, (1988). Para el caso de las ecuaciones 7 a la 18, estas se estimaron por comparación con las de otras reacciones conocidas y fueron ajustadas durante el desarrollo del modelo computacional.

Como ya se ha mencionado, en algunos casos las constantes de velocidad de las reacciones anteriores se conocen (Buxton y colaboradores, 1988) como es el caso de la reacción del aminoácido con el átomo de hidrógeno (ecuación 3 de la tabla VIII), con el radical hidroxilo (ecuación 4 de la tabla VIII) y con el radical superóxido (ecuación 5 de la tabla VIII). Para el caso del electrón hidratado (ecuación 6 de la tabla VIII) existen tres caminos posibles de reacción; sin embargo sólo se conoce el valor de la constante global. Por lo que las proporciones relativas para cada camino fueron determinadas por los mismos ajustes del modelo computacional con los resultados experimentales. Para las reacciones 7 a la 18 no hay datos disponibles de las constantes cinéticas en la literatura por lo que se ha estimado la magnitud de ellas comparando las reacciones con otras cuyas constantes son ya

conocidas y también haciendo los propios ajustes del modelo.

Adicionales a las 18 reacciones primarias se encuentran 77 más que toman en cuenta la reactividad de los principales productos radiolíticos de los aminoácidos. Estas 77 reacciones secundarias se muestran en la tabla IX (ver tabla IX).

TABLA IX
Ecuaciones secundarias consideradas en la radiólisis de aminoácidos

No.	Ecuación	Constante ^a
Monóxido de carbono:		
1	$\text{CO} + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CHO}$	$k=1.7 \times 10^7$
2	$\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_2\text{H}$	$k=2.0 \times 10^9$
3	$\text{CO} + e_{aq}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \cdot\text{CHO} + \text{OH}^-$	$k=1.7 \times 10^9$
4	$\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \cdot\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$K=1.77 \times 10^{-4}$
Dióxido de carbono:		
5	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K=3.47 \times 10^{-7}$
6	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$K=5.01 \times 10^{-11}$
7	$\text{CO}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_3^- + \text{H}^+$	$k=1.0 \times 10^8$
8	$\text{CO}_2 + e_{aq}^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^-$	$k=7.7 \times 10^9$
9	$\text{HCO}_3^- + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$k=4.4 \times 10^8$
10	$\text{HCO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$k=8.5 \times 10^8$
11	$\cdot\text{CO}_2^- + \cdot\text{CO}_2^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$k=4.0 \times 10^8$
12	$\cdot\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	$k=7.0 \times 10^8$
13	$\cdot\text{CO}_2^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \cdot\text{CO}_3^-$	$k=2.0 \times 10^8$

TABLA IX

Ecuaciones secundarias consideradas en la radiólisis de aminoácidos

No.	Ecuación	Constante ^a
14	$\cdot\text{CO}_3^- + \cdot\text{CO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	$k=5.0 \times 10^7$
15	$\cdot\text{CO}_3^- + \cdot\text{CO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_4^{2-}$	$k=1.0 \times 10^7$
16	$\cdot\text{CO}_3^- + \cdot\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2\cdot$	$k=4.3 \times 10^5$
17	$\cdot\text{CO}_3^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{O}_2^-$	$k=3.0 \times 10^7$
18	$\cdot\text{CO}_3^- + \text{HCO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \cdot\text{CO}_2^-$	$k=1.5 \times 10^5$
19	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	$k=1.0 \times 10^1$
Amoníaco:		
20	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K=1.8 \times 10^{-5}$
21	$\text{NH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k=9.0 \times 10^7$
22	$\text{NH}_4^+ + e_{aq}^- \rightarrow \text{H}\cdot + \text{NH}_3$	$k=2.0 \times 10^6$
23	$2 \cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$k=2.2 \times 10^9$
24	$\cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$	$k=9.5 \times 10^9$
Metano:		
25	$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{Producto(s)}_{25}$	$k=1.0 \times 10^5$
26	$\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.1 \times 10^8$
27	$\text{CH}_4 + e_{aq}^- \rightarrow \text{Producto(s)}_{27}$	$k=1.0 \times 10^7$
28	$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- \rightarrow \cdot\text{CCH}_3(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^- + \text{CH}_4$	$k=1.0 \times 10^7$
Acido Fórmico:		
29	$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$K=1.77 \times 10^{-4}$
30	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CO}_2\text{H}$	$k=4.4 \times 10^5$
31	$\text{HCO}_2\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.3 \times 10^8$

TABLA IX

Ecuaciones secundarias consideradas en la radiólisis de aminoácidos

No.	Ecuación	Producto(s)	Constante ^a
32	$\text{HCO}_2\text{H} + e_{aq}^-$	\rightarrow Producto(s) ₃₂	$k=1.4 \times 10^9$
33	$\text{HCO}_2^- + \text{H}\cdot$	\rightarrow $\text{H}_2 + \cdot\text{CO}_2^-$	$k=2.1 \times 10^9$
34	$\text{HCO}_2^- + \cdot\text{OH}$	\rightarrow $\cdot\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$k=3.2 \times 10^9$
35	$\text{HCO}_2^- + e_{aq}^-$	\rightarrow Producto(s) ₃₅	$k=1.0 \times 10^9$
Aldehídos:			
36	$\text{HCHO} + \text{H}\cdot$	\rightarrow $\cdot\text{CHO} + \text{H}_2$	$k=3.3 \times 10^9$
37	$\text{HCHO} + \text{H}\cdot$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$k=6.7 \times 10^5$
38	$\text{HCHO} + \cdot\text{OH}$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$k=1.0 \times 10^9$
39	$\text{HCHO} + e_{aq}^-$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}^-$	$k=1.0 \times 10^7$
40	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}\cdot$	\rightarrow Producto(s) ₄₀	$k=3.1 \times 10^7$
41	$\text{CH}_3\text{CHO} + \cdot\text{OH}$	\rightarrow Producto(s) ₄₁	$k=7.3 \times 10^9$
42	$\text{CH}_3\text{CHO} + e_{aq}^-$	\rightarrow Producto(s) ₄₂	$k=4.9 \times 10^9$
43	$2 \cdot\text{CH}_2\text{OH}$	\rightarrow $(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$k=1.5 \times 10^9$
44	$2 \cdot\text{CHO}$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{HCHO} + \text{HCO}_2\text{H}$	$k=3.6 \times 10^9$
45	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightarrow $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k=9.0 \times 10^{-2}$
Aminas:			
46	CH_3NH_3^+	\rightleftharpoons $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+$	$K=2.4 \times 10^{-11}$
47	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	\rightleftharpoons $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+$	$K=2.3 \times 10^{-11}$
48	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{OH}$	\rightarrow $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ o $\text{CH}_3\text{NH}\cdot$	$k=1.8 \times 10^9$

TABLA IX

Ecuaciones secundarias consideradas en la radiólisis de aminoácidos

No.	Ecuación	Constante*
49	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + e_{aq}^- \rightarrow \text{Producto(s)}_{49}$	$k = 9.0 \times 10^5$
50	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$k = 2.6 \times 10^6$
51	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Producto(s)}_{51}$	$k = 3.5 \times 10^7$
52	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + e_{aq}^- \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{NH}_2$	$k = 1.9 \times 10^6$
53	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Producto(s)}_{53}$	$k = 5.1 \times 10^6$
54	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + e_{aq}^- \rightarrow \text{Producto(s)}_{54}$	$k = 1.0 \times 10^6$
55	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Producto(s)}_{55}$	$k = 4.1 \times 10^6$
56	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + e_{aq}^- \rightarrow \text{Producto(s)}_{56}$	$k = 2.5 \times 10^6$
Acidos carboxílicos:		
57	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$K = 1.75 \times 10^{-5}$
58	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$K = 1.33 \times 10^{-5}$
59	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$k = 9.8 \times 10^4$
60	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k = 1.6 \times 10^7$
61	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + e_{aq}^- \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$k = 2.0 \times 10^6$
62	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	$k = 3.5 \times 10^5$
63	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$k = 8.5 \times 10^7$
64	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + e_{aq}^- \rightarrow \text{Producto(s)}_{64}$	$k = 1.1 \times 10^6$
65	$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$K = 1.33 \times 10^{-5}$
66	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	$k = 5.7 \times 10^4$
67	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Producto(s)}_{67}$	$k = 6.2 \times 10^6$
68	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + e_{aq}^- \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	$k = 2.2 \times 10^7$

TABLA IX

Ecuaciones secundarias consideradas en la radiólisis de aminoácidos

No.	Ecuación	Constante ^a
69	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$	$k=1.4 \times 10^7$
70	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Producto(s)}_{70}$	$k=8.2 \times 10^9$
<i>α-Cetoácidos:</i>		
71	$\text{HCOCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCOCO}_2^- + \text{H}^+$	$K=5.01 \times 10^{-4}$
72	$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCO}_2^- + \text{H}^+$	$K=3.23 \times 10^{-3}$
73	$\text{HCOCO}_2\text{H} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{COCO}_2\text{H}$	$k=2.2 \times 10^7$
74	$\text{HCOCO}_2\text{H} + e_{aq}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCOCO}\cdot$	$k=1.3 \times 10^9$
75	$\text{HCOCO}_2^- + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{COCO}_2^-$	$k=4.6 \times 10^7$
76	$\text{CH}_3\text{COCO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Producto(s)}_{76}$	$k=3.1 \times 10^7$
77	$\text{CH}_3\text{COCO}_2^- + e_{aq}^- \rightarrow \text{Producto(s)}_{77}$	$k=6.8 \times 10^9$

^a Las constantes de equilibrio se distinguen por el símbolo K, y fueron tomadas de Dean (1985). Las constantes cinéticas (k) tienen unidades de $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, y fueron tomadas de Buxton y colaboradores, (1988).

Usando los mecanismos anteriores, tenemos como resultado la tabla X que muestra los rendimientos iniciales de las especies químicas, producto de la descomposición de los aminoácidos y de la formación de varias moléculas por efecto de la radiación sobre soluciones concentradas y diluidas de alanina y glicina (ver tabla X).

TABLA X

Rendimientos radio-químicos iniciales (G°) en la radiólisis de aminoácidos^a

Compuesto	Gli (R = H)				Ala (R = CH ₃)		
	1.0 M		0.1 M		1.0 M	0.1 M	
	Exp. ^b	Comp. ^c	Exp. ^d	Comp. ^e	Exp. ^f	Comp. ^e	Comp. ^g
RCH(NH ₂)CO ₂ H ^f		5.06	3.20	3.84		4.90	3.96
H ₂	2.18	2.21	2.10	2.08	1.10	1.47	1.39
NH ₃	4.29	2.44	2.00	1.39	4.48	2.99	2.50
RCOCO ₂ H	2.27	0.70		0.45	1.92	1.25	0.86
RC(=NH)CO ₂ H		2.36		1.80		1.35	1.23
RCH ₂ CO ₂ H	1.30	1.23		0.52	1.04	1.52	1.11
RCHO	0.57	0.23		0.22	0.59	0.13	0.08
CO ₂	0.67	0.15	0.68	0.17	0.59	0.08	0.05
CO	trazas	0.40	0.01	0.25	0.01	0.32	0.20
CH ₄			0.001		0.01	0.01	
RCH ₂ NH ₂	0.36	0.23	0.03	0.20	0.17	0.19	0.13
Ac. aspartico	0.25	0.25	0.13	0.11			
Acido diaminosuccínico	0.08	0.11	0.02	0.12			

^a Los valores de G° se dan en número de moléculas por 100 eV de energía absorbida.

^b Datos experimentales de Maxwell y colaboradores (1954).

^c Valores calculados usando nuestro modelo cinético.

^d Datos experimentales de Draganić y colaboradores (1985).

^e Datos experimentales de Sharples y colaboradores (1955).

^f Rendimiento de destrucción.

En los resultados anteriores hay que tomar en cuenta que nuestro modelo computacional no puede simular bien las hidrólisis de algunas especies pues sus constantes cinéticas de velocidad no las conocemos y habría que trabajar mucho en el mecanismo para ajustarlas siendo que ese no es el objetivo de este trabajo, por lo que valores computacionales de G° menores a los experimentales se explican por la existencia de intermediarios en nuestro modelo que al hidrolizarse producen mayor cantidad de algunos de los productos reportados en la tabla anterior como es el caso de la enamina RC(=NH)CO₂H que al hidrolizarse produce NH₃ y RCOCO₂H.

El rendimiento de los principales productos de la radiólisis de aminoácidos en soluciones 1.0 M se muestra en las figuras 3 y 4. Para el caso de glicina, los símbolos son los resultados experimentales obtenidos por Maxwell (1954) y las líneas son los resultados obtenidos con el modelo computacional desarrollado (figura 3).

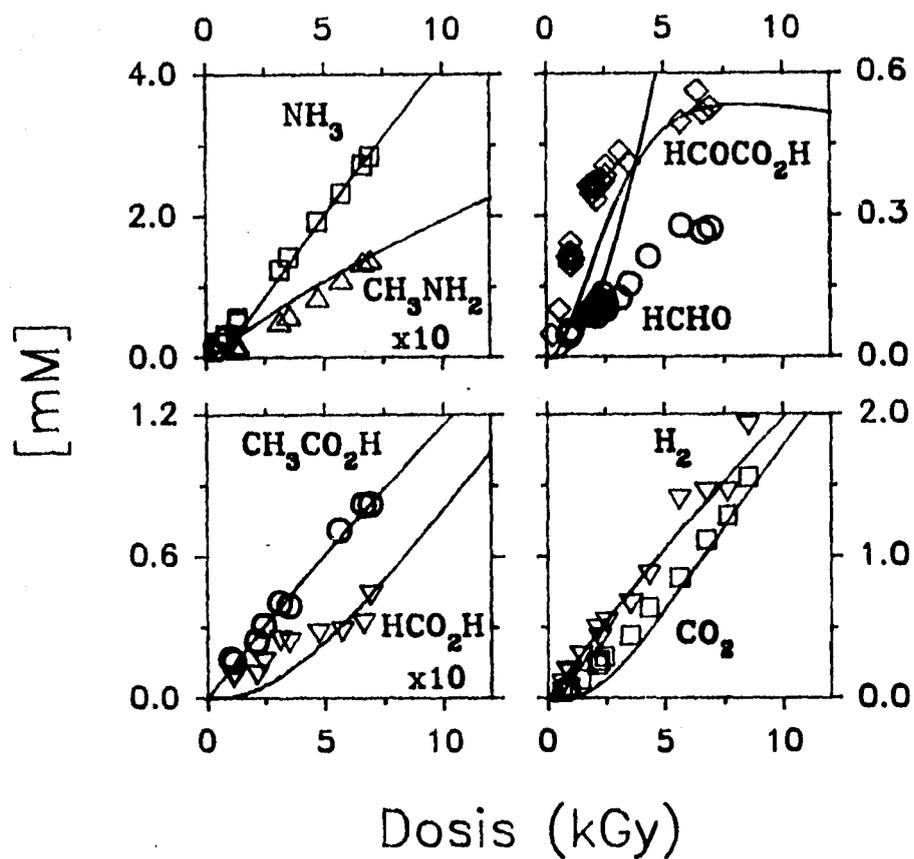


Figura 3

Principales productos radiolíticos de una solución 1M de glicina
 Los resultados del modelo computacional (líneas) se comparan
 con los resultados experimentales (símbolos)

Para el caso de alanina, de igual forma, los símbolos son los resultados experimentales obtenidos por Sharples (1955) y las líneas son los resultados del modelo computacional que simula la radiólisis de alanina a concentración uno molar y a pH neutro (figura 4).

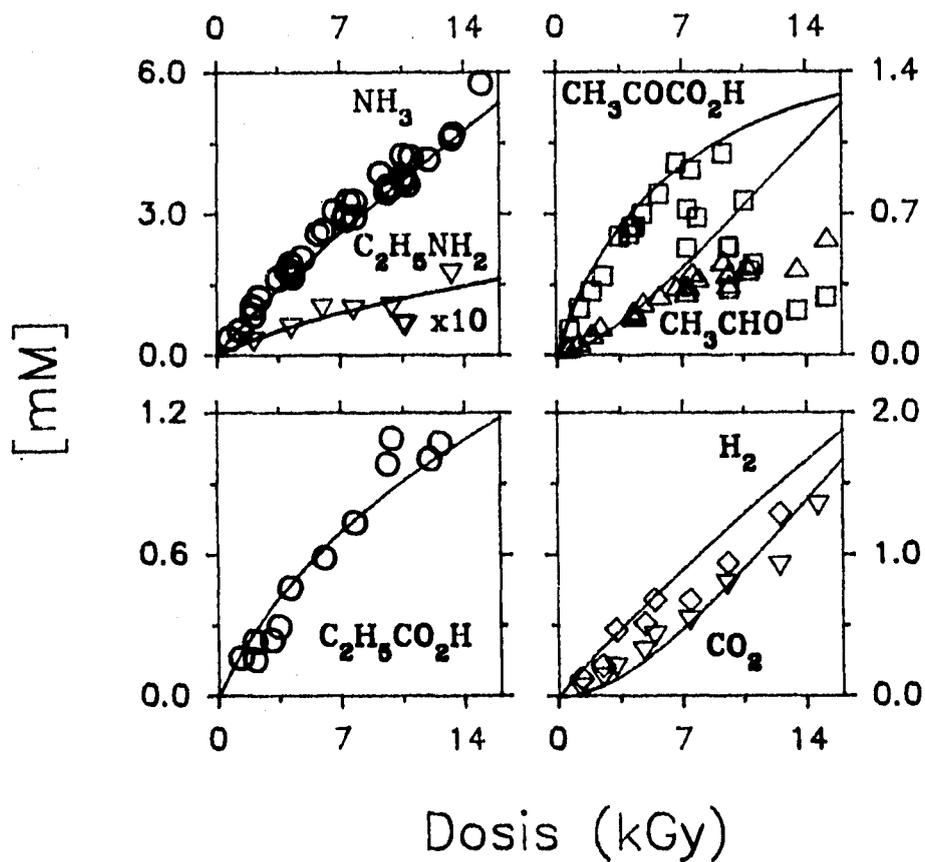


Figura 4

Principales productos radiolíticos de una solución 1M de alanina
 Los resultados del modelo computacional (líneas) se comparan
 con los resultados experimentales (símbolos)

De las anteriores figuras se puede observar que hay un buen ajuste para los siguientes productos: amoníaco, aminas, ácidos carboxílicos, hidrógeno y dióxido de carbono; sin embargo este ajuste no es bueno, particularmente a dosis grandes, para los ceto-ácidos y los aldehídos. Esto se puede explicar por el hecho de que estos dos últimos productos son muy reactivos y se descomponen por la acción de algunas otras especies, además de las especies radiolíticas primarias del agua, haciendo que el mecanismo de radiólisis del sistema agua-aminoácido se vuelva muy complejo; tanto, que no es posible modelarlo con el programa pues este tiene una capacidad máxima de trabajo de 200 reacciones y 100 especies diferentes.

5.1.2 MEZCLA DE AMINOACIDOS

Una vez que se desarrollaron los modelos de radiólisis de alanina y glicina en solución acuosa a concentración uno molar, se hicieron las simulaciones de la radiólisis de la mezcla de estos aminoácidos cuando están en concentración 1 mM. En una primera aproximación, se cambió la concentración inicial de aminoácido total, se incluyeron las 48 reacciones de la radiólisis del agua (tabla I) y las ecuaciones 1 a la 18 de la tabla VIII. Los resultados computacionales de la combinación de esas reacciones se muestran en la gráfica b de la figura 5. Si comparamos con la gráfica a de esa misma figura (que son los resultados experimentales obtenidos por Akaboshi, 1990), se observa que los aminoácidos se descomponen totalmente a dosis altas y no es muy apreciable la diferencia de reactividades entre alanina y glicina.

Si además de las reacciones utilizadas en la construcción de la gráfica b de la figura 5 incluimos las reacciones 5-10, 13 y 15-24 de la tabla IX, que son las reacciones secundarias de CO_2 y NH_3

(principales productos radiolíticos de alanina y glicina), se observa que hay una protección de la radiación a dosis altas por parte de estos productos a los aminoácidos y que la alanina se descompone más que la glicina (gráfica c de la figura 5), sin embargo, este comportamiento parece ser independiente de si los aminoácidos están o no en mezcla.

En la gráfica d de la figura 5 se han incluido las reacciones utilizadas para construir la gráfica c de la misma figura y la reacción 2. Se observa la diferencia en el comportamiento radiolítico de la glicina y la alanina cuando están separadas y cuando están en mezcla, tal y como ocurre con los resultados experimentales (gráfica a de la figura 5).

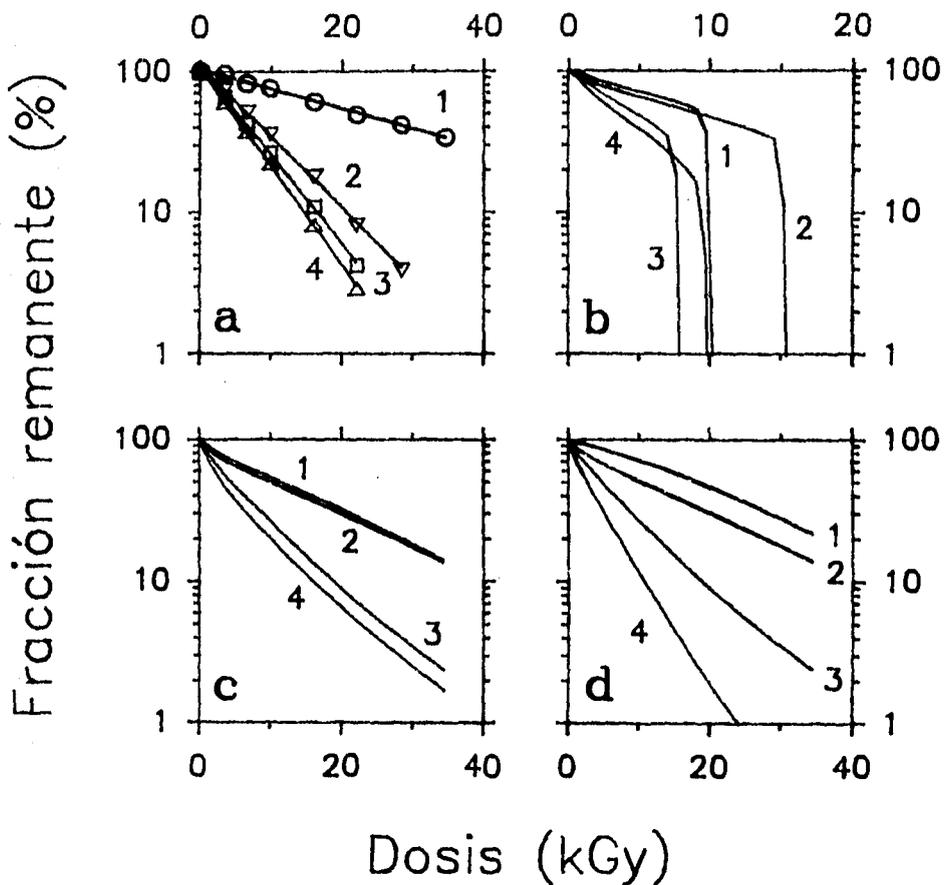


Figura 5

Figura 5a. Resultados experimentales obtenidos por Akaboshi y colaboradores, 1990 (para todas las gráficas de la figura 5, la curva 1 representa el comportamiento de la glicina cuando está en mezcla con alanina, cada aminoácido en concentración inicial igual a 0.5 mM; la curva número 2 el comportamiento radiolítico de la glicina cuando está en una solución de concentración 1mM. La curva 3 el comportamiento de la alanina en una solución de concentración inicial igual a 1mM, y la curva número 4 el comportamiento radiolítico de la alanina cuando está en mezcla con glicina, cada aminoácido en concentración 0.5mM).

Figura 5b. Resultados computacionales en primera aproximación. Se incluyeron las 48 reacciones de la tabla I y las ecuaciones 1 a la 18 de la tabla VIII.

Figura 5c. Resultados computacionales en una segunda aproximación. Se incluyeron las mismas reacciones que en el caso de la gráfica 5b mas las reacciones 5-10, 13 y 15-24 de la tabla IX. Los productos secundarios protegen a los aminoácidos de la radiación.

Figura 5d. Resultados computacionales de la última aproximación. Se incluyeron las mismas reacciones que en el caso de la gráfica 5c mas la reacción 2. Se observa la protección selectiva de glicina a expensas de la destrucción de alanina.

Para la construcción de la última gráfica (5d) se estimó la constante cinética de velocidad de la reacción 2, cuyo valor es $\leq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor es pequeño para una reacción del tipo radical-molécula, sin embargo dicho valor no necesariamente representa el límite superior de la constante puesto que una reacción similar para la regeneración de alanina puede ocurrir; en otras palabras, la reacción 2 puede ser reversible a pesar de que se genere un radical primario a partir de uno secundario. Indudablemente, el mecanismo de protección de la glicina en la radiólisis de una solución glicina-alanina es mucho más complejo, pues es posible que el radical $\cdot\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$ pueda regenerar más glicina por la abstracción de un átomo de hidrógeno de alguna otra especie que involucre algunos productos de la radiólisis de la alanina.

Una vez que este modelo simuló adecuadamente el comportamiento radiolítico de una mezcla de aminoácidos en solución acuosa, se hicieron las simulaciones de la radiólisis de estas sustancias en los océanos primitivos y en los núcleos cometarios, tomando en cuenta las tres proporciones relativas de aminoácido en las observaciones de Schlesinger y Miller (1983).

5.2 Radiorracemización en océanos primitivos

Es difícil determinar la cantidad de radiación ionizante en la hidrósfera primitiva. Las desintegraciones radioactivas de ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U en una columna de un kilómetro de profundidad de litosfera habrían producido $11.7\text{ J cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ hace cuatro billones de años (Miller y Urey, 1959). Un porcentaje considerable de la energía liberada debió de ser absorbido por las mismas rocas. Si asumimos que sólo un 10% de esa energía fue absorbida por los océanos primitivos y tomando en cuenta el volumen del océano igual a 300 l cm^{-2} (Stribling y Miller, 1987), la intensidad de dosis de radiación ionizante en la hidrósfera primitiva pudo haber sido $3.9 \times 10^{-3}\text{ Gy y}^{-1}$ hace cuatro billones de años para una densidad del océano igual a 1 g cm^{-3} . Suponiendo que el océano primitivo tuvo disueltos aminoácidos en una concentración máxima de 10^{-4} M (Stribling y Miller, 1987), con diferentes distribuciones de alanina y glicina dependiendo del tipo de atmósfera primitiva seleccionada (ver tabla V), encontramos que el supuesto exceso del 10% de *l*-alanina sobre *d*-alanina es rápidamente radiorracemizado; vida media igual a 25,000 años para atmósferas de CH_4 (gráfica izquierda de la figura 6), y 10,000 para atmósferas de CO o CO_2 (gráficas central y derecha respectivamente de la figura 6).

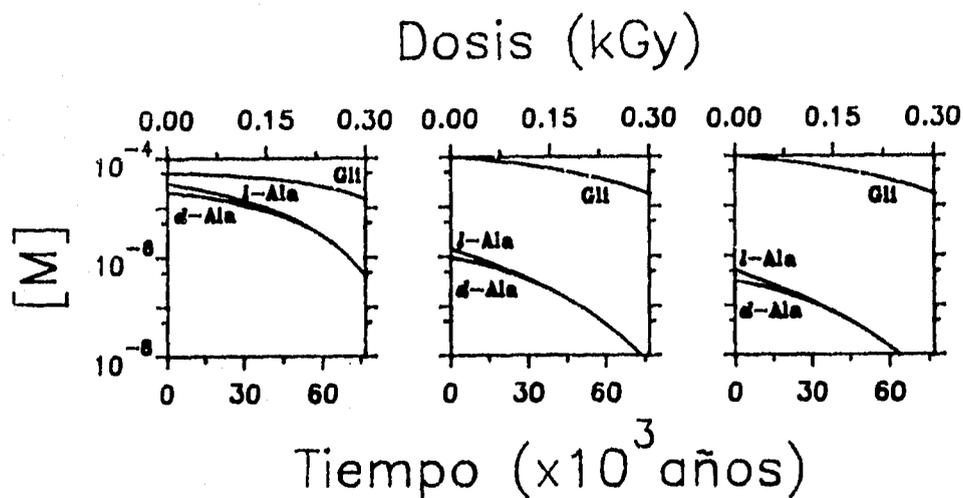
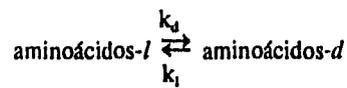


Figura 6

La gráfica de la izquierda corresponde a una atmósfera con CH₄, la del centro a una con CO y la de la derecha a una atmósfera con CO₂

Hay otras fuentes de energía que pudieron contribuir a la destrucción y racemización de los aminoácidos en la hidrósfera primitiva de la Tierra como la luz ultravioleta, descargas eléctricas sobre cuerpos de agua, cavitación, etc., sin embargo, es muy difícil determinar con cuánto contribuyeron en las pérdidas de aminoácido. Tomando en cuenta que un mecanismo adicional para la racemización de aminoácidos en solución es a través de la ionización de sus hidrógenos α , el problema se vuelve más complejo pues los aminoácidos son racemizados por ácidos concentrados, por bases concentradas y por temperaturas elevadas, por lo que tendríamos que conocer de manera muy precisa las condiciones ambientales que prevalecieron en la era prebiótica, que se sospecha fue muy turbulenta, en cuanto al pH y a la temperatura de los océanos primitivos porque la cinética de la ecuación:



se ve afectada por estos dos factores; además de que también influye la presencia de iones metálicos y arcillas que actúan como catalizadores de la misma. Así parecería que este problema es imposible de resolver pues no contamos con la información suficiente para tomar en cuenta todos los factores, aparte de la radiación, que pudieron contribuir en la racemización de aminoácidos en los océanos primitivos, sin embargo, lo anterior no impide que se hagan aproximaciones y se den límites. Bada (1971), ha estimado el tiempo de vida media de racemización de la alanina a pH 7.6, fuerza iónica de 0.5 y 298 K igual a 11,000 años. Observamos que ese valor es comparable con el tiempo de vida media para la racemización de la alanina en nuestro modelo para atmósferas de CO o CO₂. De esta manera, ya fuera por la radiación ionizante de los radionúclidos y/o por la ionización natural de los hidrógenos α de los aminoácidos en solución acuosa, la vida tuvo menos de 15,000 años para aparecer sobre la Tierra primitiva; esto evidentemente si asumimos que la condición de homoquiralidad biomolecular fue un requisito indispensable para que ella originara, lo cual es bastante probable.

Si tomamos en cuenta alguna otra fuente de biomoléculas quirales y de excesos enantioméricos de las mismas, tendremos un elemento que podría superar las adversas condiciones de los océanos primitivos que conducen a una rápida racemización de estas biomoléculas. No se conoce aún evidencia de que esta fuente pueda ser terrestre, por lo que la hipótesis de que los cometas fueron los que transportaron excesos enantioméricos de las biomoléculas a la Tierra primitiva tiene que ser considerada, pues si los océanos primitivos fueron enriquecidos con estos excesos, no solo podremos explicar cómo es que se rompió la simetría biomolecular, sino que además estaremos proponiendo un mecanismo viable por el cual se originó la condición de homoquiralidad biomolecular en la Tierra

primitiva, que es uno de los grandes problemas que hay que resolver para explicar el origen abiótico de la vida sobre el planeta.

5.3 Radiorracemización en núcleos cometarios

Para obtener los resultados de esta parte del capítulo primeramente se tuvo que determinar la cantidad de radiación ionizante no polarizada que recibió la fase acuosa de los cometas desde su formación. Prialnik y colaboradores (1987) han estimado las concentraciones de radionúclidos atrapados en los hielos cometarios, según la tabla XI, y a partir de ahí se ha calculado la cantidad de radiación recibida por el cometa en un tiempo de 4.5×10^9 años (ver tabla XI).

TABLA XI

Concentración de radionúclido y dosis liberada por el mismo en el hielo cometario

Radionúclido	Concentración ^a	Energía liberada ^b
²⁶ Al	3.35×10^{-7}	10.35
⁴⁰ K	5.65×10^{-7}	4.05
²³² Th	2.76×10^{-8}	0.02
²³⁵ U	3.13×10^{-9}	0.02
²³⁸ U	1.09×10^{-8}	0.02

^a Expresada en fracción másica.

^b Expresada en MGy.

De la tabla anterior encontramos que el ²⁶Al y el ⁴⁰K son los elementos que más contribuyen con radiación ionizante. Se hizo una gráfica del tiempo vs la dosis acumulada de todos los radionúclidos presentes en los núcleos cometarios. El tiempo abarca desde cero, que es el tiempo de formación del sistema solar y de los cometas, hasta el tiempo actual: 4.5×10^9 años.

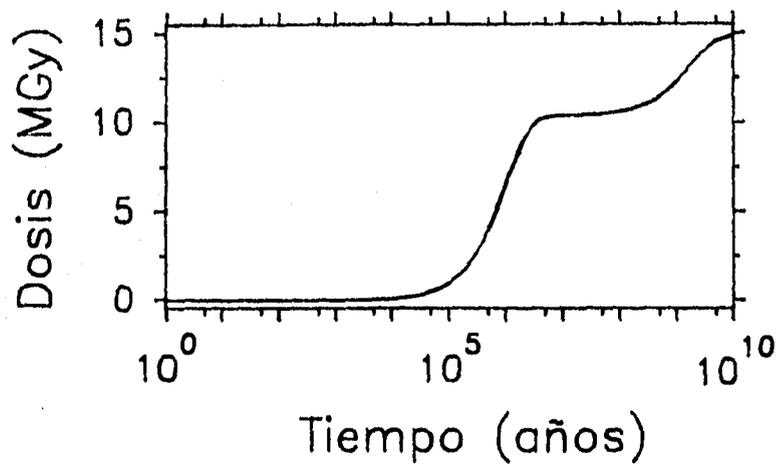


Figura 7

Dosis acumulada de radiación ionizante producida en el decaimiento de ²⁶Al, ⁴⁰K, ²³²Th, ²³⁵U y ²³⁸U atrapados en el núcleo cometario

Una vez calculada la dosis que recibieron los núcleos cometarios a través del tiempo, se establecieron las condiciones de la simulación de la radiólisis de aminoácidos en ellos. Aunque desconocemos el rango de concentraciones de aminoácidos en el núcleo cometario, si conocemos la abundancia de aminoácidos en los meteoritos que han caído a la Tierra recientemente, y es probable que sea aproximadamente el mismo que tienen los cometas pues estos, al igual que los meteoritos, se

han formado por la coalescencia de los granos de polvo interestelar. Cronin y colaboradores (1989) reportan una concentración de alanina para el meteorito Murchison de 8×10^{-4} M; Shimoyama y colaboradores (1979) reportan, para el meteorito Yamato una concentración de glicina igual a 3.4×10^{-5} M y de alanina igual a 1.3×10^{-5} M. Navarro-González utiliza, para núcleos cometarios, un rango de 8×10^{-4} M a 8×10^{-2} M de alanina en sus simulaciones. En este trabajo se utilizaron las concentraciones de alanina y glicina reportadas por Shimoyama y colaboradores en el meteorito Yamato. En la gráfica superior de la figura 8 se muestra el resultado de la simulación de la radiólisis de aminoácidos en el núcleo cometario para una concentración de alanina = 1.3×10^{-5} M y un exceso de *l*-ala con respecto a *d*-ala del 10%. Ahí podemos observar que la alanina no es destruida por la radiación ionizante de los radionúclidos y el exceso enantiomérico de la misma se conserva, sin embargo, el HCN presente en la composición orgánica del cometa reacciona con las tres especies radiolíticas primarias más reactivas del agua (reacción 1) que son H^{\bullet} , $\bullet OH$ y e_{aq}^{-} como podemos ver en las reacciones 21 a la 26 de la tabla VI. Las especies que se producen por esas reacciones conducen a la formación de una gran variedad de compuestos, entre ellos aminoácidos (Navarro-González, 1989). En la gráfica central de la figura 8 vemos cómo varía la concentración de HCN con respecto al tiempo en el núcleo cometario. Como se alcanzó el límite de capacidad del programa, no se pudieron incluir las reacciones de producción de aminoácidos por descomposición del HCN, así que se calculó la concentración de estos sabiendo que 1 mol de HCN descompuesto genera 3.62×10^{-4} moles de alanina y 1.01×10^{-2} moles de glicina (Navarro-González, 1989). La alanina producida vía la descomposición radiolítica del HCN en el núcleo cometario se genera en forma racémica, por lo que hay que tomar en cuenta el efecto de dilución, que tiene sobre el exceso enantiomérico, la producción de aminoácidos por descomposición del HCN. El resultado de esta última consideración se muestra en la gráfica inferior de la figura 8:

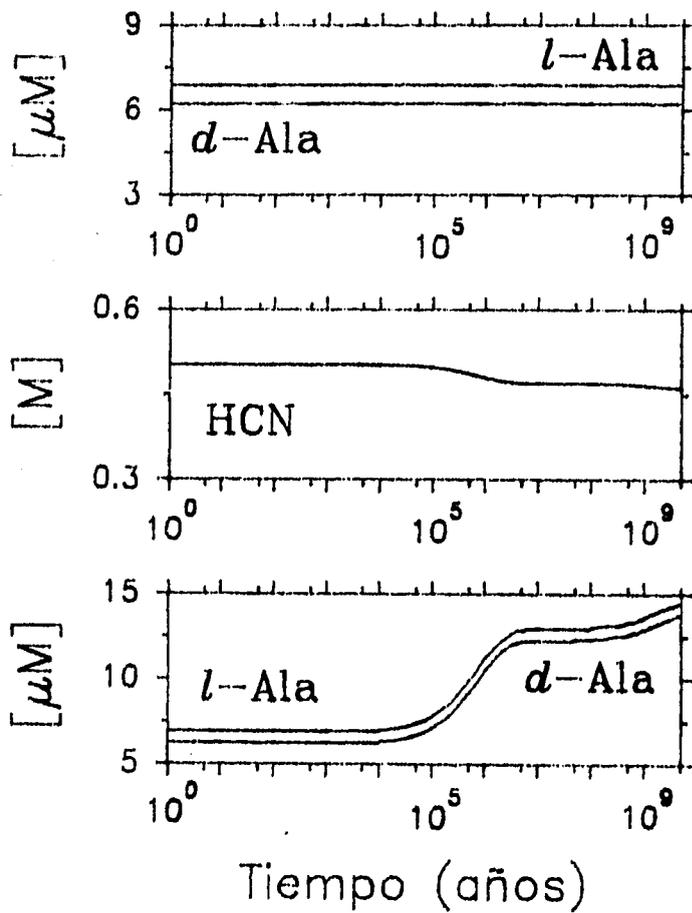


Figura 8

Gráfica superior: Comportamiento radiolítico de un pequeño exceso enantiomérico de *l*-alanina en el núcleo cometario. Gráfica central: Destrucción del HCN por efectos de la radiación ionizante en el núcleo cometario. Gráfica inferior: Comportamiento del exceso enantiomérico de *l*-alanina considerando la producción de alanina racémica adicional vía la descomposición de HCN.

De la figura 8 observamos que aún tomando en cuenta la producción de aminoácidos racémicos por la descomposición de HCN, los excesos enantioméricos de estos no se racemizan totalmente como ocurrió en el caso de los resultados de la radiorracemización en océanos primitivos. Sin embargo, el

exceso enantiomérico remanente depende en mucho de las condiciones iniciales, es decir, de la concentración inicial de alanina y del mismo exceso enantiomérico inicial en el núcleo cometario. Como hasta este momento se habían aproximado las dos condiciones iniciales (concentración y cociente l/d), se construyó una gráfica en tres dimensiones que muestra el comportamiento del exceso enantiomérico remanente con respecto a las dos variables simultáneas: la concentración inicial de l -ala y la proporción l -ala/ d -ala inicial; así, para un tiempo de exposición de los aminoácidos a la radiación ionizante no polarizada proveniente de los radionúclidos atrapados en los núcleos cometarios igual a 1×10^9 años, el resultado de las simulaciones computacionales es el siguiente:

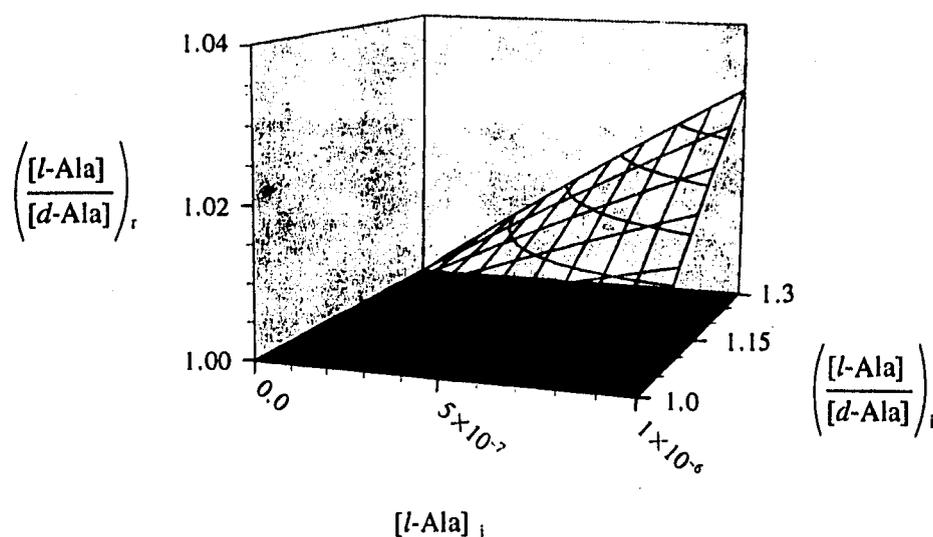


Figura 9

Resultado computacional de la variación del exceso remanente con respecto al exceso inicial y a la concentración de l -ala inicial en el núcleo cometario, para un tiempo de exposición a la radiación ionizante en el interior del mismo igual a 1×10^9 años.

De la figura 9 podemos ver que aún tomando en cuenta la producción de aminoácidos en forma racémica por la descomposición radiolítica del HCN, el exceso enantiomérico no se destruye totalmente, lo cual indica que es posible que el origen de la homquiralidad biomolecular sea el que propone Bonner en su teoría.

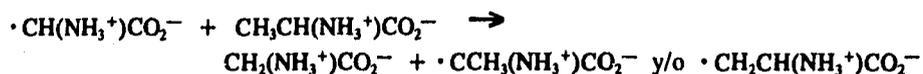
Esta última gráfica está hecha para un tiempo de 1×10^9 años, y se estima que desde que se formó el sistema solar hasta ese tiempo, los cometas y los asteroides estuvieron viajando por el medio interplanetario hasta que hubo una época de colisiones masivas de estos cuerpos con los planetas, entre ellos la Tierra. Evidencia de ello son los múltiples cráteres que podemos observar sobre los planetas y sobre sus lunas, aunque en la Tierra, la actividad volcánica y la erosión haya borrado la evidencia masiva de los choques.

Si continuamente se estuvo enriqueciendo a la Tierra primitiva con el material prebiótico quiral transportado por los cometas, entonces se puede explicar que, a pesar de la rápida racemización de aminoácidos en los océanos primitivos, los excesos enantioméricos de estas biomoléculas se mantuvieron, mientras otros procesos abióticos jugaron un papel importantísimo en la ampliación de estos excesos y en lograr la condición de homquiralidad biomolecular.

Aunque sólo se trabajó en esta tesis con alanina y glicina, que junto con ácido aspártico, son los aminoácidos más abundantes que se han encontrado en meteoritos, así como también en experimentos de síntesis prebiótica, se espera que el comportamiento radiolítico de todos los demás aminoácidos proteicos sea similar y que por lo tanto estos no sean resultados exclusivos para dos de los veinte aminoácidos que constituyen a los seres vivos.

6. CONCLUSIONES

El modelo computacional que simula adecuadamente la radiólisis de alanina y glicina en medio acuoso consiste en 18 reacciones primarias y 77 reacciones secundarias. Cuando se considera la mezcla de estos dos aminoácidos, el mecanismo requiere de la reacción:



para la cual se estimó su constante cinética de velocidad cuyo valor es $\leq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

El modelo predice que el tiempo de vida media de un exceso del 10% de *l*-alanina con respecto a *d*-alanina en los océanos primitivos de la Tierra es de 25 mil años para una atmósfera con CH_4 y de 10 mil años para atmósferas con CO o CO_2 .

El modelo predice que una concentración inicial de *l*-alanina mayor de 10^{-7} M y un cociente inicial *l*-ala/*d*-ala mayor que 1.1 en el núcleo cometario no es radiorracemizado totalmente en un tiempo de 10^9 años, incluyendo aún la producción de aminoácidos racémicos vía la descomposición radiolítica del HCN.

Desde un principio se planteó que para que se originara la vida era necesario cumplir con la condición de homoquiralidad biomolecular. Los resultados de la figura 9 nos muestran que solo se ha explicado el origen de pequeños excesos enantioméricos, sin embargo se ha avanzado mucho, pues se ha propuesto un mecanismo viable por el cual se rompió la simetría biomolecular. Al romperse la

simetría biomolecular, algún otro mecanismo abiótico, como la cristalización de las biomoléculas sobre material quiral, se encargó de ampliar la proporción del cociente l/d hasta el grado de pureza enantiomérica que condujo a la formación de polímeros estables y al origen de la vida sobre la Tierra.

Directamente de los resultados concluimos que la concentración inicial de *l*-alanina en el núcleo cometario puede sobrevivir a los efectos destructivos de la radiación ionizante no polarizada producida por el decaimiento de los radionúclidos, y que la producción de alanina en forma racémica por la descomposición radiolítica del HCN presente también en el núcleo cometario no logra diluir totalmente el exceso remanente, por lo que se apoya de esta manera el origen extraterrestre de la asimetría biomolecular, ya que como vimos en los resultados de la radiorracemización de aminoácidos en los océanos primitivos, los excesos enantioméricos son rápidamente destruidos.

Finalmente, encontramos con resultados de una simulación computacional, que la teoría de Bonner sobre el origen extraterrestre de la asimetría biomolecular es viable, ya que hemos resuelto en primera aproximación el problema de la radiorracemización de aminoácidos en los núcleos cometarios.

7. PERSPECTIVAS DE LOS RESULTADOS

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, se desconocen aún muchos datos que pueden incluirse en el modelo computacional desarrollado. Aunque se ha dado el rango de concentraciones de aminoácidos en los diferentes medios y de las dosis de radiación absorbidas más probables, lo que también ha significado un rango en el que se mueven los resultados, se ha cumplido fielmente con el objetivo principal de esta tesis, el cual consiste en el desarrollo de un modelo que se aproxima, hasta donde los límites permiten, a la realidad.

En el modelo computacional se pueden eliminar los resultados en forma de rangos amplios y obtener resultados más exactos perfeccionando el modelo de radiorracemización de aminoácidos. Para lograr esto, se necesita estudiar experimentalmente la cinética de soluciones acuosas a temperaturas bajas, determinando constantes de velocidad de las reacciones que participen en el mecanismo de radiorracemización de aminoácidos a esas temperaturas; estudiar experimentalmente la cinética de un sistema no homogéneo, ya que los cometas contienen una fase formada por hielos y otra formada por polvo; introducir más especies químicas y más reacciones que pueden participar en el mecanismo con ayuda de un programa que tenga una capacidad numérica mayor.

Es posible desarrollar experimentos enfocados a resolver de manera más directa este problema, como podría ser el estudio de la composición química de los núcleos cometarios. En este estudio se necesita mandar una sonda al espacio a que traiga a la Tierra una muestra de algún cometa para analizarla (un análisis espectroscópico a distancia es difícil que reporte datos de sustancias que se encuentran en cantidades pequeñas como lo son los aminoácidos). Aunque dicho experimento existe

como proyecto, es del conocimiento general que requiere de mucho tiempo y dinero para ser llevado a cabo. Otro experimento que también puede ser desarrollado con el mismo fin es la irradiación a temperaturas bajas (77 K) de una mezcla de composición típicamente cometaria y a diferentes concentraciones de aminoácido, sin embargo, aunque en el país contamos con los recursos para la irradiación de muestras, resulta extremadamente difícil y costoso mantener una muestra aproximadamente 3 meses a temperatura de nitrógeno líquido mientras alcanza la dosis de radiación calculada sin que se corra el riesgo de una explosión debida a la formación de óxidos de nitrógeno, además de que se necesita un equipo analítico muy sensible para detectar sustancias que se encuentran en concentraciones pequeñas. Un tercer experimento que puede desarrollarse, y que no sería tan dificultoso, es la irradiación de una mezcla acuosa de aminoácidos a temperatura ambiente para observar la radiorracemización de estas sustancias en los océanos primitivos, sin embargo, se esperaría obtener resultados poco novedosos ya que dichos aminoácidos se radiorracemizan rápidamente a una temperatura promedio de 298 K como lo han reportado algunos autores (Bada, 1971).

8. BIBLIOGRAFÍA

- Akaboshi M., Noda M., Kawai H., Maki H. y Kawamoto K. "Asymmetrical radical formation in D- and L-alanines irradiated with yttrium-90 β -rays": 1979, *Origins Life*, **9**, 181-186.
- Akaboshi M., Kawai K., Maki H., Ehrlich W. y Honda Y. "Selective decomposition of either enantiomer or aspartic acid irradiated with ^{60}Co - γ -rays in the mixed aqueous solution with *d*- or *l*-alanine": 1990, *Origins Life Evol. Biosph.* **20**, 111-119.
- Bada J.L. "Kinetics of the nonbiological decomposition and racemization of amino acids in natural waters": 1971, *Adv. Chem. Ser.* **106**, 309-331.
- Bonner W.A. "Experiments on the origin of molecular chirality by parity non-conservation during β -decay": 1974, *J. Mol. Evol.*, **4**, 23-39.
- Bonner W.A. y Flores J.J. "Experiments on the origins of optical activity": 1975a, *Origins Life*, **6**, 187-194.
- Bonner W.A., Van Dort M.A. y Yearian M.R. "Asymmetric degradation of DL-leucine with longitudinally polarized electrons": 1975b, *Nature*, **258**, 419-421.
- Bonner W.A., Van Dort M.A., Yearian M.R., Zeman H.D. y Li G.C. "Polarized electrons and the origin of optical activity": 1976/77, *Isr. J. Chem.*, **15**, 89-95.
- Bonner W.A. y Lemmon R.M. "Radiolysis, racemization and the origin of optical activity": 1978, *Bioorganic Chem.*, **7**, 175-187.
- Bonner W.A. "Experiments on the abiotic origin and amplification of optical activity": 1979a, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Origins of Optical Activity in Nature*, David C. Walker (ed.). Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford-New York. 5-20.
- Bonner W.A. y Lemmon R.M. "Radoracemization of amino acids": 1979b, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Origins of Optical Activity in Nature*, David C. Walker (ed.). Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford-New York. 47-52.
- Bonner W.A. y Rubenstein E. "Photochemical origins of biomolecular chirality": 1990, *Prebiological self organization of matter*, C. Ponnampertuma y F.R. Eirich (eds.). A. Deepak Publishing, Hampton Virginia, EUA. 35-50.
- Bonner W.A. "Terrestrial and extraterrestrial sources of molecular homochirality": 1992, *Origins Life Evol. Biosph.*, **21**, 407-420.
- Braun W., Herron J.T. y Kahaner D.K. "Acuchem: a computer program for modeling complex chemical reaction systems": 1988, *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 51-62.

- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. y Ross A.B.: 1988, *J. Chem. Phys. Ref. Data* **17**, 513.
- Chyba C.F., Thomas P.J., Brookshaw L. y Sagan C. "Cometary delivery of organic molecules to the early Earth": 1990, *Science*, **249**, 366-373.
- Cronin J.R. "Origin of organic compounds in carbonaceous chondrites": 1989, *Adv. Space Res.*, **9** (2), 59-64.
- Dean J.A.: 1985, *Lange's Handbook of Chemistry*, edición 13, McGraw-Hill, New York.
- Draganić I.G. y Draganić Z.D.: 1971, *The Radiation Chemistry of Water*, Academic Press, New York. Editado por Ernest M. Loeb.
- Draganić I.G. y Draganić Z.D. "Studies on the formation of primary yields of hydroxyl radical and hydrated electron in the γ -radiolysis of water": 1973, *J. Phys. Chem.*, **77** (6), 765-772.
- Draganić I.G., Draganić Z.D. y Vujošević S.I. "Some radiation-chemical aspects of chemistry in cometary nuclei": 1984, *Icarus*, **60**, 464-475.
- Draganić Z.D., Niketić V. y Vujošević S.I. "Radiation chemistry of an aqueous solution of glycine: compounds of interest to chemical evolution studies": 1985, *J. Mol. Evol.*, **22**, 82-90.
- Greenberg J.M. "Interstellar dust as the source of organic molecules in comet Halley": 1989, *Adv. Space Res.*, **9** (2), 13-22.
- Greenstein J.P. y Winitz M. "The effect of radiation": 1986, *The Chemistry of Amino Acids*. Volumen I, Robert E. Krieger Publ. Co., Malabar, Florida, 683-693.
- Goldanskii V.I., Avetisov V.A. y Kuz'min V.V. "Chiral purity of nucleotides as a necessary condition of complementarity": 1986, *Federation of European Biochemical Societies 4111*, **207** (1), 181-183.
- Kagan H.B., Balavoine G. y Moradpour A. "Can circularly polarized light be used to obtain chiral compounds of high optical purity?": 1974, *J. Mol. Evol.*, **4**, 41-48.
- Kasting J.F. "The evolution of the prebiotic atmosphere": 1984, *Origins Life*, **14**, 75-82.
- Lemmon R.M., Conzett H.E. y Bonner W.A. "Search for effect of longitudinally polarized protons on optically active amino acids": 1981, *Origins Life*, **11**, 337-341.
- Maxwell C.R., Peterson D.C. y Sharpless N.E. "The effect of ionizing radiation on amino acids I. The effect of X-rays on aqueous solutions of glycine": 1954, *Radiat. Res.*, **1**, 530-545.
- Melosh H.J. "Swapping rocks: Exchange of surface material among the planets": 1994, *The Planetary Report*, **14** (4), 16-19.

Meshitsuka G., Shindo K., Minegishi A., Suguro H. y Shinozaki Y. "Radiolysis of solid glycine": 1964, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **37** (7), 928-930.

Miller S.L. y Urey H.C. "Organic compound synthesis on the primitive earth": 1959, *Science*, **130**, 245-251.

Navarro-González R. "The role of hydrogen cyanide in chemical evolution": 1989, Tesis Doctoral, Universidad de Maryland, EUA. 34-47.

Navarro-González R., Ponnampereuma C. y Honda Y. "Asymmetry and the origin of life": 1990, *Symmetries in Science IV*, Gruber y J.H. Yopp (eds.), Plenum Press, New York. 193-203.

Navarro-González R., Ponnampereuma C. y Khanna R.K. "Computational study of radiation chemical processing in comet nuclei": 1992, *Origins Life Evol. Biosph.*, **21**, 359-374.

Navarro-González R., Akaboshi M. y Romero A. "Kinetic study of the selective protection of glycine in the radiolysis of glycine-alanine mixed solutions": 1994, *Viva Origino*, **22** (1), 14-15.

Oparin A.I. "The appearance of life in the universe": 1972, *Exobiology*. Ponnampereuma C. (ed.). North-Holland Publishing Company, **23**, 1-14.

Oparin A.I. "Teorías de la generación espontánea de la vida": 1973, *Origen de la Vida Sobre la Tierra*. Editorial Tecnos, tercera edición, Madrid España. 9-47.

Oró J., Mills T. y Lazcano A. "Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth-a review": 1992, *Origins Life Evol. Biosph.*, **21**, 267-277.

Ponnampereuma C., Honda Y. y Navarro-González R. "Chemical studies on the existence of extraterrestrial life": 1992, *J. Br. Interplanet. Soc.*, **45**, 241-249.

Prialnik D., Bar-Nun A. y Podolak M. "Radiogenic heating of comets by ²⁶Al and implications for their time of formation": 1987, *The Astrophysical Journal*, **319**, 993-1002.

Schlesinger G. y Miller S.L. "Prebiotic synthesis in atmospheres containing CH₄, CO and CO₂": 1983, *J. Mol. Evol.* **19**, 376-382.

Sharpless N.E., Blair A.E. y Maxwell C.R. "The effect of ionizing radiation on amino acids II. The effect of X-rays on aqueous solutions of alanine": 1955, *Radiat. Res.*, **2**, 135-144.

Shimoyama A., Ponnampereuma C. y Yanai K. "Amino acids in the Yamato carbonaceous chondrite from Antarctica": 1979, *Nature* **282**, 394-396.

Spinks J.W.T. y Woods R.J.: 1990, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, tercera edición, New York. 339.

Steel D. "Cometary supply of terrestrial organics: Lessons from the K/T and the present epoch": 1992, *Origins Life Evol. Biosph.*, **21**, 339-357.

Stribling R. y Miller S.L. "Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: The HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean": 1987, *Origins Life*, **17**, 261-273.

Thiemann W. y Teutsch H. "Possible amplification of enantiomer excesses through structural properties of liquid crystals-a model for origin of optical activity in the biosphere?": 1990, *Origins Life Evol. Biosph.*, **20**, 121-126.

Ulbricht T.L.V. "Asymmetry: The non-conservation of parity and optical activity": 1959, *Quart. Rev.*, **13**, 48-60.

Ulbricht T.L.V. y Vester F. "Attempts to induce optical activity with polarized β -radiation": 1962, *Tetrahedron*, **18**, 629-637.

Urbain W.M. "Radiation chemistry of proteins": 1977, en Elias P.S. y Cohen A.J. (eds), *Radiation Chemistry of Major Food Components*, Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 63-130.