



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIAS
BIOLÓGICAS**

Facultad de Ciencias

**IMPLICACIONES BIOLÓGICAS DEL MATERIAL
ORGÁNICO COMPLEJO FORMADO EN SIMULACIONES
DE LABORATORIO DE NÚCLEOS COMETARIOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

MARIA COLIN GARCIA

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA

MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE, 2007



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.

Ing. Leopoldo Silva Gutiérrez
Director General de Administración Escolar, UNAM
Presente

Me permito informar a usted que en la reunión ordinaria del Comité Académico del Posgrado en Ciencias Biológicas, celebrada el día 10 de septiembre de 2007, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para el examen de grado de **DOCTORA EN CIENCIAS** de la alumna **COLIN GARCIA MARIA** con número de cuenta **92368592** con la tesis titulada: "**Implicaciones biológicas del material orgánico complejo formado en simulaciones de laboratorio de núcleos cometarios**", realizada bajo la dirección de la **DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA**:

Presidente:	DR. GERMINAL COCHO GIL
Vocal:	DRA. ELIZABETH CHACON BACA
Vocal:	DR. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
Vocal:	DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO
Secretario:	DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA
Suplente:	DRA. ANTIGONA SEGURA PLATA
Suplente	DR. MANUEL JIMENEZ ESTRADA

Sin dudar de su atención, me es grato enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a, 17 de Octubre de 2007.


Dr. Juan Núñez Farfán
Coordinador del Programa

c.c.p. Expediente de la interesada.

RECONOCIMIENTOS

Al Programa de Posgrado en Ciencias Biológicas, dentro del cual se desarrolló esta tesis. Por el apoyo económico brindado para asistir a diferentes eventos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por las becas de estudio otorgadas. A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA-IN225406) por el apoyo económico para concluir esta tesis.

Al Comité Organizador de “Bioastronomy 2007” por el apoyo económico y logístico brindado para poder asistir a la reunión.

A los miembros del Comité Tutorial: Dra. Alicia Negrón Mendoza (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM), Dr. Sergio Ramos Bernal (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM), Dr. Germinal Cocho Gil (Instituto de Física, UNAM) y Dr. Manuel Jiménez Estrada (Instituto de Química, UNAM) por todo el apoyo y la supervisión, por su tiempo y por los consejos y comentarios vertidos en el desarrollo de este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

“Quando se ama não é preciso entender o que se passa lá fora, pois tudo passa a acontecer dentro de nós”.

Clarice Lispector

Encontrar motivaciones para hacer un Doctorado es fácil si se cuenta con el apoyo de personas valiosas que nos impulsan continuamente, éste es mi caso. Debo reconocer la invaluable ayuda, apoyo, consejo y tantas manifestaciones de afecto de muchas personas.

En primer lugar agradezco profundamente a mi asesora la Dra. Alicia Negrón Mendoza. Gracias por aceptarme en su grupo de trabajo, por hacer que descubriera el maravilloso mundo de la química y de la evolución química. Gracias por estos más de doce años juntas, gracias por permitirme estar en un lugar en el que disfruto todo el tiempo de lo que hago. Gracias por darme la libertad de elegir, de decidir y de volver. Gracias por confiar en mí.

Del mismo modo agradezco la siempre oportuna intervención del Dr. Sergio Ramos Bernal, mil gracias por sus palabras, que me animaron en los momentos difíciles. Gracias por las conversaciones, científicas y personales. Gracias por creer que puedo ser siempre mejor y por exigirme tanto. Gracias por adoptarme como estudiante y por dar siempre su sincera opinión.

Esta investigación no hubiera podido llevarse a cabo sin la constante ayuda de los miembros de mi Comité Tutoral: Dr. Germinal Cocho Gil y Dr. Manuel Jiménez Estrada. Gracias por su supervisión, por las ideas vertidas en estos cuatro años, por las sugerencias que enriquecieron este trabajo. Gracias por su sonrisa y por haber aceptado ser parte de esta aventura maravillosa.

Del mismo modo agradezco los comentarios de la Dra. Elizabeth Chacón Baca, la Dra. Antígona Segura Peralta, el Dr. Arturo Becerra Bracho y Dr. Manuel Navarrete, por formar parte del jurado asignado a la revisión del manuscrito. Por el tiempo dedicado y por todos los comentarios y sugerencias que mejoraron el documento.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que ha sido mi casa desde hace mucho. Por ser una institución noble, por ofrecer todo a manos llenas, por las oportunidades que brinda, por dar lo mejor en todos los campos. Gracias mi querida UNAM.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, donde realicé esta investigación, por sus instalaciones, su gente, por todo lo que me ofreció. Mil y un gracias a las personas del Instituto de Ciencias Nucleares, que me apoyaron y apoyan siempre, todos los días. Gracias al Sr. José Luis Reza Monroy, por su amable disposición a ayudar siempre, por el enorme amor a su trabajo y por que lo echamos de menos. Al Sr. Ángel Granados por todo su apoyo, por elaborar y reparar las piezas de precisión, por su confianza. Al Sr. Salvador Ham, por fabricar el material especial de vidrio. A Chayito, Amelia, Panchito, Salvador Valle, Lulú, Sebastián, Mary, Gloria, Pedro, quienes siempre me reciben con una sonrisa. Al M. en C. Benjamín Leal y al Sr. Francisco Isidoro por las facilidades otorgadas en la irradiación de las muestras. A Francisco García Flores, por su apoyo en la irradiación, pero también por sus incontables muestras de amistad, de solidaridad, gracias por escucharme y por ser mi amigo. A Berta Milla Elizarrarás por su constante ayuda, por su amistad y por hacer de mis días en el ICN una invariable sonrisa. A la Dra. Isabel Gamboa de Buen, quien es un ejemplo tangible de lo que me gustaría llegar a ser, gracias por su apoyo, por su

amistad y por ayudarme siempre que puede. Al Fís. Antonio Ramírez, por todo su apoyo en cómputo, pero sobre todo por su amistad, por ser una persona a la que vale la pena conocer. A Betza y Laura, que hacen de la vida algo multicolor, gracias por ser mis amigas. Gracias a Rina por ser tan especial y mi amiga en todo momento. A Adriana y Jorge, a Flavio... a todos aquellos que formaron parte de este proyecto. A la Dra. Ma. Del Pilar Carreón y la Dra. Guadalupe Albarrán por su constante apoyo. A Roberto Ángeles, María de la Luz Escamilla y la M. en C. Magdalena Sierra por todo su apoyo en la búsqueda de material bibliográfico. Gracias por ayudarme siempre.

No quiero dejar de agradecer a todas las personas que me muestran día con día lo que no quiero ser. Por que sin ellas, quizá terminaría siendo lo que siempre he detestado.

La vida sin compartir es estéril, por ello agradezco a las personas que han caminado a mi lado y que me ofrecen su amistad. Gracias a Lili, Adriana, Vicky Cervantes, Yuri, Claudia, Carlitos, Ramiro, por ser lo bueno que quedó de Ecología. Gracias a mis amigos que siguen siéndolo a pesar de las distancias espaciales y temporales. En este sentido quedo en deuda con Susana, Jorge, Juan Carlos, Perla, Mónica, Iván, Elena, Remi, Body, Wagner, Ady, a quienes llevó en el corazón. A Leonor, Mónica, Aurea, Vicky, Caty, Daniel, Radamés, Alejandra, Iván, Arell, Ivalú, Marcela, Bárbara, Edwin, Julieta, Marcela O., Andrés, por haberlos conocido, por ser mis amigos y compañeros de sueños. Los últimos meses no hubieran sido iguales sin la sonrisa de tutte le mie care amiche: Analí, Laura, Sandra y Teresita.... Tante grazie per tutto, per offrirmi la vostra amicizia.

A todos los que me han arrebatado, pero cuya luz sigue iluminándome. A mis abuelos: Carmelita, que tanto me amó y a la que adoro, aunque la muerte nos haya separado; Mary y a Teo (a quien adopté como abuelo). A P. David porque siempre recuerdo sus ojos. A mis pequeños amigos Oscar y Juan, que hubieran sido grandes personas. Especialmente a Leonardo Chávez, quien hubiera sido un biólogo excepcional.

A mi gran familia. En particular a mi madre por enseñarme tanto, por su ejemplo de bondad, entrega, por ser incondicional y consecuente. Pero sobre todo por su inmenso amor y respeto, por saber que amar es dar libertad. A mi padre, por siempre estar presente. A mis otros padres, los que decidieron serlo y que amo profundamente: Santiago, Chuy, Marce, porque soy muy afortunada de tener a tanta gente que me ama y que se preocupa por mí. A mis hermanos verdaderos, con los que crecí, aprendí, con los que jugué y con los que comparto mis días: Andrea, Miguel, Monse, Bety... Gracias por todo, por sonreír, por llorar a mi lado, porque sin ustedes mi vida jamás hubiera sido igual. A esos pequeños ángeles que alegran mi vida Alejandra, Wendy y Dieguito; gracias por ofrecerme su mirada inocente, sus alas y sonrisas.

Gracias al amor por tener nombre y por ser tangible. Gracias por todo, por despertar mis sueños y por compartirlos, por cambiar mi vida, por respaldarme, por ser amigo, amante, amable, por amarme como soy. Gracias por tu sonrisa, por tus ojos, por tu cálida voz, gracias por ser y por estar. Gracias por ser todo lo que buscaba y mucho más de lo que esperaba, porque mientras estés la vida es otra. Gracias Andrés.

Con amor a quienes sólo me han dado eso.

A lo que aunque muerto permanece en mí

A lo que jamás terminará por ser principio eterno

VEREMOS

*Veremos el cometa Kohoutec estos días. Calculan
los astrónomos que volverá a ser visto dentro de
cincuenta mil años.
¿Entiendes mi arrebató? ¿No es una dádiva generosa,
amada, amiga mía, tu presencia de hoy?*

Jaime Sabines
Otros Poemas Suelos

L'uomo sospeso

Il dubbio maledetto, il dubbio che potesse esistere un mondo migliore della realtà gli venne il primo mattino in cui si svegliò portando con sé il ricordo nitido di un sogno. Aveva sette anni e guardando la madre oltre il bordo della tazza disse: "Voglio andare su". La donna pensò che intendesse dalla cugina, che abitava al piano di sopra, ma lui insiste: "Su, più su, nel palazzo dei sogni". Lei che aveva visto morire tutti i suoi rispose: "Chi ti dice che non siano giù, sottoterra?" Ma il piccolo Alvez fu incrollabile e puntò lo sguardo, irrevocabilmente, verso l'alto. Il primo passo lo compì a sedici anni, quando dopo aver sognato il mare della serenità si alzò dal letto e non riuscì a posare i piedi a terra, ma li mantenne ad almeno un centimetro di distanza. Così camminò, senza che nessuno se ne accorgesse per due anni, finché sognò la stagione delle rinascite e si alzò di altri dieci centimetri. Ora tutti lo vedevano, gli chiedevano spiegazioni e lui rispondeva. "Sto andando su, verso i sogni" diceva. La mattina del suo ventiduesimo compleanno, dopo aver sognato la terra della lealtà, si ritrovò alla considerevole altezza di dieci metri. I pasti gli venivano serviti dai piani alti dei palazzi, giacché lui non intendeva scendere, ma continuare ad "andare su, verso i sogni". Arrivavano a frotte dai paesi vicini per vedere l'uomo sospeso, ammirare il suo sonno e il miracolo del suo risveglio con ascensione che si ripeteva sempre più spesso. Col sogno della foresta dell'amore eterno arrivò ad una tale altitudine che dovettero erigere una torre per raggiungerlo e nutrirlo. Era ormai talmente sospeso che tutti pensavano sarebbe scomparso la notte seguente, raggiungendo infine i sogni. Fu con enorme sorpresa che, al mattino, lo videro precipitare al suolo. Pensarono fosse morto e gli si fecero intorno. Ma lui aprì gli occhi e spiegò. "È accaduto perché ho sognato qualcosa che non può esistere". E agli sguardi interrogativi rispose "Un uomo che raggiunge i propri sogni".

Gabriele Romagnoli

Navi in bottiglia

CONTENIDO

RESUMEN.....xvii

SUMMARY.....xviii

CAPÍTULO PRIMERO INTRODUCCIÓN GENERAL

ASPECTOS HISTÓRICOS SOBRE EL ORIGEN DE LA VIDA Y SU
RELACIÓN CON LOS COMETAS.....I

EVOLUCIÓN QUÍMICA.....3

 ¿Qué es la evolución química?

 ¿Cuándo ocurrió la evolución química?

ORIGEN DEL UNIVERSO Y SISTEMA SOLAR, SU COMPOSICIÓN Y
RELACIÓN CON LOS COMETAS.....4

 El medio interestelar (ISM)

 Formación del Sistema Solar: enlace entre el ISM y los cometas

RELACIÓN DE LOS COMETAS CON LOS ESTUDIOS PREBIÓTICOS.....9

FUENTES DE ENERGÍA DISPONIBLES PARA LOS PROCESOS DE
EVOLUCIÓN QUÍMICA10

 Fuentes de energía en la Tierra Primitiva

 Fuentes de energía en el espacio

 Importancia de la radiación ionizante en la evolución de los cometas

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....15

OBJETIVOS.....16

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO.....16

CAPÍTULO SEGUNDO DESCOMPOSICIÓN DE ESPECIES COMETARIAS

INTRODUCCIÓN.....21

 Estudios de modelos cometarios

 Importancia en química prebiótica de los compuestos seleccionados

 Formaldehído

 Ácido fórmico

<i>Metanol</i>	
<i>Nitrilos</i>	
PROCEDIMIENTO.....	24
Preparación de soluciones	
<i>Soluciones simples</i>	
<i>Modelo cometario</i>	
Irradiación	
Seguimiento de la descomposición	
DESCOMPOSICIÓN.....	27
Soluciones simples	
<i>Ácido cianhídrico</i>	
<i>Metanol</i>	
<i>Formaldehído</i>	
<i>Ácido fórmico</i>	
<i>Propionitrilo y acetonitrilo</i>	
Soluciones multicomponente	
<i>Descomposición del sistema a 310 K (temperatura ambiente)</i>	
<i>Descomposición del sistema a 77 K (temperatura de nitrógeno líquido)</i>	
DISCUSIÓN.....	32
Radiación ionizante vs. radiación ultravioleta	
Química de radiaciones de las soluciones estudiadas	
<i>Radiólisis del agua</i>	
<i>Nitrilos</i>	
<i>Metanol</i>	
<i>Formaldehído</i>	
Descomposición de los compuestos sin combinar y mezclados	
Diferencias entre los sistemas irradiados a diferentes temperaturas	
COMENTARIOS FINALES AL CAPÍTULO.....	43
LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO.....	44

CAPÍTULO TERCERO

EL ÁCIDO CIANHÍDRICO COMO EJEMPLO DE MOLÉCULA COMETARIA SENCILLA

INTRODUCCIÓN.....	49
Breve panorama histórico del descubrimiento y usos del HCN	
Distribución del HCN en la naturaleza	

La evolución química y el ácido cianhídrico	
Características físicas del HCN	
JUSTIFICACIÓN.....	52
PROCEDIMIENTO.....	52
Preparación de las muestras	
Análisis	
<i>Fase acuosa</i>	
<i>Condiciones cromatográficas para seguir la descomposición</i>	
<i>pH</i>	
<i>Cuantificación de aminoácidos libres</i>	
<i>Residuo sólido</i>	
<i>Estándares</i>	
<i>Muestras irradiadas</i>	
<i>Cromatografía</i>	
RESULTADOS.....	54
Descomposición	
Cambios de pH	
Residuo seco	
<i>Producción</i>	
<i>Análisis por IR</i>	
Cuantificación de aminoácidos	
Producción de ácidos carboxílicos	
<i>Polímeros térmico</i>	
Determinación de urea	
Determinación de bases púricas y pirimídicas	
Determinación de uniones peptídicas	
DISCUSIÓN.....	70
Condiciones seleccionadas	
<i>Concentración</i>	
<i>Tipo de radiación</i>	
<i>Dosis</i>	
<i>Temperatura</i>	
Descomposición	
Producción de materia orgánica por irradiación de HCN	
Cambios de pH	
Tipos de compuestos identificados	
<i>Aminoácidos</i>	

Síntesis de aminoácidos por la ruta del HCN

Ácidos carboxílicos

Bases nitrogenadas

Adenina

Citosina

Importancia de los compuestos identificados

Aminoácidos

Ácidos carboxílicos

Bases nitrogenadas

Implicaciones para los estudios astrobiológicos

Ventajas y desventajas del modelo usado

COMENTARIOS FINALES AL CAPITULO.....81

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO.....81

CAPÍTULO CUARTO

LAS SUPERFICIES SÓLIDAS Y SU INTERACCIÓN CON LOS COMPUESTOS COMETARIOS

INTRODUCCIÓN.....87

Los océanos primitivos y el dilema de las concentraciones

La composición de los cometas

Sólidos empleados

Carbón amorfo

Gel de sílice

Arcillas

Estructura

EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE HCN EN DIFERENTES
SUPERFICIES.....93

Gel de sílice

Arcillas (aluminosilicatos)

Montmorillonita

Modificación del pH

Papel del catión intercambiable

Sitio de adsorción

Bloqueo del canal

Bordes

Experimento de adsorción con otras arcillas

<p style="text-align: center;"><i>Caolinita</i> <i>Attapulgita y hectorita</i></p> <p>ADSORCIÓN DEL SISTEMA MULTICOMPONENTE EN DIFERENTES SUPERFICIES.....</p> <p style="text-align: right;">106</p> <p style="padding-left: 20px;">Montmorillonita de sodio</p> <p style="padding-left: 20px;">Carbón activado</p> <p style="padding-left: 20px;">Silicatos</p> <p>DESCOMPOSICIÓN DE MOLÉCULAS EN FASE HETEROGÉNEA (IRRADIADAS EN SOLUCIÓN Y CONTACTO CON SUPERFICIES).....</p> <p style="text-align: right;">111</p> <p style="padding-left: 20px;">Olivino</p> <p style="padding-left: 20px;">Procedimiento</p> <p style="padding-left: 20px;">Descomposición</p> <p>DISCUSIÓN.....</p> <p style="text-align: right;">113</p> <p style="padding-left: 20px;">Experimentos de adsorción</p> <p style="padding-left: 40px;"><i>Adsorción de HCN</i></p> <p style="padding-left: 40px;"><i>Arcillas</i></p> <p style="padding-left: 60px;"><i>Montmorillonita</i></p> <p style="padding-left: 60px;"><i>Caolinita</i></p> <p style="padding-left: 60px;"><i>Hectorita y paligorskita</i></p> <p style="padding-left: 40px;"><i>Interacción de compuestos cometarios con diferentes superficies</i></p> <p style="padding-left: 20px;">Radiólisis de HCN en presencia de olivina</p> <p>COMENTARIOS FINALES AL CAPÍTULO</p> <p style="text-align: right;">119</p> <p>LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO</p> <p style="text-align: right;">120</p>
--

CAPÍTULO QUINTO

DISCUSIÓN GENERAL

<p>¿POR QUÉ ESTUDIAR LOS COMETAS? Y MÁS AÚN ¿POR QUÉ ESTUDIAR LOS HIELOS?</p> <p style="text-align: right;">125</p> <p>REFLEXIONES SOBRE LOS MODELOS PROPUESTOS</p> <p style="text-align: right;">126</p> <p style="padding-left: 20px;">Elección de los componentes</p> <p style="padding-left: 20px;">¿Por qué estudiar la descomposición de las moléculas?</p> <p style="padding-left: 20px;">Importancia de los estudios de soluciones mixtas</p> <p style="padding-left: 20px;">El dilema de las temperaturas</p> <p style="padding-left: 20px;">Importancia de la radiación ionizante en la evolución química</p> <p>LA TEORÍA DE EVOLUCIÓN QUÍMICA, LA IMPORTANCIA DE LAS SUPERFICIES Y LOS COMPLEJOS</p> <p style="text-align: right;">129</p>

Concentración	
PERSPECTIVAS	131
COMENTARIOS FINALES	132
CONCLUSIONES GENERALES.....	132
LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO	134

APÉNDICE

PROCEDIMIENTOS ESTÁNDAR EN QUÍMICA DE RADIACIONES	137
Limpieza del material de vidrio	
Obtención del agua tridestilada	
Reactivos químicos empleados	
PRODUCCIÓN DE HCN	138
Método por arrastre con argón.	
Método directo	
DOSIMETRÍA	138
ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO	141
LITERATURA CITADA EN EL APÉNDICE	141

ANEXO

BORRADOR DEL ARTÍCULO ENVIADO Y ACEPTADO EN LA REVISTA “ASTROBIOLOGY”	143
--	-----

RESUMEN

Los cometas son cuerpos de unos cuantos kilómetros constituidos principalmente por hielos, silicatos, material orgánico refractario y volátiles. Se piensa que éstos pudieron aportar agua y materia orgánica a la Tierra primitiva, contribuyendo de manera crítica al surgimiento de la vida. El papel de los cometas como acarreadores ha sido investigado desde diversas perspectivas: modelos teóricos y experimentales, observaciones radioastronómicas y misiones espaciales (*i.e.* Stardust, cometa Tempel 1).

Motivados por la hipótesis de la contribución de los cometas a los procesos de evolución química, se realizaron experimentos simulando núcleos cometarios. Los estudios se efectuaron desde la perspectiva de la química de radiaciones. Se utilizó la radiación ionizante como fuente de energía por ser muy abundante en el espacio, y porque en la Tierra primitiva debió ser una de las más eficientes para promover reacciones. Los estudios se realizaron en diferentes estados de agregación: líquidos, congelados y en solución heterogénea (incluyendo una fase mineral).

Primero, se siguió la descomposición de moléculas detectadas en los cometas (ácido cianhídrico, formaldehído, ácido fórmico, metanol, acetonitrilo y propionitrilo). Los resultados indican que la radiólisis es diferencial, el orden decreciente de descomposición es: HCN > metanol > propionitrilo > acetonitrilo > formaldehído > ácido fórmico. Los productos formados son más complejos que la materia prima pero también se producen moléculas pequeñas (CO_2 y NH_3). Cuando los compuestos se irradian juntos se observa la regeneración de los mismos a partir de distintas moléculas.

Se estudió la formación de moléculas bioorgánicas a partir de la irradiación de HCN a dos temperaturas: 310 y 77 K. Se detectó la formación de un polímero de naturaleza compleja con enlaces tipo amida (peptídico), urea y aminoácidos; por hidrólisis ácida del polímero, ácidos carboxílicos (*i.e.* ácido fumárico, malónico, succínico, cítrico, etc.) y bases nitrogenadas (adenina y citosina). Estas moléculas se formaron en los dos sistemas estudiados y el rendimiento se vio influenciado por la temperatura de irradiación y la dosis.

Debido a la importancia de las superficies como contribuyentes estructurales (en los cometas y la Tierra), se estudió la interacción de las moléculas con sólidos y se llevó a cabo un experimento de radiólisis del HCN en presencia de un mineral. Los estudios de adsorción de disoluciones de HCN indican que la molécula se une distintamente a los sólidos y que las condiciones del medio, como la acidez, favorecen o dificultan la adsorción. Las arcillas son los mejores adsorbentes, y la adsorción del HCN se favorece en medio ácido. La adsorción del HCN es mayor en las arcillas con una alta capacidad de intercambio catiónico (montmorillonita) o con un alta área específica attapulgita. La adsorción de los compuestos de la solución multicomponente también es diferencial: el HCN y el propionitrilo se adsorben más en montmorillonita; el ácido fórmico en el carbón activado; el formaldehído, metanol y acetonitrilo en el gel de sílice. La presencia de olivina en la radiólisis del HCN afecta el comportamiento, aumentando la descomposición.

Los cometas pudieron contribuir efectivamente al proceso de evolución química en la Tierra primitiva. Sin embargo, son cuerpos tan complejos que se requieren modelos para aproximarse a su conocimiento. En este trabajo, se presentaron propuestas experimentales que representan una primera aproximación a su estudio. Se comprobó que las moléculas tienen una reactividad distinta, se verificó la síntesis de moléculas complejas (de importancia biológica actual) a partir de una molécula simple y se evaluó la importancia de las superficies sólidas y su interacción con moléculas detectadas en cometas.

SUMMARY

Comets are bodies with sizes of some kilometres, they are formed by: ices, silicates, organic material, and volatiles. It is generally accepted that they could have brought water and organic material to the primitive Earth, and that this contribution might have been fundamental for the origin of life. The role of these bodies as carriers has been investigated from different perspectives, such as theoretical models, experimental ones, radioastronomic observations, and space missions (*i.e.* Stardust, comet Tempel 1).

Having in mind the hypothesis of the main contribution of those bodies to the process of chemical evolution, we simulated experimentally simplified cometary's nuclei and studied them from the perspective of radiation chemistry. Ionizing radiation was chosen due to its abundance in space and because on early Earth it should be one of the most efficient sources in promoting chemical reactions. Studies were performed in different states: liquids, frozen, and in a heterogeneous solution, including a mineral phase.

First, the decomposition of some detected molecules was performed: hydrogen cyanide, formaldehyde, formic acid, methanol, acetonitrile, and propionitrile. It was observed that decomposition induced by radiation is differential, for all the studied compounds. The order of decomposition, in *decrecendo* is as follows: HCN > methanol > propionitrile > acetonitrile > formaldehyde > formic acid. Decomposition products are much more complex than raw material, but small molecules, such as CO₂ and NH₃, were also formed. When mixtures of compounds are irradiated a regeneration pattern is observed.

Afterwards, the role of ionizing radiation in the decomposition of frozen (77 K) and liquid (310 K) solutions of HCN was investigated, and the formation of bio-molecules was monitored. HCN irradiation produces a very complex polymer with amide bonds (peptide like) and a lot of compounds such as amino acids, and urea. After an acid hydrolysis of the polymer carboxylic acids (*i.e.* fumaric, malonic, succinic and citric), and bases (adenine and cytosine) were detected. The formation of all these compounds was observed in both studied systems, even at low radiation doses and despite the irradiation temperature. Nonetheless, the yield was affected by both the irradiation temperature and dose.

Solids are important as structural constituents in comets and Earth, and because of that a study of the interaction of cometary molecules with solid surfaces was conducted. An irradiation experiment of liquid solutions of HCN with olivine was performed. The adsorption studies of HCN in solution with different surfaces show that the molecule binds in a different way on each of the tested solids, and that environmental conditions (such as pH) modify the percentage of adsorption. Clays are the best adsorbents, and adsorption is enhanced in acidic conditions. HCN adsorption is higher in those clays with high cation exchange capacity, such as montmorillonite, or those with high specific area, as attapulgite. The adsorption of compounds in a multicomponent solution was also differential: HCN and propionitrile are better adsorbed in montmorillonite; formic acid in carbon; the others in silica gel. When a solution of HCN is irradiated in presence of olivine the radiolytic behaviour changes and decomposition is accelerated.

Comets could have contributed effectively, with organic material, to the process of chemical evolution on Earth. However, they are so complex that models are necessary to understand them. Comprehension of comets is far to be completed, and in this work experimental proposals were conducted to have a first approach. The different reactivity of cometary molecules was demonstrated, the synthesis of key molecules (bio-organic) was confirmed, and the importance of solid surfaces and their interactions with detected cometary molecules were evaluated.

CAPÍTULO PRIMERO

INTRODUCCIÓN GENERAL

Je changerais tout ce que je sais pour la moitié de celle-ci que je ne sais pas.

René Descartes

ASPECTOS HISTÓRICOS SOBRE EL ORIGEN DE LA VIDA Y SU RELACIÓN CON LOS COMETAS

El problema del origen de la vida ha ocupado a la humanidad desde tiempos inmemoriales. Sin embargo, la concepción y la forma de abordarlo ha evolucionado transformándose con las ideas que se encuentran sujetas al devenir de la historia. En este sentido, existen dos corrientes principales que intentan explicar el origen de la vida; ambas se han mostrado como opuestas y son el materialismo y el idealismo.

Las corrientes materialistas se gestaron en la antigua Grecia, Thales de Mileto fue uno de los filósofos que las defendieron. Él aseveraba que el principio de las cosas se encontraba en el agua. Anaxímenes pensaba en el aire como el elemento vivificador; mientras que, Pitágoras hallaba en el fuego el origen de todo.

No obstante, la corriente materialista fue desplazada por la idealista. Para los idealistas, representados por Platón y Aristóteles de Estagira, el origen del hombre y de la vida estaba sujeto a la voluntad de los dioses (Lazcano-Araujo 1991). La filosofía aristotélica dominó los pensamientos científicos durante poco menos de dos mil años. Según sus conceptos, la materia vegetal o animal carecía *per se* de vida, que sólo podía ser infundida por la sustancia vivificante, el anima ó psique, que se alojaba en ella (Oparin 1981).

La generación espontánea se convirtió entonces en la explicación única del origen de todos los seres vivos. Inclusive, se cuenta con escritos de los siglos XVI y XVII, en los que se dan recetas para la obtención de los organismos deseados a partir de objetos inanimados (Oparin, 1924 *en* Bernal 1951). Fue en el siglo XVII, en que

las ideas sobre la generación espontánea empiezan a ser tambaleadas por argumentos tan fuertes como violentos para la época. Uno de los primeros personajes en asestar los golpes para tal abrogación fue Francesco Redi.

En el siglo XIX surge el concepto de panspermia, de acuerdo con el cual, la vida se originó en otros lugares del universo y fue traída por diversos vehículos a la Tierra. Esta perspectiva lejos de ayudar al entendimiento del origen de la vida la complica, transportando el acontecimiento a otros lugares. Sin embargo, Raulin-Cerceau *et al.* (1998) han señalado que el concepto de panspermia ha evolucionado, pero en otro sentido, en el campo de la Bioastronomía (también llamada Astrobiología), que trata de entender a la vida como un fenómeno esencialmente universal.

Louis Pasteur fue el primero en descalificar tajantemente a la generación espontánea. La teoría fue derogada definitivamente cuando el mismo Pasteur realizó sus elegantes experimentos con matraces de cuello de cisne (Haldane 1929 *en* Bernal 1961) demostrando la imposibilidad de producir vida a partir de objetos.

Otros importantes científicos del siglo XIX contribuyeron con brillantes ideas para sentar las bases sobre las que, posteriormente, se desarrollaría la teoría del origen de la vida. Entre ellos figuran: Charles Darwin, que postula la existencia de un pequeño estanque tibio lleno de sales y otros buenos ingredientes, que posteriormente fue conocido como “sopa primitiva”; Ernest Håkel, quien creía que no existían diferencias sustanciales entre la materia viva y la no viva y Friederich Role, el más audaz de todos al afirmar en 1863 que la vida se originó de lo inanimado (Luisi 1998).

El estudio del origen de la vida como una disciplina científica surgió a principios del siglo XX. En la década de los veinte, de manera independiente, Alexander I. Oparin en 1924 y John B. S. Haldane en 1929 propusieron un modelo de evolución de la materia que puede ser entendido a través de procesos físicos y químicos, es decir, de manera abiótica. De acuerdo con estos dos autores, la evolución biológica fue precedida por un proceso de evolución química.

Hubo que esperar hasta 1953, año en que Stanley Miller (a partir de una hipótesis de Harold Urey) decide poner en práctica la teoría y realiza los primeros estudios en el terreno experimental (Deamer y Fleishaker 1994). En el ya clásico experimento de Miller-Urey se describe la formación de aminoácidos bajo condiciones que se suponía prevalecían en la Tierra primitiva (Miller 1953), con ello la nueva disciplina cobra un carácter práctico. A partir de ese momento, las investigaciones en el campo se han diversificado; los estudios sobre el origen de la

vida han seguido distintos enfoques, pero todos ellos encaminados a entender los procesos que dieron lugar a ese complicado fenómeno que llamamos vida.

EVOLUCIÓN QUÍMICA

¿Qué es la evolución química?

La hipótesis Oparin-Haldane señala que la vida se originó por medio de la síntesis abiótica y la consecuente acumulación de compuestos orgánicos, a través de una serie de procesos físicos y químicos, conocidos en conjunto como Evolución Química. En un sentido más práctico, puede decirse que la Evolución Química es la química de la formación y organización de compuestos bioorgánicos bajo condiciones que se asumen geológicas y astronómicamente primitivas (Negrón-Mendoza y Albarrán 1993).

Aunque la evolución química es un proceso perfectamente definido en concepto, no puede ser delimitado espacial o temporalmente con precisión. Diremos que debió presentarse poco tiempo después del enfriamiento de la Tierra; cuando la superficie de la Tierra se hace lo suficientemente hospitalaria como para permitir la síntesis de moléculas orgánicas (Draganič y Draganič 1978). El proceso culmina cuando se presentan los primeros o el primer sistema vivo. Ambos acontecimientos son difíciles de delimitar de manera contundente, ya sea porque no se tienen los elementos técnicos o porque no se cuenta con el registro fósil necesario (destruido por los procesos geofísicos propios del planeta).

¿Cuándo ocurrió la evolución química?

El Sistema Solar se originó hace 4500 ó 4600 millones de años (Could 1977, Lazcano *et al.* 1983, Trimble 1997); mientras que los registros fósiles más antiguos indican que la vida existió como tal desde hace unos 3300 a 3500 millones de años (Schopf y Packer 1987). Esto deja unos cuantos millones de años para que la vida evolucionara, a partir de la llamada sopa primitiva, a un mundo de RNA y finalmente al conocido mundo que involucra al DNA y las proteínas (Lazcano y Miller 1994).

Oparin y Haldane sugirieron que el proceso tomó varios millones de años en desarrollarse. Sin embargo, Lazcano y Miller (1994) han propuesto que las reacciones que probablemente ocurrieron fueron rápidas. Ellos plantean que el origen y la evolución temprana de la vida no habría tomado mucho más de 10 millones de años.

En este escenario, varias fuentes debieron contribuir activamente a incrementar la cantidad de materia orgánica en la Tierra primitiva. Podemos pensar en fuentes internas, por ejemplo, la síntesis que ocurrió en los mares (principalmente por las chimeneas oceánicas), la atmósfera (promovida por descargas eléctricas o la radiación UV) y las externas que se refieren al aporte de materia orgánica por cuerpos ajenos a la tierra (cometas, meteoritos).

Se ha propuesto a los cometas como cuerpos que pudieron contribuir de manera importante en el proceso de evolución química. En este sentido es que esta tesis trata de mostrar la complejidad del material orgánico formado cuando se simulan núcleos de cometas sometidos a la acción de la radiación ionizante. En los siguientes párrafos se describirá el origen, la composición y la importancia de estos cuerpos en las simulaciones prebióticas.

ORIGEN DEL UNIVERSO Y SISTEMA SOLAR, SU COMPOSICIÓN Y RELACIÓN CON LOS COMETAS

El Universo tiene una edad de entre 12 y 15 mil millones de años (Irvine 1998, Shafieloo *et al.* 2006). Hasta donde sabemos, la mayor parte del tiempo ha existido material molecular, mucho del cual es de naturaleza orgánica (Irvine 1998). Al principio, se originó una mezcla de gases (hidrógeno y helio) a partir de los que, por condensación, nacieron las primeras generaciones de estrellas (Hartman *et al.* 1985, Wood y Chang 1985, Zubay 2000). Durante esta transformación, se produjo mucho calor que permitió que en el interior de las estrellas se dieran procesos nucleosintéticos, originando otros elementos. De hecho, los estudios en nucleosíntesis han revelado que la gran mayoría de los elementos son sintetizados en las estrellas (Kwok 2004). Entre los elementos químicos con importancia biológica sólo el hidrógeno es primordial, el resto (carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y algunos metales) es producido por nucleosíntesis en los centros de estrellas en evolución o en explosiones estelares (Irvine 1998).

De esta manera, cuando nuestro sol apareció, otras generaciones de estrellas ya habían sintetizado elementos más complejos como el carbono (Hartman *et al.* 1985), que al ser incorporados en la nebulosa solar ya tenían una larga historia (Wood y Chang 1985). Sin embargo, los procesos nucleosintéticos son importantes en la medida en que los productos son expulsados al medio interestelar (Wood y Chang

1985), el lugar comprendido entre las estrellas (Duley y Williams 1984). El medio interestelar (ISM) es importante debido a que es posible hacer inferencias de las condiciones en que el sol y el Sistema Solar se originaron.

El medio interestelar (ISM)

El ISM está constituido en gran medida por vacío, las bajas temperaturas y densidades hacen que sólo procedan las reacciones bimoleculares y espontáneas (con energías de activación cercanas a cero) (Hartman *et al.* 1985, Whittet 1997). En nuestra galaxia, las moléculas orgánicas se encuentran predominantemente en el ISM y la mayoría de la masa está concentrada en las nubes interestelares (Irvine 1998). El estudio del ISM ha arrojado información de la estructura, composición y distribución de estas nubes, de las que se han reconocidos dos tipos: las nubes difusas y las nubes densas.

En las nubes difusas las densidades son bajas, de algunos cientos de átomos/cm³. Las temperaturas del gas están entre 50-100 K y las del polvo alrededor de 10 K. Existen nubes de gas y polvo separadas por zonas de vacío (Salama 1998). En estos ambientes, la radiación UV de estrellas masivas rompe las moléculas y sólo las especies diatómicas que son capaces de combinarse pueden identificarse (Irvine 1998). Los elementos más abundantes son: H, C, O y N. El constituyente principal es hidrógeno atómico, aunque se han detectado cantidades apreciables de CO₂ y especies como CH, CH⁺ y CN (Wood y Chang 1985, Irvine 1998). No obstante, se cree que puede existir materia orgánica más compleja en estos ambientes que aún no ha sido identificada (Irvine 1998). Aunque existe un acuerdo en aceptar que las pequeñas partículas de polvo (0,1 μm) están constituidas principalmente de materiales carbonosos y silíceos cubiertos de hielo (Salama 1998), aún no se conoce con certeza su composición. Se cree que el polvo fue formado a partir del material que expulsan las estrellas frías, estrellas en evolución y con una menor contribución de supernovas (Whittet 1991 *en* Irvine 1998).

Las nubes densas son también llamadas nubes moleculares debido a su composición (Irvine 1998), tienen temperaturas típicas de 5-10 K y sus densidades son de 10³-10⁴ moléculas/cm³. Sin embargo, ha sido posible observar que las temperaturas y densidades son mucho más altas en el núcleo de estas nubes, 100 K y 10⁶ moléculas H₂/cm³, respectivamente (Hartman *et al.* 1985).

En las nubes densas las partículas de polvo pueden agregar capas de hielo (conocidas como mantos) de H₂O, CO, CO₂, CH₃OH y NH₃, principalmente

(Muñoz Caro *et al.* 2002). Los mantos pudieron formarse por agregación de los compuestos más abundantes o bien por reacciones de superficie (Irvine 1998). En la Tabla 1.1 se muestra un listado de las especies que han sido detectadas en estas capas de hielo; se espera la presencia de otras más complejas, que han sido identificadas en experimentos de laboratorio, los cuales simulan la irradiación de mezclas de hielo por radiación cósmica. Es justo en estas regiones, las más densas, donde la formación de estrellas (Verschuur 1989) y sistemas planetarios (Muñoz Caro *et al.* 2002) es más probable. Estos granos son la materia prima que se agrega para formar sistemas solares como el nuestro (Russell 2004). Aún no se conoce con detalle la composición de los granos a pesar de todos los esfuerzos que se han realizado por caracterizarlos (Sorrel 1997). Sin embargo, la inclusión de nuevas observaciones, sobre todo las que está realizando el ISO (Infrared Space Observatory) pueden dar nuevos resultados en este sentido.

En la fase gaseosa de las nubes densas se han identificado iones positivos, radicales y pares isoméricos. En 1985 se habían detectado ya 50 especies, ahora el número se ha incrementado a más de cien y se espera que los listados se alarguen. La mayoría de las especies detectadas son de naturaleza orgánica (Irvine 1998); algunos de los compuestos detectados se listan en la Tabla 1.2. Dentro de las especies importantes en la exobiología se ha detectado la presencia de metilenimina (CH_2NH), precursor de la glicina y de otras moléculas orgánicas (Irvine 1998).

Tabla 1.1. Especies identificadas en los mantos de granos de polvo interestelar de las nubes densas (Irvine 1998).

Molécula	Abundancia relativa
H_2O	100
CO	1-25
CH_3OH	<3-10
CO_2	0-15
CH_4	0-2
XCN	0-2
HCOOH	*
H_2CO	*
NH_3	*
H_2S	*
OCS	*
H_2	*

* Indica la identificación tentativa, tradicionalmente en un porcentaje bajo.

Tabla 1.2. Moléculas interestelares y circumstelares detectadas (Irvine 1998).

Número de átomos						
2	3	4	5	6	7	≥8
H ₂	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₄ H	C ₂ H ₄ *	C ₆ H	HCOOCH ₃
C ₂	CH ₂	l-C ₃ H	C ₃ H ₂	H ₂ CCCC	HC ₅ N	CH ₃ COOH
CH	HCN	c-C ₃ H	H ₂ CCC	CH ₃ OH	CH ₂ CHCN	CH ₃ C ₃ N
CH ⁺	HNC	NH ₃	HCOOH	CH ₃ CN	CH ₃ C ₂ H	C ₇ H*
CN	HCO ⁺	HNCO	CH ₂ CO	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	CH ₃ C ₄ H
CO	HCO ⁺	HOCO ⁺	HC ₃ N	CH ₃ SH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ OCH ₃
CS	HOC ⁺	HCNH ⁺	CH ₂ CN	NH ₂ CHO		CH ₃ CH ₂ CN
OH	N ₂ H ⁺	HNCS	NH ₂ CN	HC ₃ HO		CH ₃ CH ₂ OH
NH	NH ₂	C ₃ N	CH ₂ NH	C ₅ H		HC ₇ N
NO	H ₂ O	C ₃ O	CH ₄	HC ₃ NH ⁺		C ₈ H*
NS	HCS ⁺	H ₂ CS	SiH ₄ *			CH ₃ C ₄ CN [?]
SiC*	H ₂ S	C ₃ S	C ₄ Si*			CH ₃ COCH ₃
SiO	OCS	HCCN	C ₅ *			HC ₉ N
SiS	N ₂ O	H ₃ O ⁺	HCCNC			PAHs [§]
SiN*	SO ₂	H ₂ CN	HNCCC			HC ₁₁ N
SO	SiC ₂ *	H ₂ CO	H ₂ COH ⁺			
HCl	C ₂ S					
CP*	C ₂ O					
SO ⁺	C ₃ ^a					
NaCl*	MgN*					
AlCl*	MgCN*					
KCl*	NaNc*					
AlF*	HNO					
PN						
CO ⁺						

(*) Detectada sólo en las regiones circumstelares. (§) Grupos funcionales asociados con hidrocarburos aromáticos policíclicos, las moléculas específicas aún no han sido identificadas. (?) Detección tentativa.

Formación del Sistema Solar: enlace entre el ISM y los cometas

Hace $4,6 \times 10^9$ años una porción de una nube interestelar densa comenzó a colapsarse para formar al Sol y la nebulosa solar a partir del cual los planetas, sus satélites, los cometas y los asteroides se formaron (Irvine 1998). En las regiones externas del Sistema Solar donde las temperaturas son muy bajas los planetesimales condensaron hielos. Algunos planetesimales (cometesimales) pudieron haber permanecido en la región más lejana a la zona planetaria, cerca de la órbita de Neptuno; otros, sin embargo, fueron expelidos a regiones más externas, que corresponden a la llamada Nube de Oort (Fernández 1999). Los cometesimales aún permanecen en órbitas lejanas y cuando son alterados por efectos gravitacionales son atraídos hacia el Sol. Este proceso provoca la vaporización de los hielos, que al desprenderse originan la cola del cometa (Wood y Chang 1985).

Las moléculas orgánicas de la nebulosa solar pudieron haberse conservado en los cometas y en los meteoritos (Hartman *et al.* 1985, Strazzulla 1997, Irvine 1998), por ello se piensa que son un vínculo importante entre las moléculas presentes en las nubes interestelares y las que se encontraban cuando se originó el Sistema Solar (Irvine 1998). Al poseer una cantidad importante de volátiles, se piensa que conservaron sus constituyentes moleculares casi intactos desde el momento de su formación (Irvine 1998). Actualmente, se cree que el material térmicamente menos alterado del Sistema Solar se mantiene en los cometas (Irvine 1998), por ello, han sido considerados por mucho tiempo como vestigios, memorias o reliquias del Sistema Solar temprano.

Los cometas poseen, de manera similar a las nubes interestelares, polvo y un componente congelado. Los granos todavía no han sido caracterizados, pero se sabe que contienen varios tipos de hidrocarburos, material polimérico del tipo $\text{NC}(\text{C}_2)\text{C}_x\text{N}$ y C_xCO (Fomenkova 1997 *en* Irvine 1998). La composición de los hielos cometarios se ha evaluado por sublimación cuando el cometa entra al interior del Sistema Solar (Irvine 1998). En la Tabla 1.3 se listan los volátiles identificados en los cometas. Si se hace una comparación con los listados en la Tabla 1.1, es posible observar que todas las especies que han sido detectados en los cometas (salvo CO_2 , N_2 , C_2H_6 , S_2 y CS_2) también se encuentran en las nubes densas, lo que apoya la idea de la estrecha relación entre ambos. Otro argumento a favor proviene de los estudios del Cometa Hyakutake, en que la relación isotópica D/H del agua es muy parecida a la relación que se ha encontrado en nubes interestelares densas, donde se forman las estrellas (Irvine 1998).

Tabla 1.5. Volátiles identificados en los cometas (Irvine 1998).

Molécula	Abundancia Relativa
H ₂ O	100
CO	2-20
CH ₃ OH	1-7
H ₂ CO	0-5
CO ₂	3-5
HCN	0,05-0,2
H ₂ S	0,1-0,3
N ₂	0,02-0,2
NH ₃	Trazas
CH ₄	Trazas
C ₂ H ₆	Trazas
OCS	Trazas
C ₂ H ₂	Trazas
HNC	Trazas
CH ₃ CN	Trazas
S ₂	≤0,03
CS ₂	?

RELACIÓN DE LOS COMETAS CON LOS ESTUDIOS PREBIÓTICOS

El estudio de los cometas es importante por varias razones. Primero, son de los cuerpos más antiguos en el Sistema Solar y dan una gran cantidad de información sobre el proceso de evolución química en el universo (Oró *et al.* 1992). Segundo, el aporte de material extraterrestre (traído por los cometas o meteoritos) pudo haber jugado un papel fundamental en el origen de la vida en la Tierra (Hartman *et al.* 1985, Negrón-Mendoza *et al.* 1994, Irvine 1998, Stephoton 2001).

La contribución de los cometas en el origen de la vida es uno de los apartados más interesantes dentro de la hipótesis de la evolución química. Aún no se sabe si el origen de la vida pudo haber sido un evento único o recurrente, pero el papel de los cometas en este escenario tiene dos caras que se confrontan. Por un lado, la vida pudo haber sido aniquilada por el impacto de cometas, meteoros y planetesimales (Maher y Stevenson 1988, Chyba *et al.* 1989, Sleep *et al.* 1989, Chyba 1992, Chyba y

Sagan 1992, Chyba y Sagan 1997, Pasek y Laurretta 2007). Por el otro, los impactos pudieron tener un efecto benéfico, funcionando como fuente importante de volátiles, agua o materia orgánica e incluso proporcionando energía de choque para favorecer la síntesis (Chyba *et al.* 1989, Blank *et al.* 2001).

La importancia de los cometas y de los otros cuerpos no se limita a su aportación en cuanto a volátiles o agua. Los impactos pudieron contribuir con una gran cantidad de moléculas orgánicas necesarias para el surgimiento de la vida en el planeta (Chyba y Sagan 1992, Greenberg y Mendoza-Gómez 1992, Oró *et al.* 1992, Negrón-Mendoza *et al.* 1994).

La contribución de los cometas pudo haber sido directa, simplemente por acarreo, o por síntesis provocadas por el impacto de estos cuerpos con la atmósfera de la Tierra primitiva. Actualmente, muchos compuestos orgánicos llegan intactos a la superficie terrestre, se calcula que son aproximadamente 300 toneladas anuales (Irvine 1998). La aportación de agua cometaria para la formación de los océanos terrestres parece altamente plausible, en base a los estudios isotópicos realizados. En el caso de compuestos como el HCN (precursor de muchas moléculas biológicamente importantes como aminoácidos y nucleótidos) que son muy comunes en el medio interestelar, pero difíciles de sintetizar en el modelo de atmósfera poco reductora aceptada actualmente, la idea de un aporte extraterrestre es una buena opción.

FUENTES DE ENERGÍA DISPONIBLES PARA LOS PROCESOS DE EVOLUCIÓN QUÍMICA

Para que la síntesis de moléculas orgánicas se lleve a cabo es necesaria una combinación de materia y energía capaz de potenciar el proceso. En el caso de los cometas, se sabe que los materiales que contienen difícilmente se encuentran en estado prístino y debieron haber sido modificados, al menos ligeramente, en algún momento de su evolución. Los constituyentes cometarios pudieron haber tenido dos orígenes. Por un lado, pudieron haber sido heredados directamente del medio interestelar y ser previamente modificados, o bien, pueden ser el resultado entre la interacción de los volátiles con diferentes fuentes de energía y estar altamente modificados (Strazzulla 1997). Entre los procesos que contribuyen a la evolución del material cometario están las reacciones de superficie, la fotólisis, la irradiación por partículas y el templado térmico (Strazzulla y Moroz 2005).

En este apartado se revisan, por un lado las fuentes de energía que se encontraban disponibles en la Tierra Primitiva y, por otro, aquéllas que deben ser importantes para alterar la naturaleza de los cometas en el espacio exterior.

Fuentes de energía en la Tierra Primitiva

Las fuentes típicamente consideradas como viables en la Tierra Primitiva han sido: la *energía de choque* originada por los impactos de diferentes objetos; los *rayos cósmicos*, que debieron haber representado una buena fuente de energía en el pasado; la *energía térmica*, generada por la lava de los volcanes y capaz de promover la síntesis por pirolisis de compuestos orgánicos; la *radiación UV* emitida por el Sol y que ha sido considerada la fuente más importante por su capacidad de generar reacciones fotolíticas en la atmósfera superior; y, finalmente, la *radiactividad*, desvirtuada al considerarse que su principal acción debió haberse presentado en la litosfera (Miller 1993). La Tabla 1.4 presenta un resumen de las fuentes de energía disponibles es en la Tierra hace 4000 millones de años.

Tabla 1.4. Fuentes de energía presentes en la Tierra hace 4000 millones de años.

Fuente	Flujo ($J\ yr^{-1}\ m^{-2}$)	Intensidad ($J\ yr^{-1}$)
Radiación solar		
UV total	$1,40 \times 10^8$	$1,20 \times 10^4$
UV ($l < 150$)	$7,10 \times 10^4$	6
Descargas eléctricas	$1,70 \times 10^5$	14
Rayos cósmicos	60	5×10^{-3}
Viento solar	$8,00 \times 10^3$	0,7
Ondas de choque	$4,60 \times 10^4$	4
Volcanes	$6,00 \times 10^3$	0,5
Radioactividad	$1,17 \times 10^5$	$1,17 \times 10^2$
Corteza (granos)	$1,50 \times 10^5$	$1,50 \times 10^2$
Corteza (agujeros)	10^6	10^3

Modificado de Garzón y Garzón (2001).

La radiación como fuente importante de energía en la Tierra primitiva

La radiación es considerada como una fuente de energía plausible en el proceso de evolución química. Esto es porque la importancia de una fuente está determinada no sólo por su abundancia, si no también por su eficiencia para sintetizar compuestos (Draganič *et al.* 1991, Miller 1993). La radiactividad estuvo presente desde los primeros instantes del planeta. Durante la explosión de la supernova, que le dio origen al Sistema Solar se sintetizaron muchos elementos químicos, entre ellos los de alto peso molecular; el 80% de estos elementos es de naturaleza radiactiva (Adloff y Guillaumont 2000). Estos radioisótopos, llamados primordiales, existen pues desde la formación de los elementos y la cristalización de los minerales (Navarrete y Cabrera 1993). Durante el proceso de agregado, los radionúclidos primordiales fueron incorporados a la naciente Tierra (Draganič *et al.* 1991a, Negrón-Mendoza y Albarrán 1993). La Tabla 1.5 muestra un resumen de este conjunto de radionúclidos, que aunque tienen vidas medias muy grandes, son difíciles de detectar debido a su pobre abundancia.

La actividad de los radionúclidos primordiales debió concentrarse en los minerales que contenían isótopos del torio y el uranio; ambos emisores de rayos α con pobre poder de penetración (Ponnamperuma y Sweeney 1972). El ^{40}K se encontraba en forma de sales en el océano con una abundancia cercana al 1%, representando una fuente importante de radiación (Draganič y Vujosevič 1993, Draganič *et al.* 1991b). Por otro lado, la incidencia de la radiación cósmica sobre la atmósfera produce, neutrones y protones, que pueden reaccionar con las moléculas de la atmósfera, generando radionúclidos cosmogénicos. Estos radionúclidos se forman constantemente en la Tierra, y los de vida media más larga han sido detectados incluso en meteoritos (Choppin y Rydberg 1980). El tritio (T) y el ^{14}C se encuentran en esta categoría, ambos son radionúclidos ligeros, emisores β^- . El tritio tiene una vida media de 12,4 años y un máximo de energía de 18,9 keV, mientras que el ^{14}C posee una vida media de 5568 años y una energía de 155 keV. En la Tabla 1.6 se muestra un resumen de las fuentes de radiación ionizante en la Tierra primitiva que se presume se encontraban presentes en la Tierra primitiva.

Tabla 1.5. Radionúclidos primordiales*.

Núclido	% del elemento	$t_{1/2}$ (años)	Modo de decaimiento	Energía (MeV)	Núclido hijo
^{40}K	0,0117	$1,25 \times 10^9$	β^-	1,312 (89%)	^{40}Ca
			β^+ , c. e.	γ 1,451 (10,7%)	^{40}Ar
^{50}V	0,250	$>3,9 \times 10^{17}$	c. e.	γ 1,554	^{50}Ti
			β^-	γ 0,793	^{50}Cr
^{87}Rb	27,835	$4,89 \times 10^{10}$	β^-	0,273	^{87}Sr
^{113}Cd	12,22	9×10^{10}	β^-		^{113}In
^{115}In	95,7	$4,4 \times 10^{14}$	β^-	0,496	^{115}Sn
^{123}Te	0,908	$1,3 \times 10^{13}$	c. e.		^{123}Pb
^{138}La	0,09	$1,06 \times 10^{11}$	c. e		^{138}Ba
			β^-	γ 0,789 (34%)	^{138}Ce
				γ 1,436 (66%)	
^{144}Nd	23,80	$2,1 \times 10^{15}$	α	1,83	^{140}Ce
^{147}Sm	15,0	$1,08 \times 10^{11}$	α	2,23	^{143}Nd
^{148}Sm	11,3	7×10^{15}	α	1,96	^{144}Nd
^{152}Gd	0,20	$1,1 \times 10^{14}$	α	0,20	
^{174}Hf	0,162	$2,0 \times 10^{15}$	α	2,50	^{170}Yb
^{176}Lu	2,59	$3,7 \times 10^{10}$	β	0,57	^{176}Hf
			γ	0,308 (93%)	
^{187}Re	62,60	$4,5 \times 10^{10}$	β^-	0,0026	^{187}Os
^{186}Os	1,58	2×10^{15}	α	2,75	^{182}W
^{190}Pt	0,01	7×10^{11}	α	3,18	^{186}Os

*Modificada de Choppin y Rydberg (1980).

Tabla 1.6. Fuentes de radiación ionizante en la Tierra primitiva (Draganič y Draganič 1978).

Fuente	Comentario
<i>Ciertas</i>	
^{40}K	Vida media $1,31 \times 10^9$ años
^{232}Th	Vida media $1,41 \times 10^{10}$ años
^{235}U	Vida media $0,7 \times 10^9$ años
^{238}U	Vida media $4,5 \times 10^9$ años
^{244}Pu	Vida media $7,6 \times 10^7$ años
<i>Probables</i>	
Reactores nucleares fósiles y varios núcleos radioactivos que fueron producidos por procesos naturales de fisión en cadena.	Las mismas radiaciones y radioelementos que en los reactores hechos por el hombre.
<i>Posibles</i>	
Elementos superpesados, de números atómicos alrededor de 114.	Vidas medias estimadas teóricamente, entre 10^8 y 10^9 años.

Fuentes de energía en el espacio

En un escenario más amplio, como en el que se encuentran los cometas, la importancia de las fuentes de energía y su distribución difiere un poco de aquéllas encontradas en la Tierra Primitiva. Quizá la diferencia más importante en este sentido sea la necesidad de contar con una fuente de energía efectiva para promover las reacciones en un medio tan adverso.

Las fuentes de energía que interaccionan con los cometas incluyen partículas, iones y fotones. Los rayos cósmicos (H^+ y He^+ , principalmente), partículas de viento solar y partículas magnetosféricas, son todas ellas radiación ionizante. Los procesos que resultan de la interacción de estas fuentes con la materia incluyen procesos térmicos, por colisión y de radiación (Stern 2003). En el siguiente apartado se discutirá brevemente la importancia de la radiación ionizante en los procesos de evolución cometaria.

Importancia de la radiación ionizante en la evolución de los cometas

De manera general, las fuentes de energía que afectan a los cometas pueden clasificarse en dos tipos: externas e internas. Las externas, son las que actúan desde el exterior, como los rayos cósmicos y la radiación UV. Mientras que, las fuentes internas se refieren a los procesos que ocurren dentro de los cometas e incluyen a los radionúclidos embebidos en sus núcleos.

La acción de estas fuentes no es la misma en tiempo, pero tampoco en espacio. Los cometas se encuentran sujetos a la acción de los rayos cósmicos todo el tiempo, no pueden evitar ser bombardeados con rayos ultravioleta cada vez que se aproximan al Sol. Mientras que, la acción de los radionúclidos se manifiesta de manera constante. La cantidad de energía depositada en los $4,6 \times 10^9$ años de existencia de los cometas representan cientos de Mrad debidos al decaimiento de radionúclidos (Irvine *et al.* 1980) y de miles de Mrad por la acción de rayos cósmicos en la capa superficial (Whipple 1977).

La presencia de los radionúclidos en los cometas es antigua y significativa. La formación de los elementos radiactivos se dio antes de la formación del Sistema Solar. De hecho, en la explosión de la supernova que le dio origen se sintetizaron los elementos químicos, de alto peso molecular, el 80% de éstos de naturaleza radiactiva. Durante el proceso de acreción los radionúclidos fueron incorporados a los planetas y

a los otros cuerpos del Sistema Solar, como cometas, asteroides y meteoritos (Draganič *et al.* 1991, Negrón-Mendoza y Albarrán 1993).

Este tipo de energía, la ionizante, es importante por varias razones: es específica en su forma de deposición de energía, su actividad es independiente de la temperatura, la concentración y el pH, y, finalmente, produce polimerización sin necesidad de catalizadores. Además, en muchos casos, la energía de radiación es degradada en calor, y éste es capaz de promover cambios físicos y químicos. (Negrón-Mendoza y Albarrán 1993). De la misma manera, se sabe que la energía ionizante de cualquier tipo, es capaz de iniciar reacciones sin importar las propiedades de absorción óptica o el estado de agregación del material con que interacciona (Spinks y Wood 1990).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el contexto de la evolución química la contribución de los cometas es aún discutida. Por un lado, se encuentra la teoría del aporte de volátiles y materia orgánica; por el otro, la evidencia astronómica de bombardeos masivos que pudieron haber sido fatales para la síntesis abiótica. En este trabajo se trata de enfatizar la importancia de los cometas en cuanto a su posible papel como acarreadores de moléculas necesaria para el surgimiento de la vida en la Tierra.

Los cometas fueron considerados durante mucho tiempo como material prístino, en el que las moléculas que los formaron se conservaron intactas. Ahora se sabe que han sido sometidos, al igual que los otros cuerpos en el Sistema Solar, a la acción de diversas fuentes de energía. En este sentido, las fuentes de energía que contribuyeron a su procesamiento pudieron ser varias, pero una de las menos exploradas es la radiación ionizante. Por ello, se pretende estudiar un modelo simple de núcleo cometario; poniendo especial atención en la síntesis (promovida por la radiación ionizante) de compuestos biológicamente importantes.

OBJETIVOS

- Estudiar un modelo cometario que represente las características más importantes en composición y estructura de los cometas y que a su vez, sea lo suficientemente sencillo para poder estudiarlo.
- Determinar el comportamiento de los distintos compuestos por separado y en mezclas ante la radiación.
- Determinar y cuantificar los compuestos que se forman al someter el modelo cometario a radiación de altas energías y cuantificar las concentraciones de los compuestos.
- Describir los posibles mecanismos de reacción que dieron lugar a los compuestos encontrados.
- Analizar la posible relevancia de los compuestos encontrados en los procesos de evolución química.
- Analizar el comportamiento de diferentes compuestos ante sustratos minerales que se piensa se encuentran en los cometas.

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO

- Adloff, J.P. y R. Guillaumont. (2000). *Fundamentals of Radiochemistry*. CRC Press. Florida. Pp 119-145.
- Blank, J.G., Miller G.H., Ahrens, M.J. y R. Winans. (2001). Experimental Shock Chemistry of Aqueous Amino Acid Solutions and the Cometary Delivery of Prebiotic Compounds. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 31:15-51.
- Bernal, J.D. (1951). *The physical bases of life*. Routledge and Keegan Paul. Londres. 80 pp.
- Choppin G.R. y J. Rydberg. (1980). *Nuclear Chemistry. Theory and Applications*. Pergamon Press. Pp. 221-241.
- Chyba, C., Sagan C., Brookshaw L. y P.J. Thomas (1989). Impact delivery of prebiotic organics to the early Earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 19: 467-468.

- Chyba, C. (1992). The violent Environment of the Origin of Life. **En:** *Frontiers of Life*. J.T.V. Tran, K. T V. Tran, J.C. Mounoluou, J. Scheider y C. Mc Kay (Eds.). Gif-sur-Yvette, Francia. Editions Frontiers. Pp. 97-104.
- Chyba, C. y C. Sagan. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*. **355**: 125-132.
- Chyba, C.F. y Sagan, C. (1997). Comets as a Source of Prebiotic Organic Molecules for the Early Earth'. **En:** *Comets and the Origin and Evolution of Life*. P.J. Thomas, C.F. Chyba y C. P. McKay (Eds.). Springer, New York. Pp. 147–173.
- Could, P.E. (1977). Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth. **En:** *The Archean Search for the Beginning*. G.J.H. McCall. (Ed.). Dowden Hutchinson & Ross Inc, Estados Unidos. Pp. 29-36.
- Deamer, D.W. y G.R. Fleischaker. (1994). *Origins of Life, The Central Concepts*. Jones and Bartlett Publishers. Gran Bretaña. Pp. 3-5.
- Draganič, I.G. y Z.D. Draganič. (1978). *Radioactivity and Radiation-Chemistry on the Early Earth*. Lectura plenaria en el Segundo Simposium de Química Nuclear, Radio Química y Química de Radiaciones, Centro de Estudios Nucleares, UNAM. México.
- Draganič, I.G., Draganič, Z.D. y D. Altiparmakov. (1983). Natural Nuclear Reactors and Ionizing radiation in the Precambrian. *Precambrian Research*. **20**: 283-298.
- Draganič, I.G., Draganič, J.P. y Z.D. Adloff. (1991a). *Radiation and Radioactivity on Earth and Beyond*. CRC, Press. Inc. Boca-Raton, Estados Unidos. 347 pp.
- Draganič, I.G., Bjergbakke, E., Draganič, Z.D. y K. Sehested. (1991b). Decomposition of Ocean Waters by Potassium-40 radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Research*. **52**: 337-345.
- Draganič, I.G. y S. Vujosevič (1993). Ionizing Radiation and Chemical Processing of waters on Early Earth. **En:** *Chemical Evolution: Origin of Life*. Ponnamperuma, C. y J., Chela-Flores (Eds.). A Deepak Publishing. Hampton, Virginia. Pp. 219-233.
- Duley, W.W. y D.A. Williams. (1984). *Interstellar Chemistry*. Academic Press, Oxford. Pp.1-21.

- Fernández, J.A. (1999). Cometary Dynamics. **En:** *Encyclopedia of the Solar System*. Weissman, P.R., McFadden L.A. y T.V. Johnson (Eds.). Academic Press, San Diego, California. Pp. 537-556.
- Garzón, L. y M.L. Garzón. (2001). Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **31**: 3-13.
- Greenberg, M.J. y C.X. Mendoza-Gómez. (1992). The seeding of life by comets. *Advances in Space Research*. **12**: 169-180.
- Hartman, H.J., Lawless G. y P. Morrison. (1985). *Search for the universal ancestors*. National Aeronautics and Space Administration, Scientific and Technical Information Branch. Washington, D.C. Pp. 43-73.
- Irvine, W.M., Leschine, S.B. y F.P. Scholoeerb. (1980). Thermal history, chemical composition and relationship of comets to the origin of life. *Nature*. **83**: 748-749.
- Irvine, W.M. (1998). Extraterrestrial organic matter: a review. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **28**: 365-383.
- Lazcano, A., Oró, J. y S. Miller. (1983). Primitive Earth Environment: Organic Synthesis and the Origin and Early Evolution of Life. *Precambrian Research*. **20**: 259-282.
- Lazcano, A. y S.L. Miller. (1994). How Long Did it Take for Life to Begin and Evolve to Cyanobacteria? *Journal of Molecular Evolution*. **39**: 546-554.
- Lazcano-Araujo, A. (1991). *El Origen de la Vida. Evolución Química y Evolución Biológica*. Trillas, México. 107 pp.
- Luisi, P.L. (1998). About various definitions of Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **28**: 613-622.
- Kwok, S. (2004). The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars. *Nature*. **430**: 985-991.
- Maher, K.A. y J.D. Stevenson. (1988). Impact frustration of the Origin of Life. *Nature*. **331**: 612-614.
- Miller, S. (1953). Production of amino acids under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*. **117**: 528-529.
- Miller, S. (1993). The Prebiotic Synthesis of Organic Compounds on the Early Earth. **En:** *Organic Geochemistry: principles and applications*. M.H. Engel y S.A Macko (Eds.). Plenum. Press. New York. Pp. 625-637.

- Muñoz Caro, G.M., Meierhenrich, U.J., Schutte, W.A., Barbier, B., Arcones-Segovia A., Rosenbauer, H., Thiemann, W.H., Brack A. y M.J. Greenberg. (2002). Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*. **416**: 403-406.
- Navarrete, M. y L. Cabrera. 1993. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. Facultad de Química, UNAM. Pp. 183-187.
- Negrón-Mendoza, A. y G. Albarrán. (1993). Chemical Effects of Ionizing Radiation and Sonic Energy in the context of Chemical Evolution. **En: *Chemical Evolution: Origin of Life***. C. Ponnampereuma, y J. Chela-Flores (Eds.). A Deepak Publishing. Hampton, Va. Pp. 235-237.
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., Ramos S. y E. Chacón. (1994). Some aspects of laboratory cometary models. *Journal of Biological Physics*. **20**: 71-76.
- Oparin, A. (1981). *El Origen de la Vida*. Ela, México. 152 pp.
- Oró, J., Mills, T. y A. Lazcano. (1992). The cometary contribution to Prebiotic Chemistry. *Advances in Space Research*. **12**: 33-41.
- Pasek, M. y D. Lauretta. (2007). Extraterrrestrial Flux of Potentially Prebiotic C, N, and P to the Early Earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. On line.
- Ponnampereuma, C. y M. Sweeney (1972). The role of Ionizing Radiation in Primordial Organic Synthesis. **En: *Theory and Experiment in Exobiology A***. Schwartz (Ed.). Wolters-Noordhoff. Pp. 1-58.
- Raulin-Cerceau, F., Maurel, M.C. y J. Schneider. (1998). From Panspermia to Bioastronomy, the Evolution of the Hypothesis of Universal Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **28**: 597-612.
- Russell, S. (2004). Stars in stones. *Nature*. **428**: 903-904.
- Salama, F. (1998). The diffuse interstellar bands: a tracer for organics in the diffuse interstellar medium? *Origins of Life and Evolution of Biosphere*. **28**: 349-364.
- Schopf, J.M. y B.M. Packer. (1987). Early Archean (3.3 Billion Year-Old) Microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science*. **237**: 70-73.
- Shafieloo, A., Alam U., Sahnil, V. y A. Starobinsky. (2006). Smoothing supernova data to reconstruct the expansion history of the Universe and its age. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. **366**: 1081-1095.
- Sleep, N.H. Zahnle, K.J., Kasting, J.F. y H.J Morowitz. (1989). Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth. *Nature*. **342**: 139-142.

- Spinks, J.W.T. y R.J. Woods. (1990). *An introduction to Radiation Chemistry*. Wiley-Interscience Publication. Nueva York. Pp. 14-70.
- Sorrel, W.H. (1997). Interstellar grains as amino acid factories and the origin of life. *Astrophysics and Space Science*. **253**: 27-41.
- Stephton, M.A. (2001). Life's sweet beginnings. *Nature*. **414**: 857-858.
- Stern, A.S. (2003). The evolution of comets in the Oort cloud and Kuiper belt. *Nature*. **424**: 639-642.
- Strazzulla, G. (1997). Ion Bombardment of Comets. *From Stardust to Planetesimal ASP Conference Series*. **122**: 423-433.
- Strazzulla, G. y L. Moroz. (2005). Ion irradiation of asphaltite as an analogue of solid hydrocarbons in the interstellar medium. *Astronomy and Astrophysics*. **434**: 593-598.
- Trimble, V. (1997). Origin of the Biologically Important Elements. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **27**: 3-21.
- Verschuur, G.L. (1989). *Interstellar matters*. Springer-Verlag. Nueva York. 320 pp.
- Whipple, P.L. (1977). The constitution of cometary nuclei. **En: Comets, asteroids, meteorites**. A.H. Delsemme (Ed.). Universidad de Toledo, Toledo. Pp. 25-35.
- Whittet, D.C.B. (1997). Is extraterrestrial organic matter relevant to the origin of life on Earth? *Origins of Life and Evolution of Biosphere*. **27**: 249-262.
- Wood, J.A. y S. Chang (1985). *The Cosmic History of the Biogenic Elements and Compounds*. National Aeronautics and Space Administration, Scientific and Technical Information Branch. Washington, D.C. 80 pp.
- Zubay, G.L. (2000). *Origins of Life on Earth and in the Cosmos*. Academic Press. San Diego, California. Pp. 18-31.

CAPÍTULO SEGUNDO

DESCOMPOSICIÓN DE ESPECIES COMETARIAS

« *Savoir où l'on veut aller, c'est très bien; mais il faut encore montrer qu'on y va* ».
Émile Zola

INTRODUCCIÓN

Los cometas han atraído a la humanidad desde la antigüedad. En aquellos tiempos, sus apariciones eran capaces de despertar el temor, la angustia, la duda, el asombro y la curiosidad de quienes los observaban. Los primeros relatos los describen como terribles bolas de fuego. Para los antiguos, los cometas eran portadores de noticias, buenas o funestas, y eran irremediabilmente asociados con eventos significativos de la vida, fuera una catástrofe o una bonanza. Por ejemplo, la coronación de César Augusto, emperador de Roma, coincidió con la aparición de un cometa, lo que llevó a pensar al vulgo en el beneplácito de los dioses con su reinado (Cottin 1999).

El interés por los cometas aumentó y es a partir del año 1600 que su estudio científico comenzó. Recientemente, el estudio de estos cuerpos se ha convertido en una disciplina científica formal y múltiple, que incluye la intervención de profesionales de diferentes áreas: astrónomos, químicos, físicos, geólogos e inclusive, biólogos. Estos últimos atraídos por el tema en dos sentidos: en el primero, dado que los cometas fueron propuestos como importantes acarreadores de la materia orgánica requerida para que se diera la evolución química en la Tierra; en el segundo tenor, por la sugerencia de que los impactos de cuerpos extraterrestres, cometas o meteoritos, pudieron haber provocado algunos de los eventos de extinción masiva en el planeta (Álvarez *et al.* 1980).

Existe una tradición vetusta que asocia a los cometas con el origen de la vida. El mismo Newton, influenciado por las ideas de su tiempo, creía que estos cuerpos eran capaces de provocar el nacimiento de plantas a su paso (Oró *et al.* 2006). No obstante, el interés por el tema de los cometas y su relación con el origen de la vida cobró mayor fuerza con la audaz propuesta de Hoyle y Wickramasinghe (1992). Ambos autores aseveraron que la vida, en forma de virus y bacterias, fue traída del espacio exterior, por cuerpos minerales, aerolitos o emanaciones cometarias.

Si bien, la investigación relacionada con los cometas y el origen de la vida todavía está vigente, es evidente que el enfoque que se le ha dado ha cambiado. En este sentido, la mayor parte de las investigaciones descartan la teoría de la panspermia y se centran en el papel de estos cuerpos como posibles acarreadores de moléculas orgánicas al planeta.

Estudios de modelos cometarios

La composición de los cometas no se conoce perfectamente. Sin embargo, la combinación de varios modelos, entre los que destacan los modelos de polvo interestelar, la deducción de las abundancias solares de los elementos, las observaciones espaciales de composición del polvo del cometa Halley y los datos sobre las moléculas de volátiles en la coma, han llevado a la conclusión de que no son cuerpos simples (Greenberg 1998). A pesar de ello, se puede decir que un cometa típico está constituido por dos elementos fundamentales: volátiles (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , CH_4 , H_2CO , principalmente) y material refractario (Delseme 1983, Greenberg 1998, Ehrenfreund y Charnley 2000).

Los estudios relacionados con los cometas son diversos: muchos de ellos están basados en observaciones, otros en modelos teóricos y algunos más en simulaciones experimentales. Evidentemente, los estudios no son excluyentes, sino que se tratan de apoyarse unos en otros. Los modelos experimentales, por ejemplo, tratan de reproducir en el laboratorio las condiciones que prevalecen en el medio interestelar y de producir bajo esas condiciones los compuestos identificados en estos ambientes.

Ahora bien, si se intenta estudiar los fenómenos que ocurren en los cometas éstos no pueden ser comprendidos entre tanta complejidad. Por ello, se hacen simplificaciones y aproximaciones que tratan de ir de lo más sencillo a lo más complicado. Sin embargo, una gran cantidad de los experimentos que se han realizado se refieren a la irradiación de películas delgadas de hielos puros como H_2O , CO ó CO_2 (Brown *et al.*, 1978, Bar-Nun *et al.* 1985, Shi *et al.* 1995, Moore y Hudson 2000, Baragiola *et al.* 2003, Leto y Baratta 2003, Gomis *et al.* 2004a, Gomis *et al.* 2004b, Baragiola *et al.* 2005, Loeffler *et al.* 2006) o mezclas de los mismos (Loeffler *et al.* 2005). Sin embargo, pocos esfuerzos han sido dedicados a la investigación de la irradiación de muestras más grandes (irradiación en bulto o masa) y menos aún se ha explorado la irradiación con radiación con alto poder de penetración, como es la radiación gamma.

Siguiendo pues la lógica que parte de lo simple y se dirige a lo complejo, esta tesis presenta en primer lugar experimentos que muestran el escenario más sencillo posible y avanza hacia aquéllos más complicados. Por ello, en este primer capítulo

que muestran resultados de los experimentos referentes a la radiólisis¹ de algunos de los compuestos detectados en los núcleos cometarios. Los compuestos fueron seleccionados no sólo por estar presentes en los cometas, también por su abundancia y relevancia en la síntesis abiótica de compuestos importantes para los organismos actuales. Entre los seleccionados se encuentran: el ácido cianhídrico (HCN), el propionitrilo (CH₃CH₂CN), el acetonitrilo (CH₃CN), el ácido fórmico (HCOOH), el formaldehído (HCOH) y el metanol (CH₃OH).

Importancia en química prebiótica de los compuestos seleccionados

Los estudios de Evolución Química han sido varios y numerosos, sobretodo los encaminados a determinar los mecanismos de formación de las moléculas esenciales para los organismos modernos, es decir, básicamente los aminoácidos y las bases nitrogenadas (Olea-Franco 1981). Sin embargo, los estudios sobre la aparición de otras moléculas han recibido menos atención. En los párrafos siguientes se hace un resumen de la importancia para los estudios de evolución química de los compuestos seleccionados.

Formaldehído. Esta es una de las moléculas orgánicas que se sintetiza más fácilmente en condiciones prebióticas. Se ha demostrado que en condiciones alcalinas produce azúcares, por la reacción conocida como reacción de formosa (Miller y Orgel 1974,).

Ácido fórmico. El estudio de la formación de los ácidos carboxílicos es importante debido a que se han encontrado como productos en un gran número de experimentos en química prebiótica. Estos compuestos participan como intermediarios en rutas metabólicas (Negrón-Mendoza y Ponnamperuma 1982, Negrón-Mendoza *et al.* 1988); son precursores de moléculas más complejas, por ejemplo, el cítrico es precursor de pirimidinas, y el malónico de los ácidos grasos (Negrón-Mendoza y Ponnamperuma 1976, Negrón-Mendoza y Ponnamperuma 1978, Olea-Franco 1981). Los ácidos carboxílicos se han detectado en la materia orgánica de algunos meteoritos (Lawless y Zeitman 1974, Lawless y Yuen 1979) y se les ha utilizado en experimentos en que se simulan cometas (Greenberg y Mendoza-Gómez 1992, Castillo-Rojas *et al.* 1992, Negrón-Mendoza *et al.* 1992). Aunado a lo anterior, se ha demostrado que los ácidos carboxílicos pueden interconvertirse (Olea-Franco, 1981), lo que potencia su importancia ya que, si se cuenta con una fuente de energía adecuada, un solo ácido puede rendir varios otros. A partir de estos compuestos o sus sales de amonio se pueden formar otras moléculas como los aminoácidos (Olea-

¹ Radiólisis. Es la descomposición inducida por la radiación.

Franco 1981, Ramírez-Reyes del Campillo y Aguilar-Díaz 1982).

Metanol. Este compuesto ubicuo ha sido detectado tanto en los mantos de granos de polvo interestelar (Tabla 1.1), como en el medio interestelar y medio circunstelar (Tabla 1.2) y es uno de los compuestos más abundantes en los cometas (Tabla 1.3). Por ello, el metanol ha sido usado en múltiples simulaciones en que se trata de representar la naturaleza de los hielos que se encuentran en el espacio y sus modificaciones al exponerse a la radiación. Por ejemplo, el trabajo de Strazzulla *et al.* (1995) que describe las transiciones que ocurren cuando una mezcla que contiene CH_3OH se irradia a diferentes temperaturas en el intervalo de 10-213 K. El metanol es uno de los compuestos más fácilmente sintetizados a partir de materia prima muy simple; por ejemplo, Hudson y Moore (1999) proponen un sistema de dos componentes (CO y H_2O), y encuentran que los radicales H^\bullet y OH^\bullet producidos por la radiólisis del agua se adicionan al CO , para formar H_2CO , HCOOH y CH_3OH .

Nitrilos. Uno de los grupos funcionales más reactivos y con gran importancia en los estudios de evolución química es el de los nitrilos (R-CN). En el Sistema Solar se han detectado moléculas de este tipo en el Sol, los cometas y algunos satélites (Oró y Lazcano 1981, Ip *et al.* 1990, Magee-Sauer *et al.* 1999); se les ha encontrado también en el ISM (Irvine 1998, Boonman *et al.* 2001, Mehringer *et al.* 2004) y su capacidad para producir nuevos productos es sorprendente.

En la primera parte del capítulo se muestran los resultados correspondientes a la irradiación, a temperatura ambiente, de los compuestos en soluciones monocomponente (aislados) para tener el escenario más sencillo posible. En la segunda parte, se presenta un estudio de la descomposición de los mismos en una disolución multicomponente, es decir, que contenía simultáneamente todos los compuestos seleccionados. La descomposición de esta última disolución se estudió a dos diferentes temperaturas a 310 y a 77 K.

PROCEDIMIENTO

Preparación de disoluciones

Disoluciones simples. Se prepararon disoluciones, con diferentes concentraciones de cada compuesto: acetonitrilo (0,04 M), propionitrilo (0,02 M), ácido fórmico (0,01 M), metanol (0,15 M), formaldehído (0,1 M) y ácido cianhídrico (0,15 M). En todos los casos se usó agua tridestilada para su preparación (ver Apéndice). Los reactivos

utilizados fueron de la más alta calidad y pureza disponible en el mercado, todos de la marca Sigma Aldrich, los números entre paréntesis representan la pureza de cada uno de ellos: acetonitrilo(99,9%), propionitrilo (99%), ácido fórmico (88%), metanol (99%) y formaldehído (37%). En el caso del HCN, la disolución se preparó como se explica en el Apéndice.

Modelo cometario. Se hizo una disolución en agua tridestilada que contenía concentraciones variables de diferentes compuestos, de acuerdo con la composición y las concentraciones que han sido publicadas para los cometas (Draganič *et al.* 1984). Los mismos compuestos fueron utilizados y la concentración fue igual a los casos de irradiación de los compuestos en forma individual: acetonitrilo (0,04 M), propionitrilo (0,02 M), ácido fórmico (0,01 M), metanol (0,15 M), formaldehído (0,1 M) y ácido cianhídrico (0,15 M). Esta disolución se preparó por añadidura de los componentes a la de ácido cianhídrico preparada previamente. Se utilizaron dos tipos de sistemas uno que fue estudiado a 310 K y el otro que se analizó a 77 K.

Irradiación

Alícuotas de las soluciones, (simples y multicomponente) fueron colocadas en jeringas de vidrio limpias para irradiación (para el procedimiento de limpieza consultar el Apéndice); posteriormente fueron burbujeadas con argón, con el fin de crear una atmósfera inerte que no interfiriera con el sistema de estudio.

La serie multicomponente que se estudió a bajas temperaturas fue congelada usando nitrógeno líquido. El mismo nitrógeno fue usado para mantener las muestras a 77 K durante la irradiación, A intervalos regulares de 3 horas de irradiación se tiró el nitrógeno irradiado del recipiente y se agregó más. Esto con el fin de mantener la temperatura de las muestras estables y, al mismo tiempo, evitar la formación de óxidos de nitrógeno que son explosivos. Las muestras fueron irradiadas a diferentes dosis en el irradiador Gammabeam 651-PT del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM (Fig. 2.1).

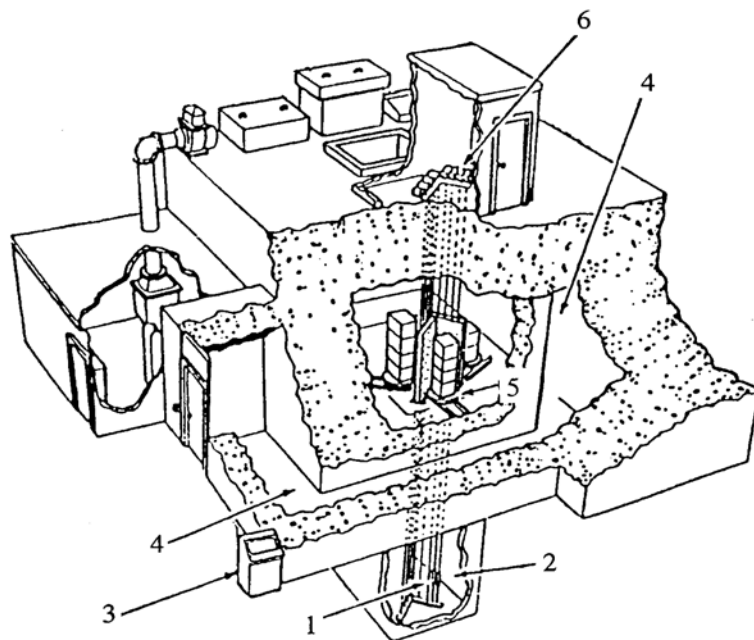


Fig. 2.1. Vista esquemática del Gammabeam 651-PT, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. 1) Fuentes de cobalto-60. 2) Piscina llena de agua, de 5 m de profundidad para blindaje de la radiación. 3) Consola de Control, 4) Laberinto de acceso con muros concreto y piso falso de seguridad. 5) Cámara de irradiación. 6) Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

Seguimiento de la descomposición

La descomposición de la materia prima se evaluó por cromatografía de gases, para ello, se usó un cromatógrafo de gases marca Varian (modelo 2400), equipado con un detector de ionizador de flama. Se utilizó una columna de acero inoxidable, con 1.82 m de longitud y un diámetro interno de 4 mm, la fase estacionaria fue Chromosorb 102, con malla 80/100.

El programa de temperatura usado inició en 60°C y llegó hasta 250°C a una razón de 6°C/min; al llegar a 250°C se mantuvo isoterma por 10 minutos. Los flujos de gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 30 mL/min, hidrógeno 30 mL/min y aire 300 mL/min.

Los estándares, muestras sin irradiar, se analizaron primero para encontrar los tiempos de retención (T.R.) característicos de cada compuesto. Se hizo una calibración con estos compuestos y se estimó el área correspondiente a la concentración de los mismos antes e inmediatamente después de irradiados para evaluar el porcentaje de descomposición.

DESCOMPOSICIÓN

Soluciones simples

Ácido cianhídrico. La disolución (0,15 M) de ácido cianhídrico fue la primera que se usó para evaluar la descomposición. Al aumentar la dosis la cantidad de HCN que no sobrevive, el que permanece en la disolución, disminuye de manera lineal. En la Figura 2.2 se muestra la supervivencia para este compuesto en función de la dosis de irradiación.

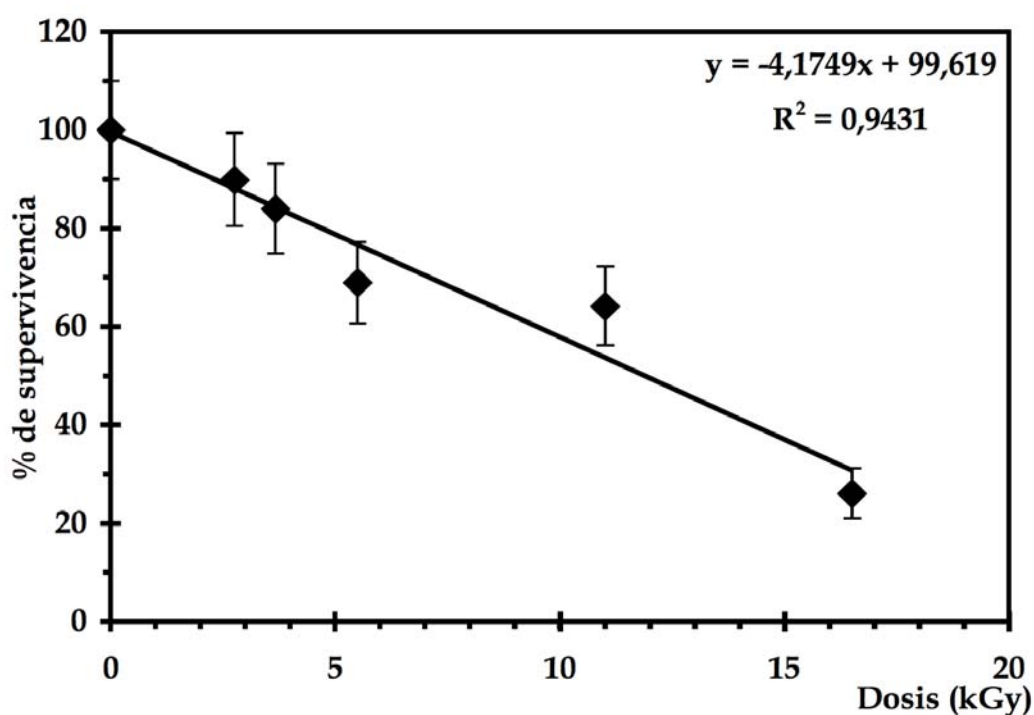


Fig.2.2. Descomposición del ácido cianhídrico en función de la dosis de irradiación.

Metanol. En este caso, la dinámica de descomposición también fue lineal. Conforme se irradia con dosis más altas la descomposición es más notable (Fig. 2.3). Tanto este compuesto como el ácido cianhídrico presentan una tasa de descomposición (pendiente de la recta) parecidas.

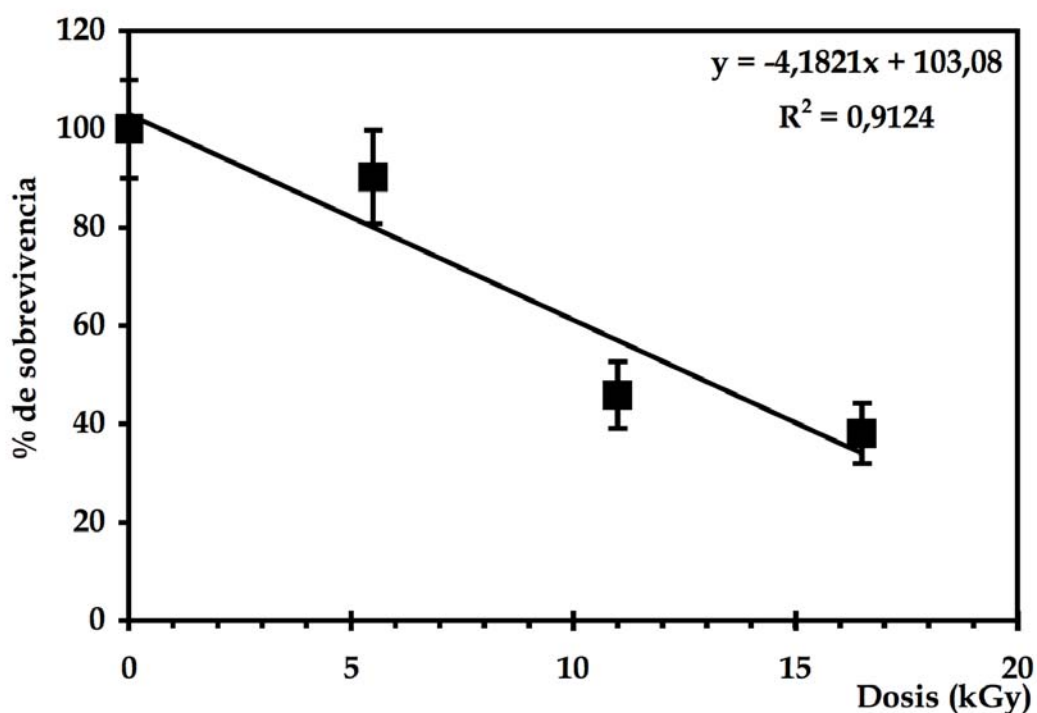


Fig. 2.3. Descomposición del metanol en función de la dosis de irradiación.

Formaldehído. En el caso del formaldehído la descomposición es exponencial (Fig. 2.4), después de una dosis equivalente a la recibida en los otros casos presenta una supervivencia mayor que los otros compuestos analizados.

Ácido fórmico. Este compuesto también sigue una dinámica de descomposición lineal, aunque la pendiente es menor que en los otros casos (Fig. 2.5). Esto implica que la velocidad de descomposición es menor que en el caso del metanol y el ácido cianhídrico.

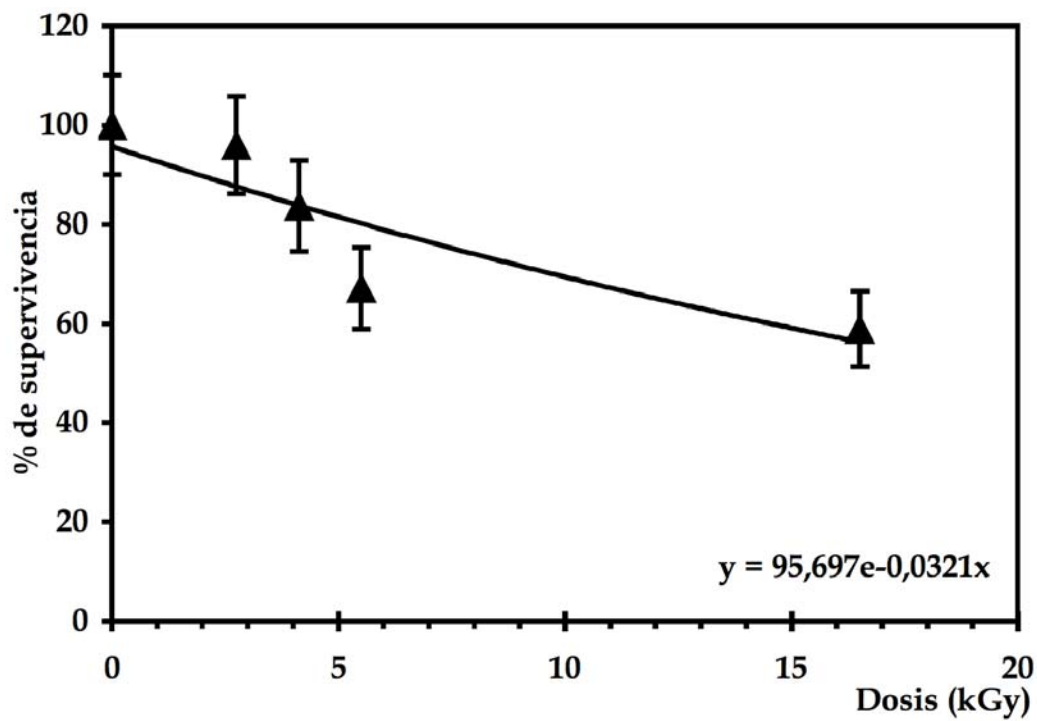


Fig. 2.4. Descomposición del formaldehído en función de la dosis de irradiación.

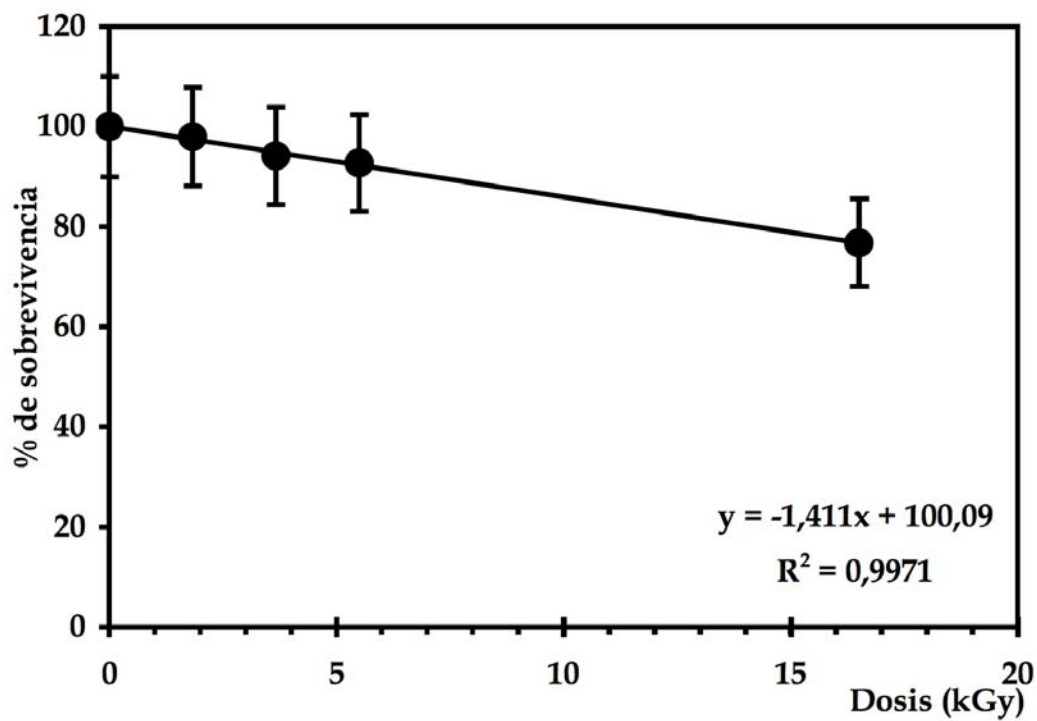


Fig. 2.5. Descomposición del ácido fórmico en función de la dosis.

Propionitrilo y acetonitrilo. Estos compuestos fueron irradiados simultáneamente en una disolución que contenía a ambos compuestos en diferentes concentraciones: acetonitrilo (0,04 M), propionitrilo (0,02 M). La descomposición de estos compuestos tampoco se comporta de manera lineal, pero si hay una descomposición importante de las moléculas de este compuesto en disolución (Fig. 2.6).

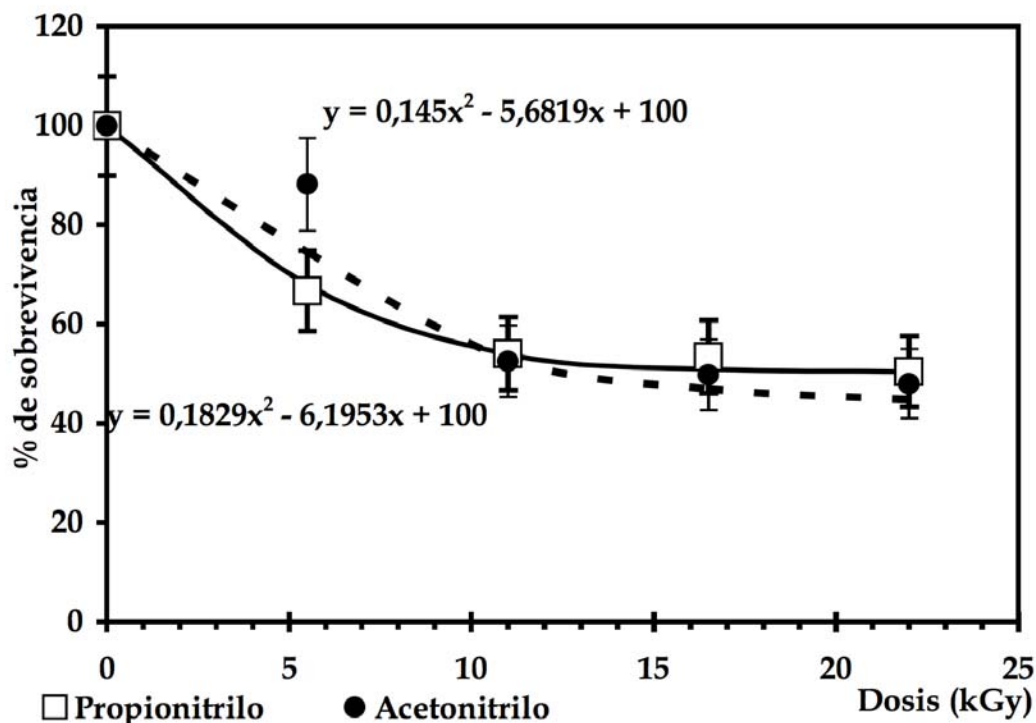


Fig. 2.6. Descomposición del propionitrilo y el acetonitrilo en función de la dosis.

Cuando se compara la descomposición de los distintos compuestos a una dosis dada (Fig. 2.7) se comprueba que la descomposición es diferencial. El compuesto más lábil es el ácido cianhídrico que a la dosis más alta estudiada, 16,5 kGy, se ha descompuesto ya en un 74%; le siguen, en orden decreciente de descomposición, el metanol con 62% de, el propionitrilo (52%), acetonitrilo (50%) y el ácido fórmico que sólo se descompone, a la misma dosis, en un 23%. Esto nos está mostrando que la descomposición en estado libre de los compuestos varía mucho de uno a otro.

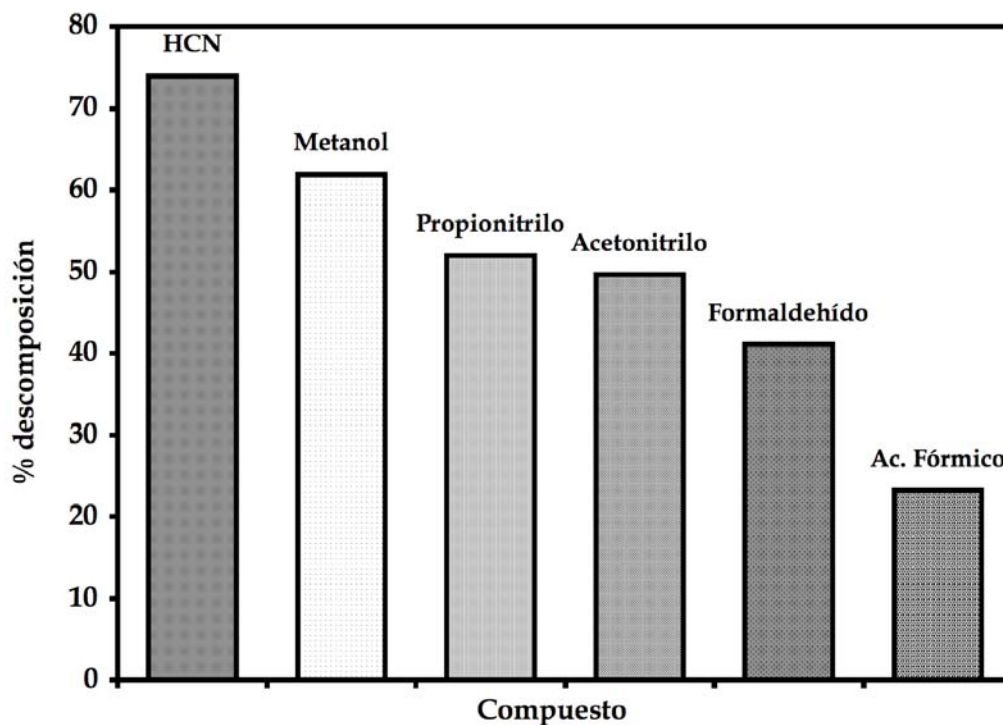


Fig. 2.7. Comparación del porcentaje de descomposición de los diferentes constituyentes cuando son irradiados a una dosis de 16,5 kGy.

Soluciones multicomponente

Descomposición del sistema a 310 K (temperatura ambiente). Los cometas no son cuerpos homogéneos sino heterogéneos en fase y en composición, por ello se probaron sistemas multicomponente o mixtos. La descomposición de esta disolución se estudió a dos diferentes temperaturas, en función de la dosis recibida. La Fig. 2.8 muestra el porcentaje de descomposición para cada uno de los componentes del sistema.

De acuerdo con los resultados, el ácido fórmico es el compuesto que más rápidamente se descompone. Sin embargo, cuando se incrementó la dosis se regeneró un poco. El formaldehído presenta inicialmente un comportamiento similar, si bien, al final de la irradiación se percibe una regeneración y síntesis. El metanol se descompone muy poco y al final, parece sintetizarse, aunque en bajas concentraciones. Mientras que, el HCN se descompone de manera gradual cuando se incrementa la dosis. El acetonitrilo a bajas dosis se sintetiza, pero conforme la dosis de irradiación se incrementa se descompone gradualmente, al final tiene un porcentaje superior al 130%.

Descomposición del sistema a 77 K (temperatura de nitrógeno líquido). La descomposición de cada una de las sustancias congeladas también es diferencial (Fig. 2.9). A una dosis

de 26 kGy todos sufren una merma en su concentración. El más afectado es el formaldehído que se descompone casi totalmente y sólo persiste el 3% del inicial. Le siguen en susceptibilidad de descomposición el ácido fórmico, que sobrevive en un 26%, el ácido cianhídrico con 29%, el propionitrilo con 66%, el acetonitrilo con 71% y, finalmente, el más estable es el metanol, que sólo se descompuso a esa dosis en un 5%.

Sin embargo, a dosis mayores, se observa que para algunos compuestos la descomposición continúa, por ejemplo el ácido cianhídrico, el metanol o el acetonitrilo; mientras que para otros, se presenta la regeneración. En el primer caso se encuentra el metanol y el acetonitrilo. Otros compuestos, como el propionitrilo no sólo no se descomponen, sino que se recuperan de la previa descomposición. Quizá el caso más evidente, lo constituya el ácido fórmico que después de sufrir una importante descomposición a dosis de 26 kGy, cuando se alcanza una dosis de 79,42 kGy se regenera, alcanzando una concentración cercana al 60% de la inicial.

DISCUSIÓN

Radiación ionizante vs. radiación ultravioleta

La superficie de los cometas ha sido sometida por mucho tiempo al efecto de la radiación (Draganič *et al.* 1984). Aún y cuando la radiación UV es considerada la más importante en el procesamiento de los volátiles de los cometas, la acción de la radiación ionizante es fundamental. Primero, porque dada su capacidad de penetración, mayor que la que presentan los rayos UV, los efectos no se restringen a la superficie, sino que capas más internas pueden ser afectadas (en el caso de la irradiación por fuentes externas como los rayos cósmicos). Segundo, porque la radiación ionizante es un tipo de radiación ubicua, que aunque silenciosa actúa todo el tiempo durante toda la vida del cometa

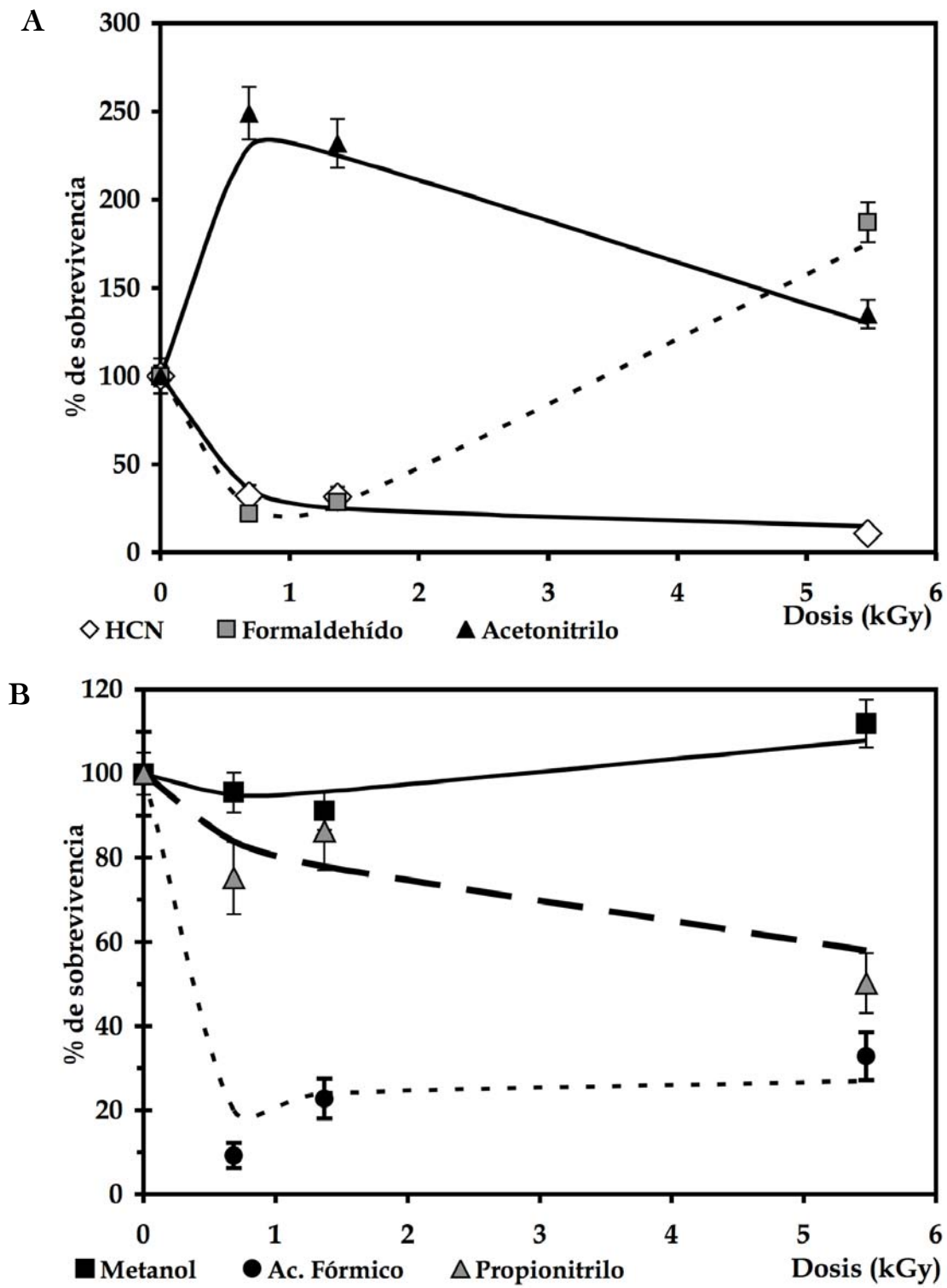


Fig. 2.8. Descomposición de los constituyentes en el sistema multicomponente, en función de la dosis, irradiado a 310 K. Por claridad se muestran las gráficas en tríos de compuestos, aunque se irradiaron juntos. A) HCN, formaldehído y acetonitrilo. B) Metanol, ácido fórmico y propionitrilo.

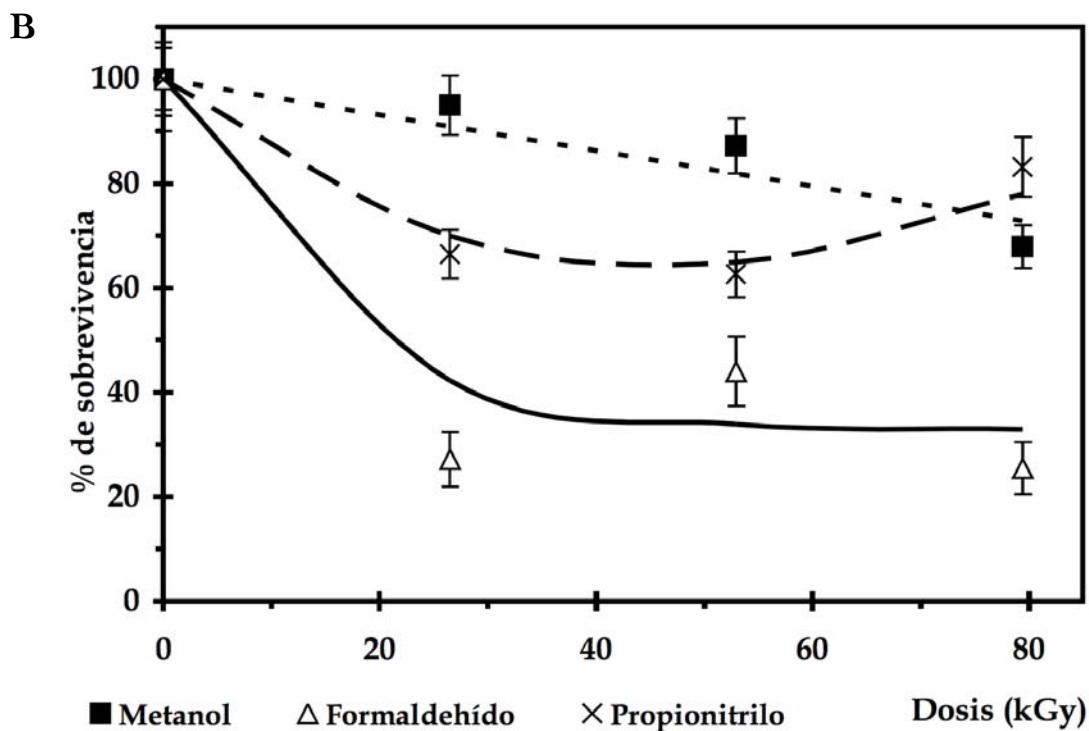
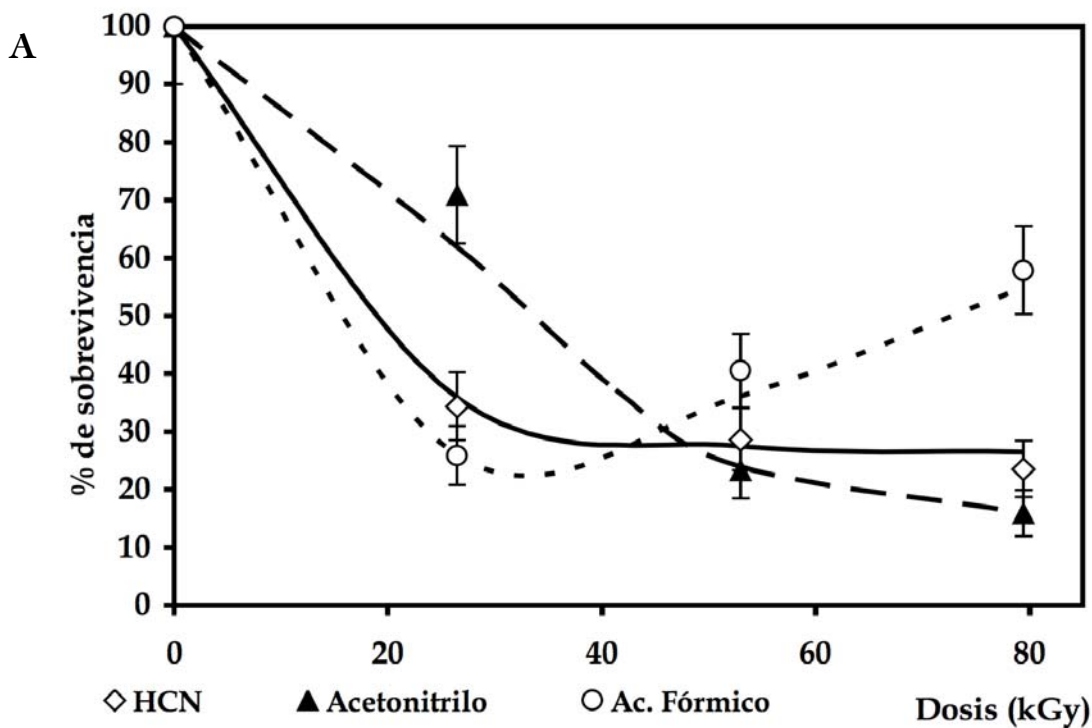


Fig. 2.9. Descomposición de los constituyentes del sistema multicomponente, en función de la dosis, irradiado a 77 K. Por claridad se muestran las gráficas en tríos de compuestos, si bien se irradiaron juntos. A) HCN, acetonitrilo y ácido fórmico. B) Metanol, formaldehído y propionitrilo.

La radiación ionizante es una energía capaz de provocar la ionización del medio que atraviesa cualquiera que este sea; es decir, tiene suficiente energía como para arrancar electrones de los átomos que encuentra a su paso. Este tipo de energía incluye varios tipos de radiación como radiación electromagnética, rayos X y rayos gamma, partículas (α , β , electrones, protones y neutrones) y fragmentos de fisión. La capacidad de penetración de la radiación ionizante depende fundamentalmente de la energía de la radiación y de la naturaleza de la misma.

Existen muchas diferencias entre la radiación ionizante y la ultravioleta y los efectos que ambas producen. En la irradiación con luz ultravioleta (fotoquímica) la energía de absorción es cuantizada. Es decir, un cuanto de luz provoca un efecto resonante en un componente particular de una mezcla y, por lo tanto, es capaz de excitar sólo un electrón determinado y, quizá, de romper un tipo de enlace, pero sólo uno. La radiación ionizante, por su parte, transfiere sólo una fracción de su energía a la molécula con la que interacciona y no es selectiva en el rompimiento de enlaces, es tan energética que puede romper cualquiera. Además, en el caso de la radiación ionizante, un solo fotón o partícula incidente provoca una cascada de ionizaciones secundarias; dado que el electrón removido puede causar posteriores ionizaciones.

En este caso, el uso de la radiación ultravioleta no era posible, por la naturaleza de las muestras que se estudiaron. Por otro lado, el principal interés era modelar el comportamiento de la mezclas con radiación de alta energía para simular los procesos que son inducidos por radiación cósmica o por radionúclidos embebidos en los cometas.

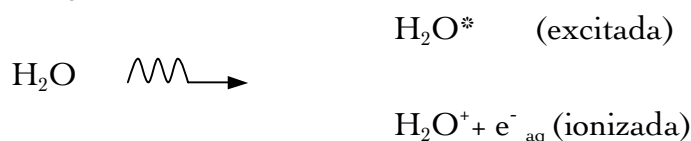
A continuación se explica qué ocurre cuando las disoluciones acuosas son irradiadas con rayos gamma. El fenómeno se aborda desde el punto de vista de la química de radiaciones, particularmente de las disoluciones acuosas. Esto será en primer lugar, porque el núcleo cometario está constituido, en buena parte, por hielos de agua (Ehrenfreund *et al.* 2002). Por otro lado, la presencia del radioisótopo ^{26}Al no sólo contribuyó como una fuente de radiación ionizante, sino que además pudo ser una fuente importante de calor radiogénico (Draganič *et al.* 1984, Draganič y Draganič 1988), generando microambientes líquidos en el interior de los núcleos cometarios. Además, el mejor entendimiento del proceso químico se logra si el estudio se realiza en estado líquido.

Química de Radiaciones de las soluciones estudiadas

Radiólisis del agua. Cuando la radiación interactúa con las soluciones acuosas la probabilidad de que el ataque sea directo, es decir, que se afecten las moléculas de soluto es muy baja. De hecho, en las disoluciones acuosas diluidas ($<1\text{ M}$), los fotones

inciden casi exclusivamente en las moléculas de agua. El proceso es muy complicado y en general se ha entendido dividiéndolo en tres fases principales: una física, otra fisicoquímica y, finalmente, la química.

La primera, la *etapa física* dura 10^{-15} s o menos, y se refiere a la interacción de la radiación con la materia. En ésta, el resultado neto es la transferencia de energía al sistema, en este caso agua lo que provoca la existencia de moléculas de agua excitadas y ionizadas.



La segunda etapa, la *etapa fisicoquímica*, es muy notable pues origina especies altamente reactivas y consiste en procesos que llevan al establecimiento de un equilibrio. En este periodo, los electrones que fueron liberados en la etapa de ionización se termalizan e hidratan, es decir, pierden energía y se rodean de moléculas de agua.



Los iones H_2O^+ sufren una transferencia de protones y se hidratan, convirtiéndose en H_3O^+ , por una reacción del tipo ión molécula.



La disociación de las moléculas de agua excitadas provoca la aparición de átomos de hidrógeno y radicales hidroxilo.



Las moléculas excitadas también contribuyen en la formación de radicales libres primarios, pero en menor medida que las moléculas ionizadas.

La *etapa química* consiste en la difusión, desde el seno de producción, de los radicales primarios formados. También incluye la reacción química de las mismas especies con las moléculas que se encuentren, sean las mismas del soluto o las del disolvente, que no habían sido afectadas por la radiación.

Las especies radicales al reaccionar con ellas mismas originan H_2 o H_2O_2 mediante las siguientes reacciones.



Incluso, son capaces de regenerar las moléculas de agua, pero con una velocidad de reacción muy baja, por ello esta reacción es poco eficiente.

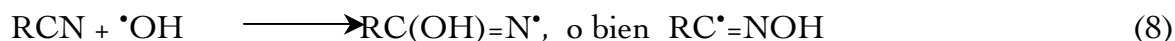


En los experimentos presentados, los radicales formados interaccionarán con las moléculas de ácido cianhídrico, formaldehído, propionitrilo, acetonitrilo, metanol y formaldehído de cada disolución.

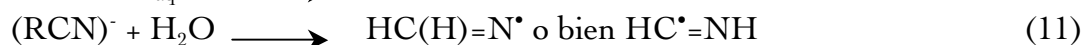
En los siguientes apartados se presenta una discusión más detallada de los mecanismos probables de descomposición de las moléculas estudiadas. En el caso de los nitrilos (HCN, propionitrilo y acetonitrilo) la discusión se hace de manera conjunta. En necesario mencionar que la radiólisis de muchos de los componentes ha sido estudiada previamente, por otros autores, y se conoce el mecanismo de acción de los radicales en las moléculas.

Nitrilos. Los compuestos que pertenecen a este grupo funcional se comportan de manera muy similar, sin importar cuál sea el sustituyente, un hidrógeno en el caso del ácido cianhídrico (HCN) o bien un metilo (acetonitrilo) o un etilo (propionitrilo). En general, los radicales atacan el triple enlace entre el carbono y el nitrógeno y forman productos de adición, parecido a lo que ocurre cuando se irradia compuestos insaturados. La reacción de adición es muy importante dado que se generan radicales secundarios altamente reactivos y que contienen el enlace CN (Spinks y Woods 1990).

Tanto el radical OH como el H pueden adicionarse al triple enlace por estas reacciones.



En medios neutros o alcalinos, el principal radical reductor es el electrón hidratado que reacciona con las especies presentes de la misma forma que el radical $\cdot\text{H}$



Los radicales libres formados en las reacciones 8 a 11 desaparecen del medio por reacciones sucesivas con ellos mismos o con otras moléculas.

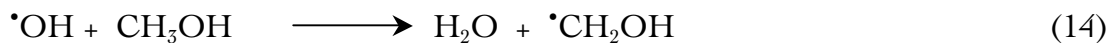
Metanol. Los alcoholes son los equivalentes orgánicos del agua; dada su naturaleza polar su comportamiento frente a la radiación es muy similar a aquella. Los alcoholes pueden capturar fácilmente radicales hidroxilo e hidrógeno; esta propiedad ha hecho que sean usados como atrapadores, incluso son agregados a los sistemas acuosos. El radical e_{aq}^- también reacciona con los alcoholes, pero la reacción es menos rápida.

Las reacciones dominantes que se presentan en el caso del metanol son de abstracción. En ellas, el radical $\bullet\text{H}$ sustrae un átomo de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno y un radical.



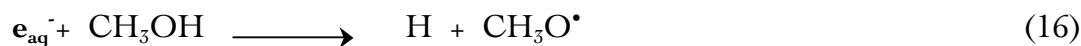
$$k = 2,6 \times 10^5 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

El radical $\bullet\text{OH}$ puede también quitar un átomo de hidrógeno de la molécula, lo que da lugar a la formación de los mismos radicales, pero esta vez originándose una molécula de agua.



$$k = 9,7 \times 10^5 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

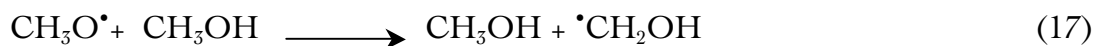
La reacción con el e_{aq}^- también es factible, pero como ya se indicó, en caso de presentarse es menos rápida.



$$k < 10^3 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Si bien la abstracción del átomo de hidrógeno puede darse tanto del oxígeno como del carbono es ligeramente diferencial. La tasa de abstracción es de 0,15 (oxígeno: carbono) para el caso de los radicales $\bullet\text{H}$ y del 0,075 para los radicales $\bullet\text{OH}$.

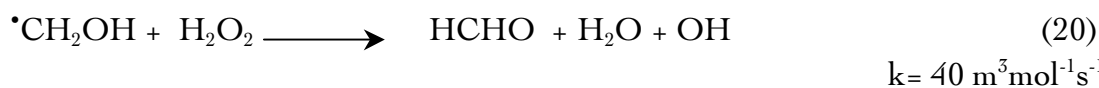
Pero aún más, el radical metoxi ($\text{CH}_3\text{O}^\bullet$) puede también abstraer hidrógeno del metanol por la siguiente reacción:



Los radicales metanol pueden sufrir tanto reacciones de desproporción (18) como de dimerización (19):



Estos mismos radicales pueden reaccionar con H_2O_2 .



Entre los productos que se obtienen por irradiación de alcoholes puros se encuentran hidrógeno, hidrocarburos, agua, monóxido de carbono, glicoles y aldehídos o cetonas.

Formaldehído (metanal). Para esta molécula, el ataque radical produce la formación de los radicales metanal y formil.



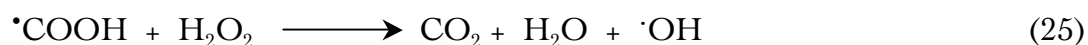
Los productos esperados por la reacción de estos radicales con cada uno de ellos y con H_2O_2 incluyen: CH_3OH y HCO_2H .

Ácido fórmico. Este compuesto ha sido ampliamente estudiado por Hart y colaboradores (Fricke *et al.* 1938, Hart 1951, Hart 1954). Se sabe que cuando se irradian disoluciones de ácido fórmico en concentraciones de 10^{-4} y hasta 10^{-2} M y pH menor a 4 se produce dióxido de carbono e hidrógeno, como productos únicos y en rendimientos iguales. El mecanismo que se ha propuesto involucra abstracción de un

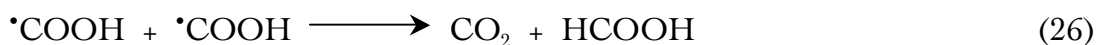
átomo de hidrógeno de la molécula del ácido por cualesquiera de los dos radicales generados por la radiólisis del agua: OH· o H· (Smithies y Hart 1960). Esta reacción origina el radical formilo.



Posteriormente, el radical formilo puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y generar dióxido de carbono, agua y el radical OH.



Otra reacción posible es la de dimerización en que dos radicales formilo reaccionan, originando dióxido de carbono y, al mismo tiempo, regeneran el ácido fórmico.



También por una reacción de dimerización del mismo radical se produce el ácido oxálico.



La reacción neta para este compuesto es:



Descomposición de los compuestos sin combinar y mezclados

Es importante resaltar que existe una diferencia fundamental en la descomposición de los sistemas estudiados. En primer lugar, cuando los componentes se estudian uno a uno es posible ver claramente el comportamiento individual, mientras que cuando se les irradia juntos el comportamiento aparentemente se modifica.

Existen varias razones que pueden ayudar a explicar el comportamiento de estos sistemas. Por un lado, cuando se irradian compuestos aislados, la interacción de los radicales (formados por la radiólisis del agua) con las moléculas de soluto no se ve enmascarada por la presencia de otras especies. Esto sí ocurre en el caso de la irradiación simultánea de los compuestos. Es decir, cuando se irradia el sistema

simplificado, los radicales interactúan sólo con un tipo de moléculas; en tanto que, en el otro caso los radicales del agua deben reaccionar con todos los compuestos, por ello existe, una reacción de competencia entre las distintas moléculas y los radicales. Evidentemente, los radicales reaccionan de manera preferencial con ciertas moléculas, de acuerdo a sus velocidades de reacción y a su concentración.

En otro sentido, como se explicó en el apartado anterior las reacciones de descomposición, que por un lado destruyen ciertas moléculas, son capaces de formar otras. Por ejemplo, la irradiación de soluciones de formaldehído originan metanol y ácido fórmico. Esto implica que quizá la descomposición de las especies en estado libre y combinadas esté ocurriendo de la misma manera, pero muchas de la especies se están regenerando, sea por la reacción de sus propios radicales o diferentes (cuyas moléculas madres son otras).

Este comportamiento se observa más claramente cuando se comparan los porcentajes de descomposición de los componentes irradiados a la misma dosis (Tabla 2.1). Como se observa en la tabla la descomposición es distinta entre los sistemas irradiados puros o en mezcla.

En la descomposición de la mezcla -comparada con aquélla en que se irradiaron los compuestos solos en disolución acuosa -, el cambio más dramático lo presenta el ácido cianhídrico que se descompone mucho más rápido que si es irradiado aislado. El propionitrilo y el acetonitrilo tienen el mismo comportamiento, quizá esto se deba a su naturaleza, puesto que los tres tienen un nitrilo (CN) en su molécula. Los porcentajes de descomposición de estos compuestos parece que difieren también en función del sustituyente.

En contraparte, los tres compuestos restantes, lejos de descomponerse en la irradiación de la disolución multicomponente, se forman. El que más fácilmente lo hace es el ácido fórmico que, como se explicó anteriormente, se puede producir por la irradiación de formaldehído o por la regeneración a partir de la dimerización del radical formilo (reacción 26).

La formación de formaldehído se puede explicar a partir de los mecanismos de reacción explicados anteriormente. El formaldehído es uno de los compuestos esperados a partir de la irradiación de metanol en disolución acuosa. Para generarlo existen fundamentalmente dos vías: 1) los radicales metanol sufren una reacción de desproporción (reacción 18); o bien, 2) los mismos radicales reaccionan con el peróxido de hidrógeno generado en el seno de la reacción (reacción 20), siendo esta última reacción muy lenta comparada con la otra.

Tabla 2.1. Porcentaje de descomposición de los compuestos estudiados, irradiados solos o en mezclas a una dosis de 5,5 kGy, irradiados a temperatura ambiente (310 K).

Compuesto	Descomposición (%)	
	Solo	Mezclado
Ácido cianhídrico	31,04	89,05
Metanol	9,72	-11,89*
Ácido Fórmico	7,31	-87,22*
Formaldehído	32,87	-35,05*
Propionitrilo	11,78	67,22
Acetonitrilo	33,27	49,78

*Los valores negativos indican formación.

Diferencias entre los sistemas irradiados a diferentes temperaturas

La descomposición de los distintos elementos irradiados en el sistema híbrido, a las dos temperaturas estudiadas, es diferente (ver Figs. 7 y 8). La descomposición es mayor en el caso de la irradiación a temperatura ambiente. En este caso, los diferentes compuestos presentan una descomposición considerable a bajas dosis. Para algunas molécula. Sin embargo, se observa que si continúa la irradiación se presenta una regeneración. Entre los compuestos que muestran este último comportamiento se encuentran el acetonitrilo, metanol y formaldehído.

Las dosis de irradiación suministradas fueron un orden de magnitud mayores para los sistemas congelados respecto a aquéllos irradiados a temperatura ambiente. Esta decisión fue tomada ya que las reacciones en estos sistemas están controladas por la difusión. Esto quiere decir que las especies radicales se forman en un lugar del sistema y migran hacia otras zonas, en que se encuentran con otros radicales o con moléculas y reaccionan con ellos. Sabiendo que el estado sólido restringe la movilidad de los radicales, se esperaba encontrar bajas tasas de descomposición a bajas temperaturas e irradiando a bajas dosis, por ello se decidió incrementar la dosis de irradiación para los experimentos en estado sólido.

COMENTARIOS FINALES AL CAPÍTULO

A partir de los resultados obtenidos, son varios los puntos que hay que tener en mente para seguir el desarrollo subsiguiente de esta propuesta. Por un lado, la naturaleza de los compuestos hace que su comportamiento frente a la radiación sea desigual, lo que se traduce en una descomposición también distinta. Esta diferencia fundamental hace que ciertas moléculas sean más o menos reactivas, lo que repercute indiscutiblemente en su capacidad para formar otras o, inclusive, material más complejo. Esta última premisa, la del aumento de complejidad, es fundamental para este trabajo, pues pretende mostrar un panorama de la importancia de la radiación ionizante como promotora de cambios en las diferentes sustancias y del aumento de complejidad de los mismos.

Desde la introducción se ha sostenido que los efectos de la radiación ionizante sobre las moléculas -presentes en la Tierra Primitiva o en el espacio (cometas, meteoritos, etc.)- debieron ser significativos. La presencia indiscutible de la radiación ionizante debió repercutir en los procesos de evolución química. Por ello, la demostración de que algunos de los compuestos que han sido detectados en los cometas siguen una dinámica compleja de formación-descomposición reafirma la importancia de la radiación ionizante en el proceso que se está estudiando.

Por otro lado, estos experimentos muestran la importancia de los sistemas multicomponente; pues es en estos sistemas en que la regeneración de los compuestos originales es más evidente. Es decir, las moléculas se descomponen con la radiación, pero es también ésta quien a través de otras rutas, y mediante la reacción con otras moléculas vuelve a formarlas.

El tercer aspecto notable es la importancia de la temperatura en los procesos estudiados. Este factor modifica la tasa de descomposición, haciendo por ende que se restrinja la capacidad de recombinación y la posibilidad de formar nuevos enlaces.

Finalmente hay que resaltar que este capítulo sólo pretendía mostrar una de las caras de la interacción de la radiación con la materia, que es el daño infringido a las moléculas. No obstante, como se puede constatar indirectamente con los resultados presentados hasta este punto, la interacción es más complicada e incluye también la formación de nuevas moléculas que se convertirán en sustratos. Este comportamiento constituye una complicación del sistema de estudio. Esta perspectiva de aumento de complejidad será abordada en el capítulo siguiente en que se presenta un estudio detallado de los productos obtenidos por la irradiación de un sistema de un sólo compuesto, el HCN.

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO

- Álvarez, L.W., Álvarez, W., Asaro, F. y H.V. Michel. (1980). Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*. **208**: 1095-108.
- Baragiola, R.A., Vidal R.A., Svendsen, W., Schou, J., Shi M., Bahr, D.A. y C.L. Atteberry. (2003). Sputtering of water ice. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **209**: 294-303.
- Baragiola, R.A., Loeffler, M.J., Raut, U., Vidal R.A. y C.D. Wilson. (2005). Laboratory Studies of Radiation Effects in Water Ice in the Outer Solar System. *Radiation Physics and Chemistry*. **72**: 187-191.
- Bar-Nun, A., Herman, G., Rappaport, M.L. y Y. Mekler. (1985). Ejection of H₂O, O₂, H₂ and H from water ice by 0.5-6 keV H⁺ and Ne⁺ ion bombardment. *Surface Science*. **150**: 143-156.
- Boonman, A.M.S., Stark, R., van der Tak, F.F.S., van Dishoek, E.F., van der Wal, P.B., Schäfer, F., de Lange, G. y W.M. Laauwen. (2001). Highly abundant HCN in the inner hot envelope of GL 2591: probing the birth of a hot core? *Astrophysics Journal*. **553**: L63-L67.
- Brown, W.L., Lanzerotti, L.J., Poate, J.M. y W.M. Augustyniak. (1978). "Sputtering" of ice by MeV light ions. *Physical Review Letters*. **40**: 1027-1030.
- Castillo-Rojas, S., Landeros, J.C., Negrón-Mendoza, A. y R. Navarro-González. (1992). Radiolysis of aqueous formaldehyde relevant to cometary environments. *Advances in Space Research*. **22**: 57-62.
- Cottin, H. (1999). *Chimie organique de l'environnement cométaire: étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse*. These de Doctorat. Université de Paris 7 y 12. École Doctorale de Sciences Physiques et Chimiques, et d'Ingénierie. 150 pp.
- Draganič I.G., Draganič, Z.D. y S. Vujosevič. (1984). Some radiation-chemical aspects of chemistry in cometary nuclei. *Icarus*. **60**: 464-475.
- Draganič I.G. y Z.D. Draganič (1988). Radiation-chemical approaches to comets and interstellar dust. *Journal de chimie physique*. **85**: 55-61.
- Delseme, A.H. (1983). Chemical composition of cometary nuclei. **En: Comets** L.L. Wilkening (Ed.). The University of Arizona Press. Tucson, Arizona. Pp. 85-130.

- Ehrenfreund, P. y S.B. Charnley. (2000). Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. **38**: 427-483.
- Ehrenfreund, P., Rodgers, S.D. y S.B. Charnley. (2002). Physico-Chemistry of comets: models and laboratory experiments. *Earth, Moon and Planets*. **89**: 221-246.
- Fricke, H., Hart E.J. y H.P. Smith. (1938). Chemical Reactions of Organic Compounds with X-Ray Activated Water. *Journal of Chemical Physics*. **6**: 229-240.
- Gomis, O., Leto, G. y G. Strazzulla. (2004a). Hydrogen peroxide production by ion irradiation of thin water ice films. *Astronomy and Astrophysics*. **420**: 405-410.
- Gomis, O., Satore, M.A., Strazzulla G. y G. Leto. (2004b). Hydrogen peroxide formation by ion implantation in water ice and its relevance to the Galilean satellites. *Planetary Space Science*. **52**: 371- 378.
- Greenberg, M.J., y C.X. Mendoza-Gómez. (1992). The seeding of life by comets. *Advances in Space Research*. **12**: 169-180.
- Greenberg, J.M. (1998). Making a comet nucleus. *Astronomy and Astrophysics*. **330**: 375-380.
- Hart, E.J. (1951). Mechanism of the γ -Ray Induced Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society*. **73**: 68-73.
- Hart, E.J. (1954). γ -Ray-induced Oxidation of Aqueous Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of pH. *Journal of the American Chemical Society*. **76**: 4198-4201.
- Hoyle F. y N.C. Wickramasinghe. (1992). *Fuerza vital cósmica. La energía de la vida por el Universo*. Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología-Fondo de Cultura Económica. México 153 pp.
- Hudson, R.L. y M.H. Moore. (1999). Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by H_2O^+ carbon monoxide radiolysis: relevance to comets, icy satellites and interstellar ices. *Icarus*. **140**: 450-461.
- Ip, W.H., Balsiger, H., Geiss, J., Goldstein, B.E., Kettmann, G., Lazarus, A.J., Meier, A., Rosenbauer, H., E. y Schelley. (1990). Giotto ISM measurements of the production rate of hydrogen cyanide in the coma of Comet Halley. *Annales Geophysicae*. **8**: 319-325.
- Irvine, W.M. (1998). Extraterrestrial organic matter: a review. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **28**: 365-383.

- Lawless, J.G. y B. Zeitman. (1974). Dicarboxylic Acids in the Murchison meteorite. *Nature*. **251**: 40-42.
- Lawless, J.G. y G.U. Yuen. (1979). Quantification of monocarboxylic acids in the Murchison carbonaceous meteorite. *Nature*. **282**: 396-398.
- Leto, G. y G.A. Baratta. (2003). Ly- α photon induced amorphization of water ice at 16 Kelvin. *Astronomy and Astrophysics*. **397**: 7-13.
- Loeffler, M.J., Baratta, G.A., Palumbo, M.E., Strazzulla, G. y R.A. Baragiola. (2005). CO₂ synthesis in solid CO by Lyman- α -photons and 200 keV protons. *Astronomy and Astrophysics*. **453**: 585-594.
- Loeffler, M.J., Raut, U., Vidal, R. A., Baragiola, R.A. y R.W. Carlson. (2006). Synthesis of hydrogen peroxide in water by ion irradiation. *Icarus*. **180**: 265-273.
- Magee-Sauer K., Mumma M.J., DiSanti M.A., Russo N.D. y T.W Rettig. (1999). Infrared Spectroscopy of the ν_3 Band of Hydrogen Cyanide in Comet C/1995 O1 Hale-Bopp. *Icarus*. **142**: 498-598.
- Mehring, D.M., Pearson, J.C., Keene, J., y T.G. Phillips. (2004). Detection of vibrationally excited ethyl cyanide in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*. **608**: 306-313.
- Miller, S. y L. Orgel. (1974). The Origins of Life on the Earth. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 229 pp.
- Moore, M.H. y R.L. Hudson. (2000). IR detection of H₂O₂ a 80 K in Ion-Irradiated Laboratory ices relevant to Europa. *Icarus*. **145**: 282-288.
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnampereuma. (1976). Formation of Biologically Relevant Carboxylic Acids during the Gamma Irradiation of Acetic Acid. *Origins of Life*. **7**: 191-196.
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnampereuma. (1978). Formation of Polycarboxylic Acid in the Study of Prebiotic Chemistry. *Science-Ciencia*. **5**: 159.
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnampereuma. (1982). Prebiotic Formation of High Molecular Weight Compound from the Photolysis of Aqueous Acetic Acid. *Photochemistry and Photobiology*. **36**: 595-597.
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., Treviño, C. y J.L. Torres. (1988). Applications of Radio and Radiation Chemistry to Chemical Evolution Studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **124**: 281-288.

- Negrón-Mendoza, A., Chacón, E., Navarro-González, R., Draganič, Z.D. y I.G. Draganič. (1992). Radiation-Induced Syntheses in Cometary Simulated Models. *Advances in Space Research*. **12**: 63-66.
- Olea-Franco, A. (1981). *Radiólisis del ácido acético en medio acuoso básico y su posible significado en la evolución química*. Tesis de Licenciatura, Biología. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. 156 pp.
- Oró, J. y A. Lazcano-Araujo. (1981). The role of HCN and its derivatives in Prebiotic Evolution. **En**: B. Vennesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds). *Cyanide in Biology*. Academic Press. Londres.
- Oró, J., Lazcano, A. y P. Ehrenfreund. (2006). Comets and the origin and evolution of life. **En**: *Advances in Astrobiology and Biogeophysics*. Publisher Springer Berlin, Heilderberg. Volumen 2006. Pp. 1-28.
- Ramírez-Reyes del Campillo, C. y C. Aguilar-Díaz. (1982). *Radiólisis del ácido succínico y del succinato de amonio bajo condiciones de la Tierra Primitiva*. Tesis de Licenciatura, Biología. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. 79 pp.
- Shi, M., Grosjean, D.E., Schou, J., y R.A. Baragiola. (1995). Particle emission induced by ionization tracks in water ice. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **96**: 524-529.
- Smithies, D. y E.J. Hart. (1960). Radiation Chemistry of aqueous Formic Acid Solutions. Effect of Concentration. *Journal of the American Chemical Society*. **82**: 4775-4779.
- Strazzulla, G., Castorina A.C. y M.E. Palumbo. (1995). Ion irradiation of astrophysical ices. *Planetary and Space Science*. **43**: 1247-1251.

CAPÍTULO TERCERO

EL ÁCIDO CIANHÍDRICO COMO EJEMPLO DE MOLÉCULA COMETARIA SENCILLA

“... nothing could be clearer than the possibility that cyanogen compounds might be formed at a time when the Earth was partly or wholly in a incandescent state. Life arose from fire, and its foundations were laid at the time when the Earth was a fiery incandescent globe... If one thinks of the immeasurable long period of time during which Earth's surface was cooling at an exceedingly slow rate, cyanogen and its compounds had plenty of time and opportunity to follow their great tendency to transformation and polymerization, and by the addition of oxygen and, latter, also of water and salts, to change to a labile protein, which constitutes living matter...”

E Pflüger 1885

INTRODUCCIÓN

Breve panorama histórico del descubrimiento y usos del HCN

Prácticamente todos los compuestos bioquímicos esenciales para la vida se pueden sintetizar a partir de moléculas muy sencillas. Una de las moléculas clave es el HCN que ha sido detectado ampliamente en el Universo. Por ejemplo, en la fase gaseosa del ISM (Snyder y Buhl 1971, Boonman *et al.* 2001) y en la coma de varios cometas (Ip *et al.* 1990, Bockelée-Morvan *et al.* 1994, Magee-Sauer *et al.* 1999). Este singular compuesto posee una naturaleza paradójica, dado que por un lado se le asocia negativamente con la vida, por ser altamente tóxico; pero a la vez es capaz de originar un raudal de moléculas con importancia biológica (aminoácidos, bases púricas, ácidos carboxílicos), que participan activamente en muchas de las rutas bioquímicas de los organismos actuales.

Su toxicidad fue reconocida desde la antigüedad, entonces se sabía que existía un peligro para el hombre al consumir ciertas plantas, se conocía el peligro de las almendras amargas, la mandioca y las hojas de laurel. Empero, no fue sino hasta el siglo XVIII que se entendió su naturaleza química y la reacción fisiológica que los cianuros provocaban en los organismos.

El ácido cianhídrico fue producido por primera vez por Scheele en 1786, pero fue Bethellot en 1787 quien demostró que estaba constituido por hidrógeno, carbono y nitrógeno (Sykes 1981). A partir de entonces, muchos han sido los estudiosos interesados en elucidar su naturaleza, sus propiedades físicas y químicas, su toxicología y la farmacología de este compuesto. Por ejemplo, fue Schrader en 1802 quien demostró que la molécula de HCN podía obtenerse de las almendras amargas.

A pesar del riesgo que involucra su manejo, los usos y las investigaciones relacionados con el ácido cianhídrico han sido muy diversos. El HCN ha sido empleado como paliativo en enfermedades gastrointestinales y gripe, se le ha usado lastimosamente como fumigante, para controlar depredadores (*i.e.* coyotes) y como arma química (Way 1981).

Distribución del HCN en la naturaleza

No obstante su toxicidad, el HCN se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza. Muchos organismos exhiben el fenómeno de cianogénesis¹ o bien son capaces de metabolizar este compuesto. Entre ellos se encuentran algunas plantas (Nartey 1981), bacterias (Castric 1981), hongos (Fry y Myers 1981) y un grupo muy particular de animales: los artrópodos, que son los únicos animales capaces de presentar este comportamiento (Duffey 1981). A continuación se hará una breve reseña de algunas características particulares de los organismos que presentan cianogénesis.

En las plantas, la habilidad para liberar HCN depende, por un lado, de la tasa de síntesis y por otro, de la capacidad de acumulación; el HCN se puede acumular en hojas, tallos, frutos, semillas, raíces y tubérculos. En las plantas, los materiales cianogénicos se localizan en las vacuolas, mientras que las enzimas hidrolíticas son de naturaleza citoplasmática (Nartey 1981). Existe una relación directa entre la resistencia a hongos patógenos, por parte de las plantas, y la capacidad de éstos para metabolizar HCN. Se ha comprobado que en estos últimos, la tolerancia al HCN puede ser inducida (Fry y Evans 1977), como si se tratara de un proceso coevolutivo. Muchos hongos, inclusive, son capaces de incorporar al ácido cianhídrico en aminoácidos como la alanina, el ácido glutámico y la asparagina (Fry y Mayers 1981). Por su parte, las bacterias son capaces tanto de sintetizar el HCN, como de metabolizarlo por dos vías principales, la de la β -cianoalanina y a del ácido γ -ciano- β -aminobutírico (Castric 1981). En la Tabla 3.1 se listan unos cuantos organismos cuyo metabolismo es capaz de producir o incorporar HCN.

Tabla 3.1. Listado de algunos organismos capaces de producir o incorporar HCN.

Organismo	Fenómeno	
	Incorporación	Producción
<i>Chromobacterium violaceum</i>	§	§
<i>Escherichia coli</i>	§	
<i>Manihot esculenta</i>		§
<i>Fusarium solani</i>	§	

La evolución química y el ácido cianhídrico

En 1924, cuando A. I. Oparin propuso la teoría del origen de la vida, ya habían sido detectados el CN⁻ y HCN en el Sistema Solar, particularmente en los espectros de cometas. De hecho, ésta fue una de las razones fundamentales para que el mismo Oparin propusiera a la evolución química como el preámbulo ineludible para el surgimiento de la vida en la Tierra (Oró y Lazcano-Araujo 1981).

¹ La cianogénesis involucra la liberación del HCN cuando los tejidos son dañados, por ejemplo durante la masticación.

El HCN es una de las moléculas más ampliamente distribuidas en el medio interestelar junto con sus derivados, por ejemplo: cianoacetileno, cianamida, etc.). Esta molécula no sólo ha sido detectada en el ISM (Irvine 1998, Boonman *et al.* 2001), también se le ha descubierto en las atmósferas de algunas estrellas, en diversos satélites y en la cola de los cometas (Ip *et al.* 1990, Magee-Sauer *et al.* 1999); es en estos últimos cuerpos, donde la molécula constituye uno de los componentes más reactivos e importantes. Igual de importante es el hecho de que el mismo HCN o sus polímeros pueden jugar papeles decisivos en el proceso de irradiación a que están sujetos los hielos, tanto cometarios, como aquéllos del ISM (Gerakines *et al.* 2004).

El HCN es uno de los compuestos clave en la síntesis de compuestos bioquímicamente necesarios para el origen de la vida, debido a su reactividad y a la capacidad que tiene para condensar consigo mismo y con otros compuestos (Oró y Lazcano-Araujo 1981). Para una revisión detallada de la participación del HCN en la evolución química se recomienda consultar la revisión hecha por Ferris y Hagan (1984).

Se ha demostrado que el HCN se sintetiza fácilmente por medio de descargas eléctricas o radiación UV en mezclas de gases de moléculas inorgánicas sencillas (Chada *et al.* 1971, Toupance *et al.* 1978). Aunado a lo anterior, el HCN es un importante precursor de biomoléculas en los experimentos de evolución química en los que diversas fuentes de energía han sido usadas.

El HCN es una molécula muy volátil (p.e. 26°C) y su polimerización posiblemente no ocurrió en ambientes donde su concentración era muy baja en la Tierra primitiva, por ello los mecanismos de concentración debieron ser fundamentales. Muchos mecanismos de concentración han sido propuestos, pero entre los más importantes se incluyen aquellos que involucran la participación de superficies sólidas. La participación de las superficies sólidas debió incluir varios mecanismos, como la adsorción o la congelación; esto implica la intervención de minerales (como las arcillas), o la formación de hielos (Miller y Orgel 1974). A continuación se presenta un breve resumen de las características físicas del ácido cianhídrico.

Características físicas del HCN

Peso molecular: 27,03

Punto de ebullición: 26°C

Punto de fusión: -13°C

Densidad relativa (agua = 1): 0,69 (líquido)

Solubilidad en agua: miscible

Presión de vapor, kPa a 20°C: 82,6

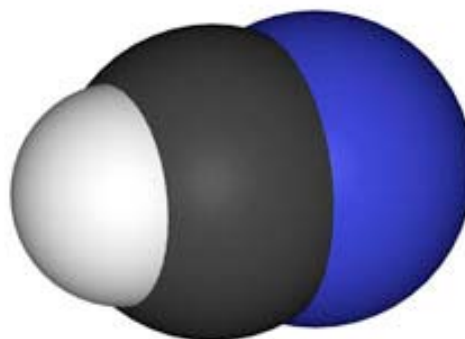
Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0,94

Temperatura crítica: 183,6°C

Punto de inflamación: -18°C

Temperatura de autoignición: 538°C

Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5,6-40,0



JUSTIFICACIÓN

Dada su importancia cosmoquímica y biológica actuales, el ácido cianhídrico se tomó como referencia para proponer un sistema experimental (modelo) cuyo comportamiento se pretendía seguir al ser expuesto a dosis muy grandes de radiación ionizante. La química de radiaciones de las disoluciones de HCN tiene una incidencia directa en los estudios de evolución química. Estudios previos basados en la irradiación de disoluciones líquidas de HCN revelaron que se generan muchos productos orgánicos (Draganič *et al.* 1973, Niketič *et al.* 1983, Negrón-Mendoza *et al.* 1983). Teniendo como referencia estos antecedentes, decidimos estudiar el comportamiento de una disolución monocomponente irradiada en bulto a dos diferentes temperaturas. Con ello se pretendía, por un lado, incrementar el conocimiento de los estudios previos al aumentar la dosis recibida por las disoluciones de HCN y, al mismo tiempo, al irradiar disoluciones congeladas de HCN usar a éstas como símiles de los hielos presentes en los cometas o el ISM. Las temperaturas manejadas (77 y 310 K) fueron elegidas con el fin de aplicar los resultados a diferentes condiciones que prevalecen en diversos ambientes como la Tierra primitiva, los cometas, el medio interestelar, atmósferas planetarias y cualquier ambiente extraterrestre en general. Por esta razón, disoluciones de ácido cianhídrico se congelaron e irradiaron a diferentes dosis. Además de las razones expuestas anteriormente, el sistema a temperatura ambiente (310 K) se utilizó con el objeto de tener una idea clara de las reacciones que tienen lugar.

PROCEDIMIENTO

Preparación de las muestras

Se prepararon disoluciones acuosas frescas de HCN para cada serie de experimentos, (consultar Apéndice para mayores detalles). Una disolución recién preparada de nitrato de plata (AgNO_3 reactivo Aldrich 99.9%), en presencia de KI y en medio básico (NH_4OH) fue usada para determinar, por titulación, la concentración de HCN. La concentración inicial de la disolución de HCN fue de 0,15 M y el pH cercano a 6.

Alícuotas de la disolución (150 mL) se colocaron en ampolletas de vidrio para irradiación. Las muestras fueron saturadas con argón, con el fin de desalojar el oxígeno disuelto y evitar así la interacción de éste con el sistema de estudio. Se utilizaron dos series de muestras, una fue irradiada a temperatura ambiente (310 K) y la otra fue congelada y mantenida a 77 K con nitrógeno líquido.

Análisis

Fase acuosa. Las muestras a 77 K fueron descongeladas a temperatura ambiente. Una alícuota de cada una de las muestras fue analizada por cromatografía de gases para evaluar la tasa de descomposición a bajas temperaturas.

Condiciones cromatográficas para seguir la descomposición. La descomposición se evaluó por cromatografía de gases, se usó un cromatógrafo de gases Varian 2400, con detector de ionizador de flama. Se utilizó una columna de acero con Chromosorb 102 como fase estacionaria y malla 80/100. El programa de temperatura utilizado comenzó a 60°C y se llegó hasta 250°C a una razón de 6°C/min, en esta temperatura se mantuvo la isoterma durante 10 minutos. Los flujos de gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 30 mL/min, hidrógeno 30 mL/min y aire 300 mL/min.

pH. Se midió el pH de las disoluciones inmediatamente después de irradiarlas. Esto con el fin de evaluar la producción de compuestos capaces de cambiar el medio basificándolo.

Cuantificación de aminoácidos libres. Se siguió el procedimiento sugerido por Murariu *et al.* 2003 para analizar mezclas biológicas complejas. Se tomó 1 mL de la disolución a analizar; se colocó en un tubo de cultivo; se agregó 1 mL del reactivo de ninhidrina (0,4 g de ninhidrina, 25 mL de disolución amortiguador pH 5,5, glicerina c.b.p. 100 mL). La mezcla se agitó vigorosamente y se calentó en un baño de agua a 100° durante 30 min. Se enfrió a temperatura ambiente y se agregaron 2 mL de una disolución de etanol al 80%. Se agitó nuevamente y la absorbancia se midió a 516 nm. El método es confiable para determinar aminoácidos en el intervalo de 4-40 mg/mL, del orden de 10^{-5} y 10^{-4} M.

Residuo sólido. La fase acuosa de las disoluciones, de ambas series de experimentos, se evaporó en un rotavapor a temperatura controlada (40°C). El residuo sólido se pesó y para poder estimar la eficiencia en la producción del residuo seco se normalizó el peso por cada 100 mL.

Esterificación La preparación de los ésteres se realizó tanto de las muestras irradiadas como de estándares de los ácidos que se piensa se forman por irradiación.

Estándares. El ácido carboxílico se colocó en un tubo de cultivo, se agregaron 3 mL de metanol mezclado con trifluoruro de boro (comercial). Se calentó a baño maría a una temperatura de entre 80-92°C durante 30 minutos. A continuación, se enfrió al chorro del agua, y se evaporó por corriente de aire el exceso de metanol. Se realizó una doble extracción agregando 5 mL de tolueno y un mililitro de agua cada vez. La parte orgánica se separó y se filtró pasándola por un embudo preparado con fibra de vidrio y sulfato de sodio anhidro. El filtrado se evaporó, nuevamente por corriente de aire. El éster así formado se inyectó en el cromatógrafo de gases.

Muestras irradiadas. Se llevó a cabo una hidrólisis ácida, agregando 10 mL de metanol y 1 mL de HCl a una muestra del residuo seco obtenido (100 mg) y se calentó a baño maría por 30 minutos. Esto se colocó en un tubo de cultivo. Se esterificó como se explicó en el apartado anterior.

Cromatografía. Las muestras una vez irradiadas y esterificadas fueron inyectadas tomando 5 μ L cada vez. El análisis se realizó en el mismo cromatógrafo de gases

Varian 2400, con detector de ionizador de flama. Se utilizó una columna especial para determinación de ésteres. La columna es de acero, con una longitud de 4 pies y $\frac{1}{8}$ de pulgada de diámetro interno y está empacada con Chromosorb. El programa de temperatura arrancó en 60°C y llegó hasta 250°C a una razón de 6°C/min, al llegar a 250°C se mantuvo isoterma durante 10 minutos. Los flujos de gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 30 mL/min, hidrógeno 30 mL/min y aire 300 mL/min.

RESULTADOS

Descomposición

El análisis de la descomposición de las disoluciones irradiadas a 77 K evidencian que estos sistemas son más estables ante la radiación ionizante. En la Fig. 3.1 se muestra la sobrevivencia del ácido cianhídrico congelado en función de la dosis recibida. Inicialmente, la descomposición se incrementa al aumentar la dosis. Sin embargo, parece que se alcanza un máximo y ahí se estabiliza. En este sentido, hay que mencionar, que la descomposición máxima es cercana al 30%, a una dosis de más de 300 kGy. Por otro lado, cuando se compara este porcentaje con el de la descomposición del sistema a temperatura ambiente (ver Capítulo 2) vemos que a una dosis de 16,5 kGy la descomposición es cercana al 75% (sólo sobrevive el 25% del ácido en disolución). Estos resultados nos indican que cuando la irradiación se realiza a temperatura de nitrógeno líquido, la descomposición es mucho menor.

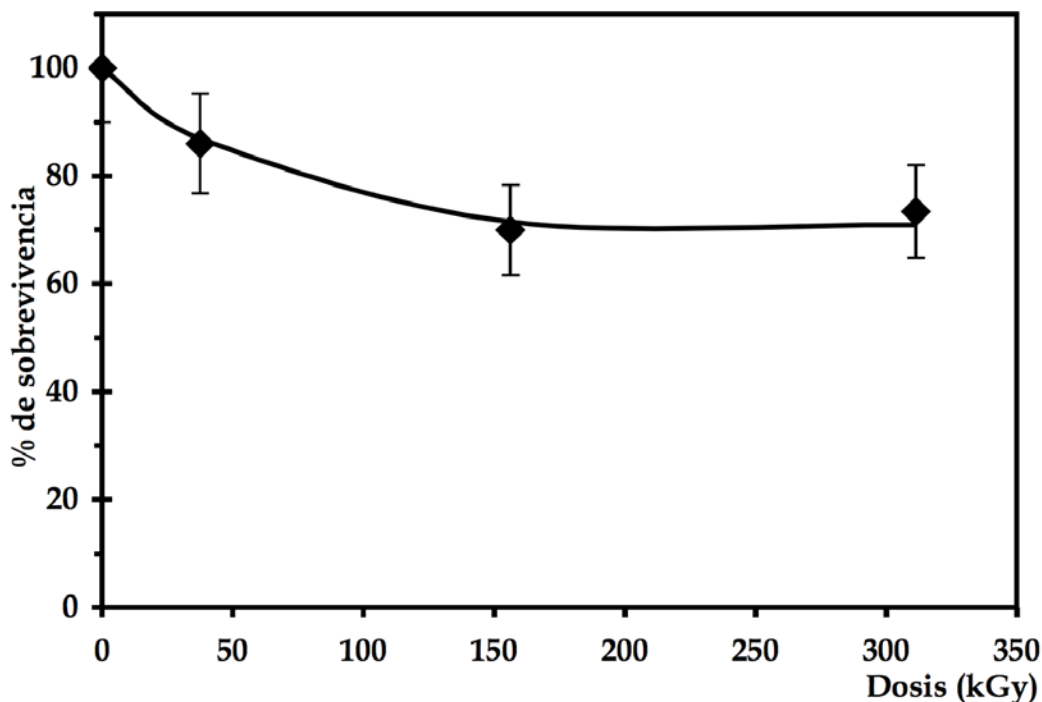


Fig. 3. 1. Descomposición del ácido cianhídrico congelado (77K) en función de la dosis absorbida.

Cambios de pH

El pH cambió de manera notable conforme se aumentaba la dosis de irradiación (Fig. 3.2). Esto sucedió tanto en el sistema congelado y como en el irradiado a temperatura ambiente. En el sistema irradiado a 310 K muestra un claro incremento en el pH conforme se aumenta la dosis. Luego de aproximadamente 400 kGy se estabiliza el valor en 9. Por su parte, en el sistema congelado se muestra un aumento inicial en el valor del pH, pero a continuación el valor cae bruscamente, para a continuación incrementarse nuevamente, si bien nunca se alcanza el valor inicial de $\text{pH} \approx 6$.

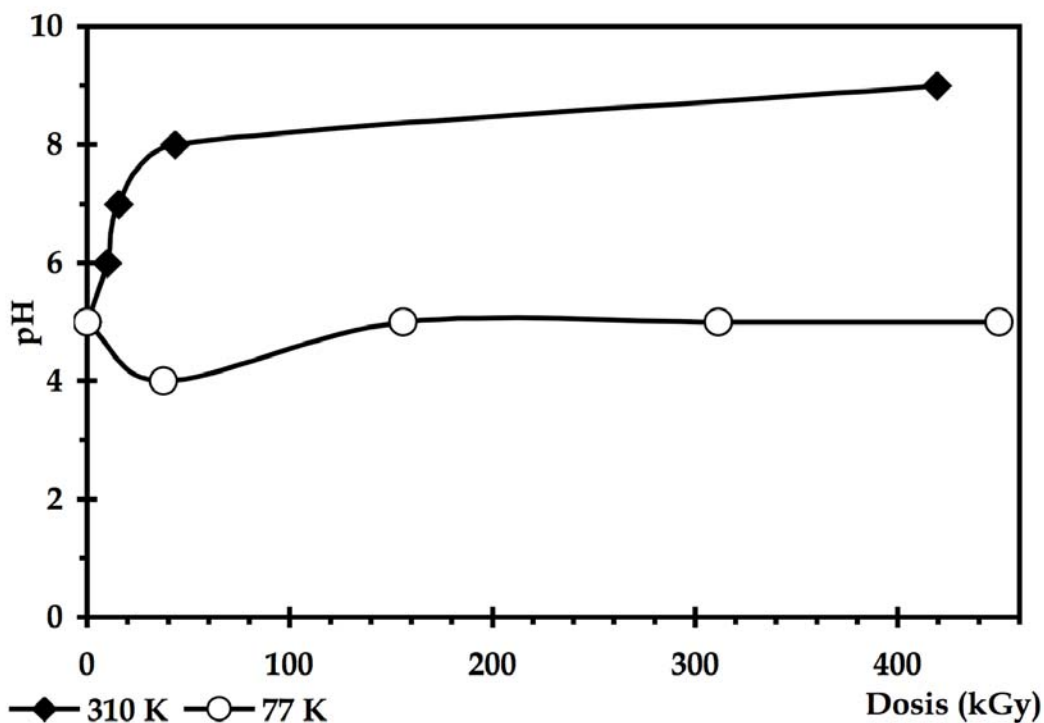


Fig. 3.2. Cambios en el pH en función de la dosis de irradiación. Se muestran los dos sistemas: uno irradiado a temperatura ambiente (310 K, \blacklozenge , el otro irradiado a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K, \circ).

Residuo seco

Producción. La producción del residuo seco en la disolución líquida y dentro del intervalo de dosis, estudiado (30,9 - 844,59 kGy), es dependiente de la dosis de irradiación (Fig. 3.3).

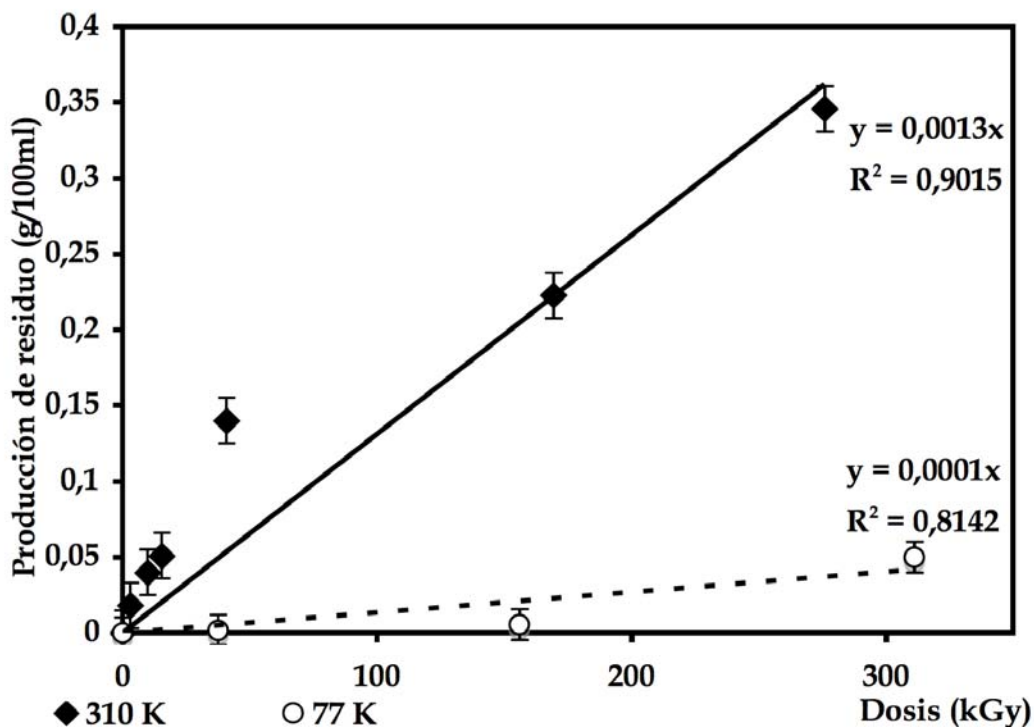


Fig. 3.5. Producción del residuo seco en función de la dosis de irradiación. Se presenta sólo una parte de la serie irradiada a 310 K, para compararla con la irradiada a 77 K. Para información completa ver la Tabla 3.2.

La producción de residuo seco en el sistema a 310 K es dependiente de la dosis de irradiación y sigue un comportamiento lineal, muy parecido al que presenta la disolución a 77 K. No obstante, la cantidad final formada en el sistema sólido es mucho menor comparada con la del sistema líquido. En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de la cantidad de material producido en función de la dosis, las características del residuo y de la disolución. También se especifica el pH de la disolución después de irradiada. Además de la tasa de producción del residuo seco, se evaluó la apariencia del material. En el sistema irradiado a 310 K el residuo es amorfo y de un color muy oscuro. Para el sistema a 77 K el residuo es distinto, se observa una cierta apariencia cristalina y el color es amarillento. En la Fig. 3.4. se muestra una fotografía tomada con microscopía de una muestra del residuo de una disolución irradiada a 310 K.

Tabla 3.2. Resumen de las características y rendimiento del residuo seco obtenido por irradiación de disoluciones de ácido cianhídrico (HCN) a diferentes dosis y temperaturas.

Dosis (kGy)	Peso (g/100 mL)	Color polímero	pH
Sistema a 77 K			
3,746	$1,84 \times 10^{-3}$	amarillo tenue	4
15,607	$5,45 \times 10^{-3}$	amarillo tenue	5
31,126	$4,99 \times 10^{-2}$	amarillo muy tenue	3
Sistema a temperatura ambiente			
0,309	$1,81 \times 10^{-2}$	café oscuro	5
0,927	$3,07 \times 10^{-2}$	café oscuro	6
0,987	$3,99 \times 10^{-2}$	café oscuro	6
1,549	$5,09 \times 10^{-2}$	café oscuro	7
4,071	$1,40 \times 10^{-1}$	caramelo quemado	8
4,641	$1,90 \times 10^{-1}$	café muy oscuro	6
16,944	$2,23 \times 10^{-1}$	café oscuro	9
27,593	$3,46 \times 10^{-1}$	caramelo claro	8
41,92	$5,52 \times 10^{-1}$	café muy oscuro	9
67,22	$8,38 \times 10^{-1}$	caramelo quemado	9
84,459	1,1026	caramelo claro	9

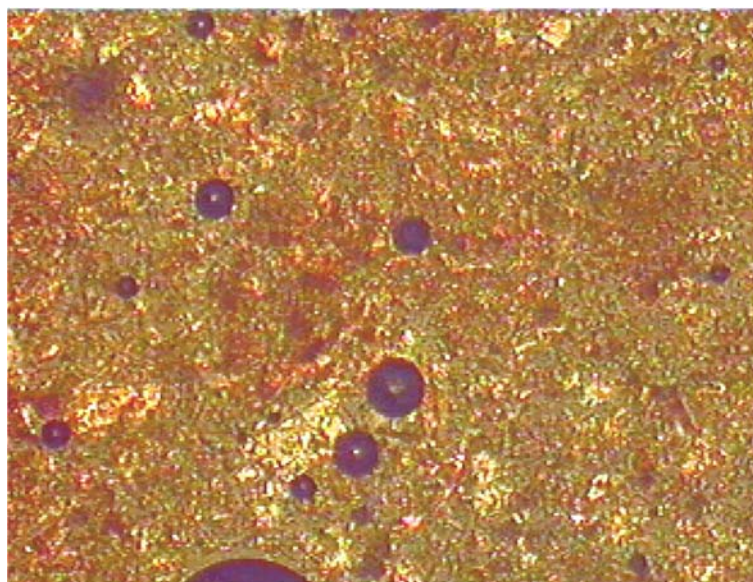


Fig. 3.4. Material polimérico formado por irradiación de HCN a) irradiado en estado líquido a una dosis de 27,59 kGy (100 X).

Análisis por IR. El compuesto que se formó por irradiación de las disoluciones de HCN es muy complejo, por ello, se realizaron pruebas con el fin de conocer su naturaleza. Una de las pruebas consistió en examinarlo por espectroscopía de infrarrojo. De esta manera, el residuo de ambas series de experimentos se analizó en un equipo Paragon 500 FT-IR (Perkin Elmer) para determinar la formación de nuevos compuestos y nuevos enlaces. Se siguió la técnica de pastillaje (ver Apéndice), en la que se colocaron 20 mg del residuo seco y se agregaron 180 mg de KBr (bromuro de potasio anhidro, Aldrich 99,99%). La Figura 3.5 muestra el IR de una muestra irradiada en estado líquido, se muestran las bandas más representativas. El espectro de IR muestra bandas de absorción a 3420 and 3440 cm^{-1} asignadas al hidrógeno de los grupos NH y NH_2 . Otras bandas, a 1680 and 1665 cm^{-1} , provienen de los grupos carbonilo y amida. La elongación del enlace entre el C-N se observa cerca de 2200 cm^{-1} . Estos rasgos indican que el residuo seco está formado en su mayor parte por oligómeros, principalmente poliésteres y poliamidas con fragmentos de urea.

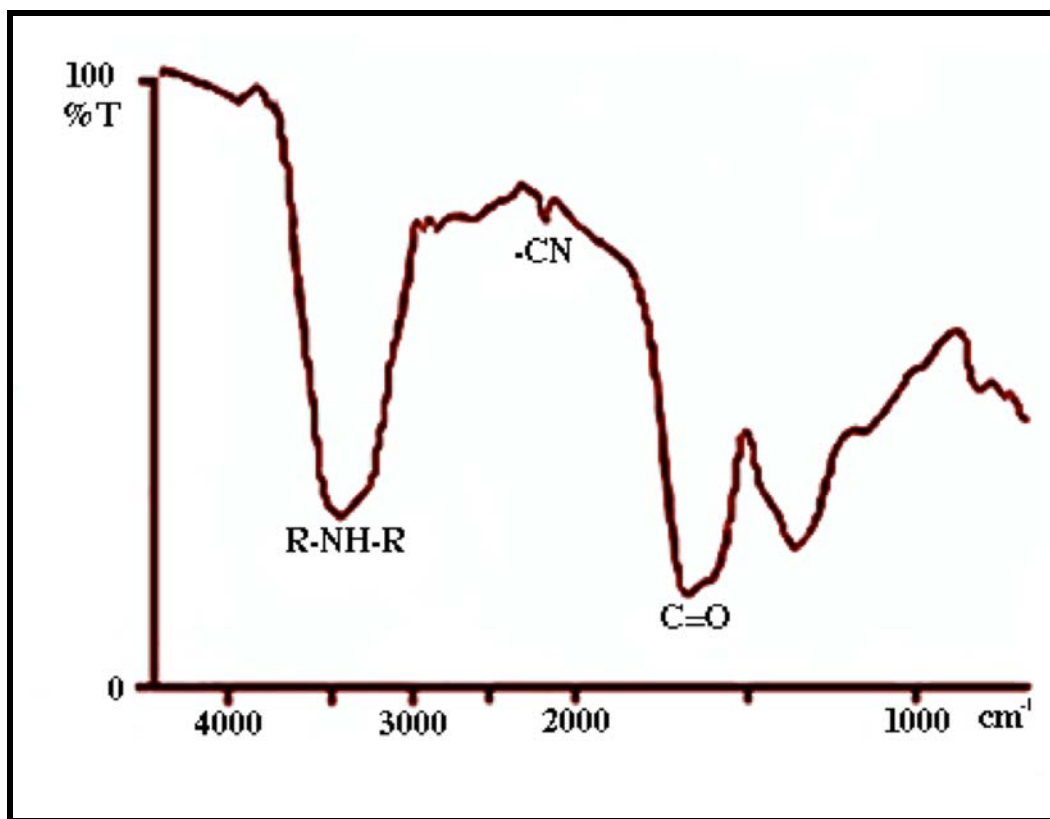


Fig. 3.5. Espectro de IR de una muestra de residuo seco producido por irradiación de disoluciones de HCN a 310 K y una dosis de 670 kGy . La banda de absorción a 3350 cm^{-1} indica la presencia de especies R-NH-R. A 2170 cm^{-1} se nota la banda de estiramiento del enlace C-N a 2170 cm^{-1} y a 1675 cm^{-1} se presenta la banda típica del grupo amida.

Cuantificación de aminoácidos

Cuando se irradian disoluciones de ácido cianhídrico se forman aminoácidos libres en disolución y por hidrólisis ácida se liberan algunos más a partir del material polimérico producido. Para poder realizar la cuantificación se realizó una curva de calibración con alanina (Fig. 3.6).

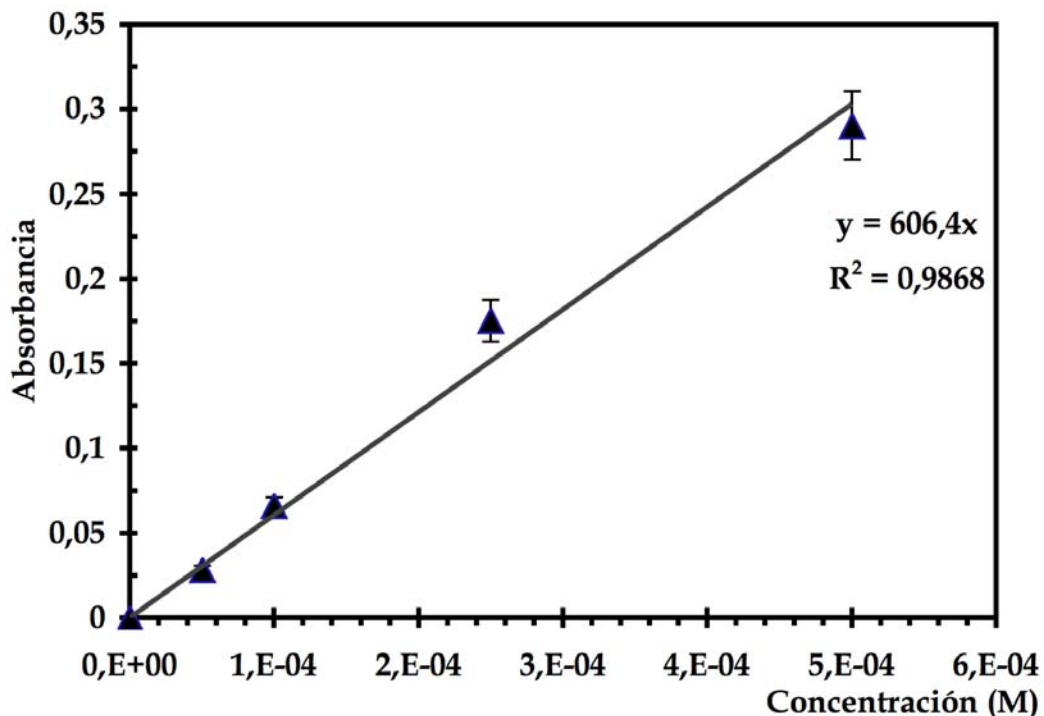


Fig. 3.6. Curva de calibración para determinación de aminoácidos libres. La calibración se hizo con alanina.

En ambos casos, la cantidad de aminoácidos libres producido aumenta con el tiempo de irradiación, aunque la producción en el sistema a temperatura ambiente es mayor que congelado (Fig. 3.7). En cualquiera de los dos casos, la concentración que se produjo es pequeña, para el sistema a temperatura ambiente nunca es mayor a 10^{-3} M y para el de baja temperatura es inferior a 10^{-4} M. Es decir, una vez más se ve que la producción es mayor en el sistema a temperatura ambiente. De igual manera, la tasa de producción es mucho mayor en el sistema a 310 K. Es importante resaltar que los aminoácidos fueron detectados en estado libre.

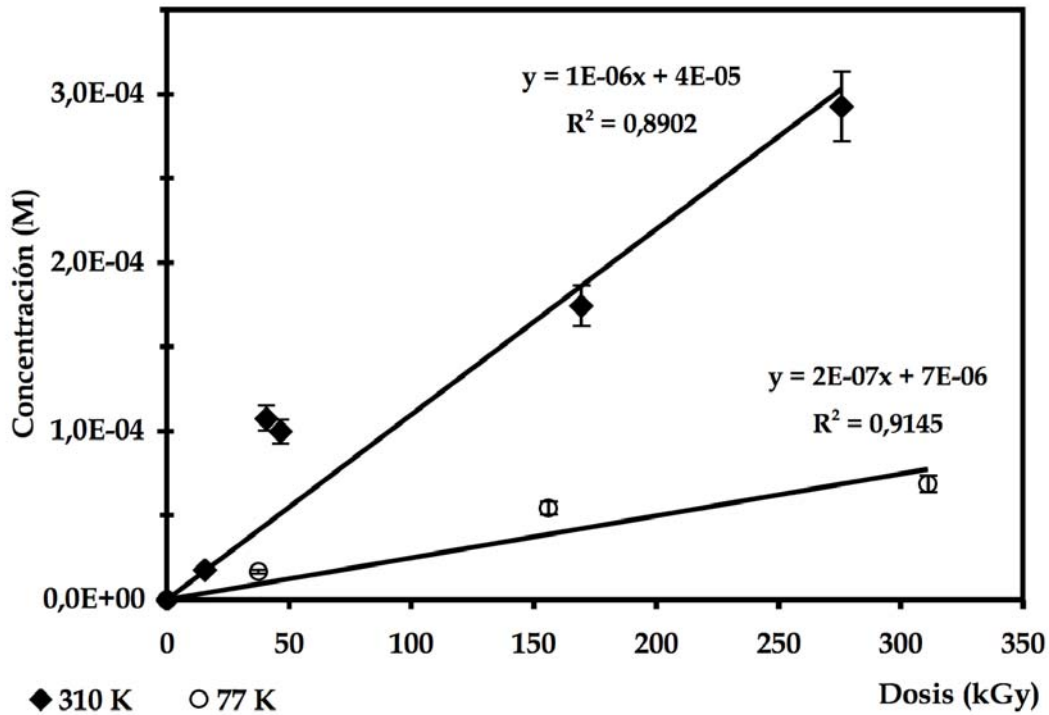


Fig. 3.7. Producción de aminoácidos en función de la dosis de irradiación. Para el caso de las disoluciones irradiadas en estado líquido sólo se presentan los primeros puntos para poder comparar los dos sistemas.

Producción de ácidos carboxílicos

El análisis muestra que la irradiación de ácido cianhídrico genera diferentes ácidos carboxílicos; de hecho, se produce un gran número de estos compuestos. En la Fig. 3.8 se muestra un cromatograma de los ésteres metílicos de dos muestras irradiadas a diferentes tiempos y con diferentes temperaturas.

El análisis del número de ácidos carboxílicos formados (Fig. 3.9) indica que conforme se aumenta la dosis de irradiación se produce un mayor número de compuestos. Este comportamiento, se presenta hasta que se llega a cierta dosis y se alcanza un máximo en el número de compuestos. Después, si se continúa irradiando se produce un decremento en la cantidad de compuestos formados.

Por su parte, el sistema a bajas temperaturas presenta un comportamiento similar. A bajas dosis se incrementa el número de ácidos carboxílicos que después disminuye conforme la dosis aumenta.

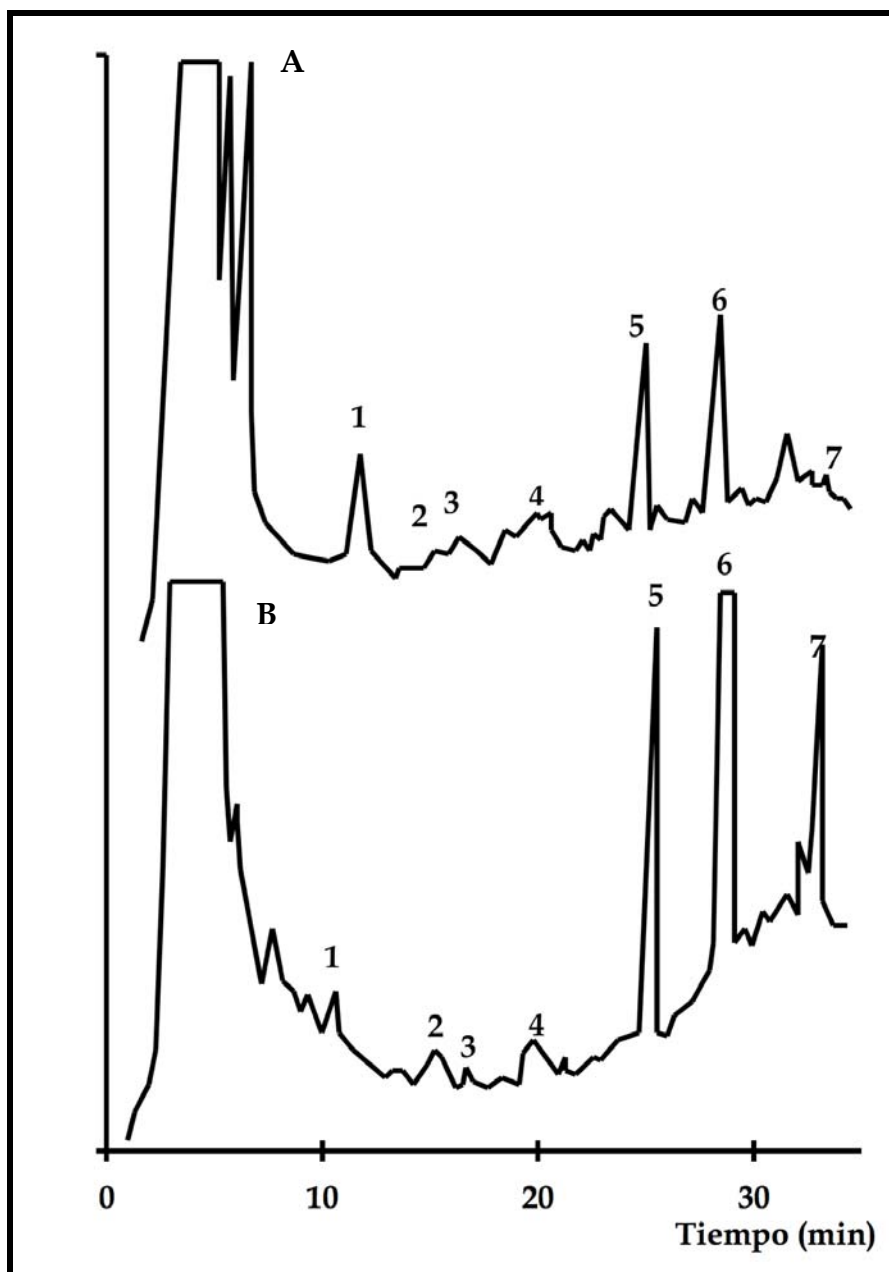


Fig. 3.8. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de los ácidos carboxílicos formados por irradiación de HCN 0,15 M. A) Irradiado a 293 K y con una dosis de 672,2 kGy. B) Irradiada a 77 K y con una dosis de 37,5 kGy. La figura B está amplificada por un factor de 20. Los ácidos carboxílicos identificados corresponden a: 1) oxálico, 2) malónico, 3) succínico, 4) glutárico, 5) carboxisuccínico, 6) tricarbálico y 7) cítrico.

Se identificaron muchos de los ácidos carboxílicos que se formaron. La identificación de los productos se hizo, tanto por comparación de los tiempos de retención con estándares conocidos, como por la técnica de cromatografía de gases-espectrometría de masas. Este análisis se llevó a cabo en un equipo a Hewlett Packard 5840, provisto de una columna capilar HP1, el gas acarreador usado fue

helio. La Fig. 3.10 muestra un espectro de masas de una muestra irradiada a una dosis de 670 kGy, en estado líquido. En la Tabla 3.3 se muestra un resumen de los identificados en función de la dosis de irradiación y de la serie de experimentos realizados.

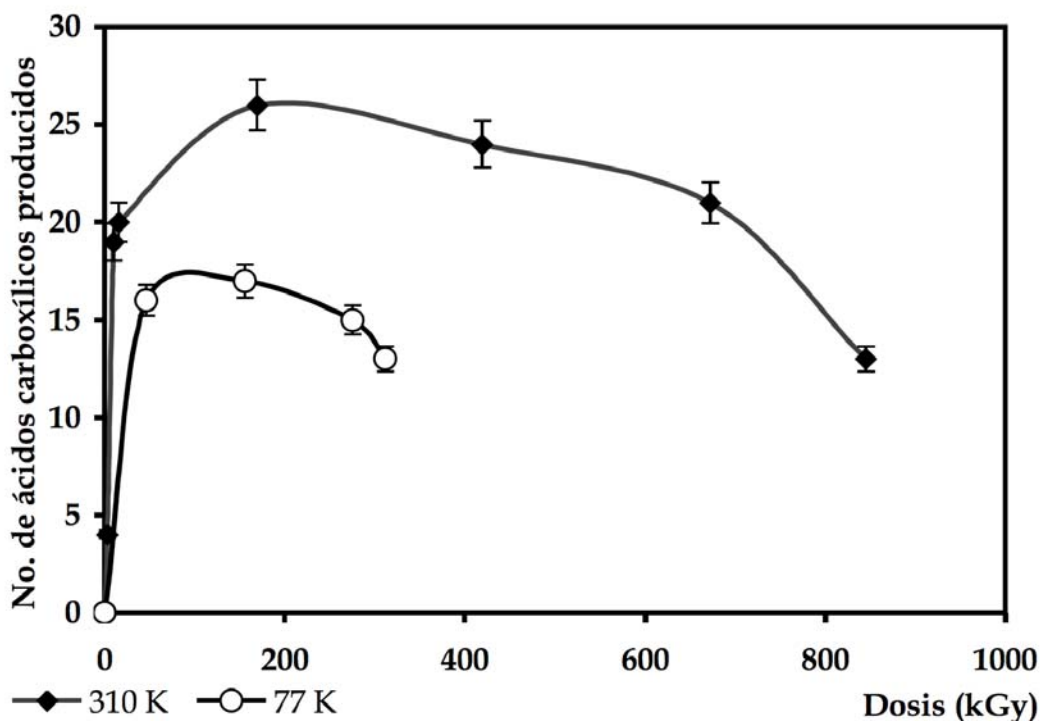


Fig. 3.9. Número de ácidos carboxílicos producidos en función de la dosis para los dos sistemas estudiados.

El análisis cualitativo de los ácidos indica que el ácido cítrico se forma casi siempre cuando se irradia a temperatura ambiente, salvo a bajas dosis (3,08 kGy). Le siguen el ácido malónico, el aconítico y el carboxisuccínico que se forman en 8 de 10 experimentos. En el sistema a bajas temperaturas, el ácido succínico, el carboxisuccínico, el tricarbálico, el isocítrico y el cítrico se forman casi siempre, mientras que el resto de los ácidos identificados se forman a sólo una dosis. El análisis muestra también que los ácidos fumárico y málico no se formaron en ningún experimento a bajas temperaturas, pero si lo hicieron a temperatura ambiente.

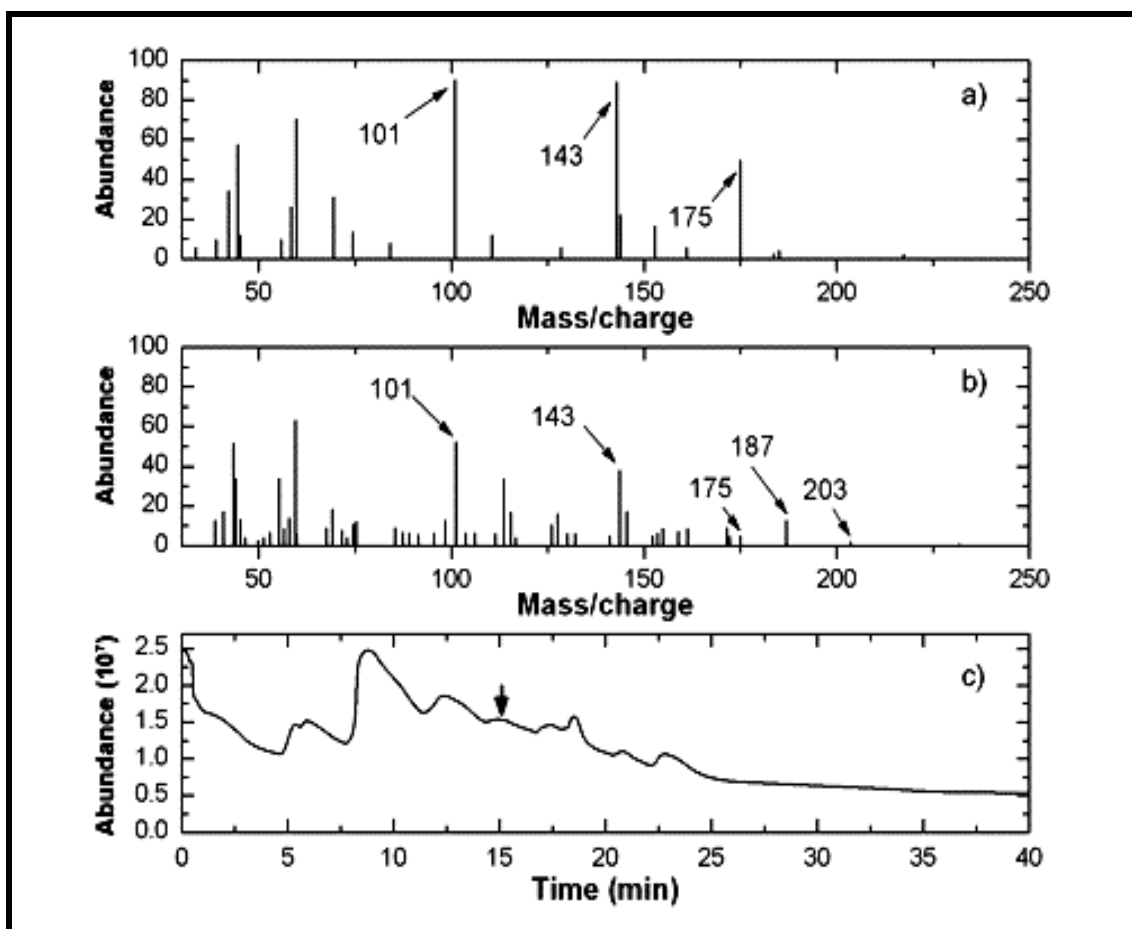


Fig. 3.10. Espectro de masas de los ésteres metílicos de a) ácido cítrico (estándar), b) ácido cítrico formado por la irradiación de una solución de HCN a una dosis de 672,2 kGy, y c) traza del total de iones de la muestra irradiada, obtenida por la técnica de impacto electrónico. La flecha indica el pico del ácido cítrico. Los fragmentos más importantes son: en 203 m/z (por la pérdida de un grupo metoxi 31 m/z), en 175 m/z debido a la pérdida de CO, este fragmento produce el pico base en 143 m/z, por la pérdida de una molécula de metanol. Después, este fragmento pierde una molécula de metanol y da origen al pico 101 m/z. Todas estas características son comunes en el estándar y las muestras irradiadas.

Tabla 3.3. Ácidos carboxílicos identificados en las series de experimentos realizados.

ACIDOS CARBOXÍLICOS												
Dosis (kGy)	OXA	FUM	MAL	SUC	MÁL	MET	GLU	CAR	TRI	ACO	ISO	CIT
310 K												
3,08	-	-	-	*	-	-	-	-	-	-	-	-
9,87	*	*	*	*	*	-	*	*	*	*	-	*
15,4	-	-	*	-	-	-	*	*	*	*	*	*
40,7	*	*	*	-	*	-	-	-	*	*	-	*
46,4	-	-	-	-	*	*	*	*	*	*	*	*
169	-	*	*	-	-	-	-	*	-	*	*	*
275	*	*	*	-	-	*	*	*	*	*	-	*
419,2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
672,2	-	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
845	-	-	*	-	-	-	-	*	-	*	-	*
77 K												
37,4	-	-	*	-	-	-	*	*	*	*	-	*
156	-	-	-	*	-	-	-	*	*	*	*	*
311,2	*	-	-	*	-	*	-	-	-	*	*	-
TÉRMICOS												
0	-	-	*	-	-	-	*	*	*	-	*	-

El símbolo (*) indica la detección del ácido. Leyenda: OXA(oxálico), FUM (fumárico), MAL (malónico), SUC (succínico), MÁL (málico), MET (metilsuccínico), GLU (glutárico), CAR (carboxisuccínico), TRI (tricarballílico), ACO (aconítico), ISO (isocítrico), CIT(cítrico).

Polímeros térmicos. Una muestra de ácido cianhídrico fue dejada en reposo a temperatura ambiente durante 6 meses. Al término de este periodo se le examinó y se observó la formación de un polímero. Se analizó de la misma forma que el polímero formado por radiación, es decir, se realizó una hidrólisis ácida del mismo y se esterificó, con el fin de identificar los ácidos formados (Fig. 3.11). Los ácidos carboxílicos que se detectaron en este experimento fueron: malónico, glutárico, carboxisuccínico, tricarballílico y aconítico, siendo este último el más abundante de todos.

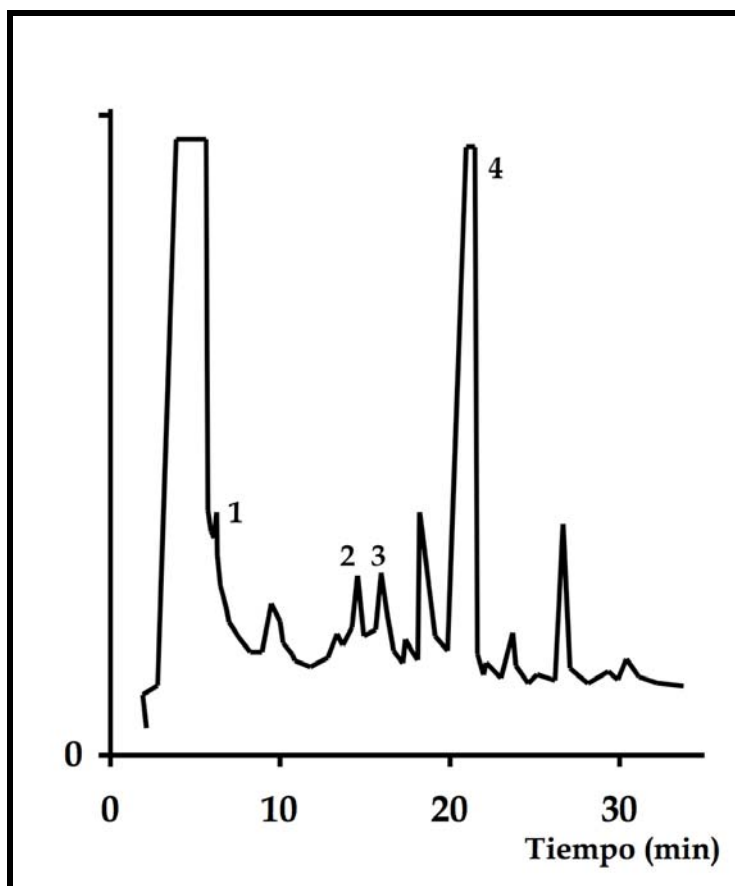


Fig. 3.11. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de los ácidos carboxílicos formados por polimerización térmica de una disolución 0,15 M de HCN. (1) malónico, (2) glutárico, (3) carboxisuccínico, (4) tricarbálico + aconítico.

Determinación de urea

Cuando el HCN se irradia se producen grandes cantidades de compuestos que contienen nitrógeno, uno de los más importantes la urea. Esta fue determinada cuantitativamente en cada una de las series experimentales. La producción de este compuesto fue seguida por técnicas espectrofotométricas. La urea se hizo reaccionar con diacetil monoxima (DAM) en presencia de una disolución de catalizadores ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: tiosemicarbazida: H_3PO_4 y H_2SO_4), formándose un compuesto colorido que se leyó a 526 nm (Negrón-Mendoza *et al.* 1986). Lo primero que se hizo fue una curva de calibración (Fig. 3.12) para, posteriormente determinar la producción de urea en función de la dosis de irradiación.

La cantidad de urea producida es como en el caso de los otros compuestos dependiente de la dosis (Fig 3.13). Del mismo modo, la producción de este compuesto es mayor en el caso de la serie irradiada a 310 K que la producida a 77 K. En el sistema a 77 K la cantidad de urea sigue aumentando con la dosis, de manera lineal. Mientras que, en el caso de la serie a temperatura ambiente se presenta una producción acelerada a bajas dosis. Poco a poco la tasa de producción (pendiente) va disminuyendo.

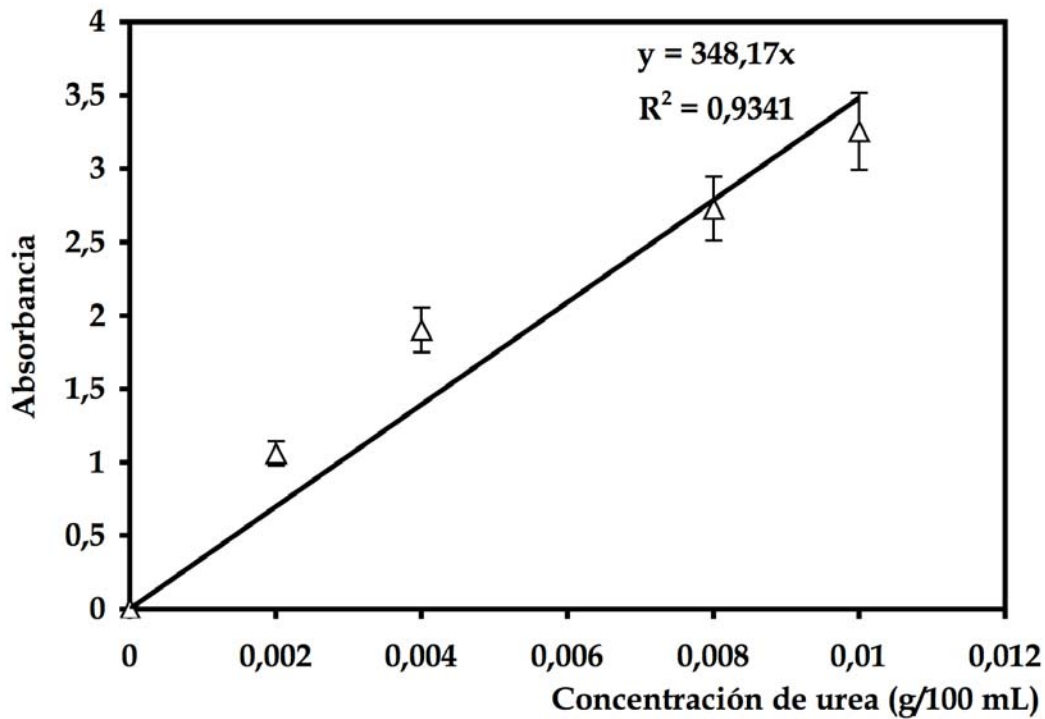


Fig. 3.12. Curva de calibración para determinar la cantidad de urea producida. Determinación espectrofotométrica por el método de DAM.

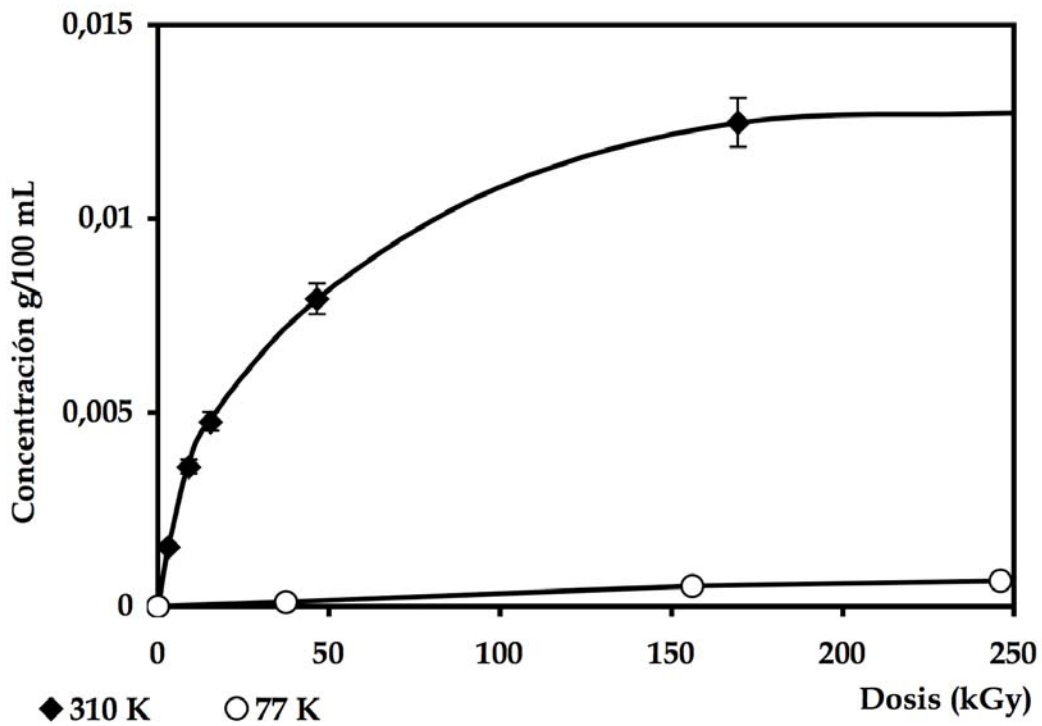


Fig. 3.15. Producción de urea en función de la dosis de irradiación. Para el sistema irradiado a 310 K sólo se muestran los primeros puntos.

Determinación de bases púricas y pirimídicas

Una pequeña porción de la muestra irradiada a temperatura ambiente y con una dosis de 672,2 kGy fue disuelta en 0,5 mL de ácido acético 0,05M. Esta disolución se fraccionó con ayuda de un fraccionador automático (FractoScan), haciendo pasar la muestra por una columna empacada con resina de intercambio catiónico (SP-Sephadex C-25). Se eluyó diferencialmente usando ácido acético 0,05 M, agua e hidróxido de amonio (0,02 M).

Las fracciones se analizaron en un equipo UV-vis y las fracciones que representaban bandas se seleccionaron para ser analizadas por HPLC. En la Fig. 3.14 se muestran las fracciones con sus respectivos valores de absorbancia.

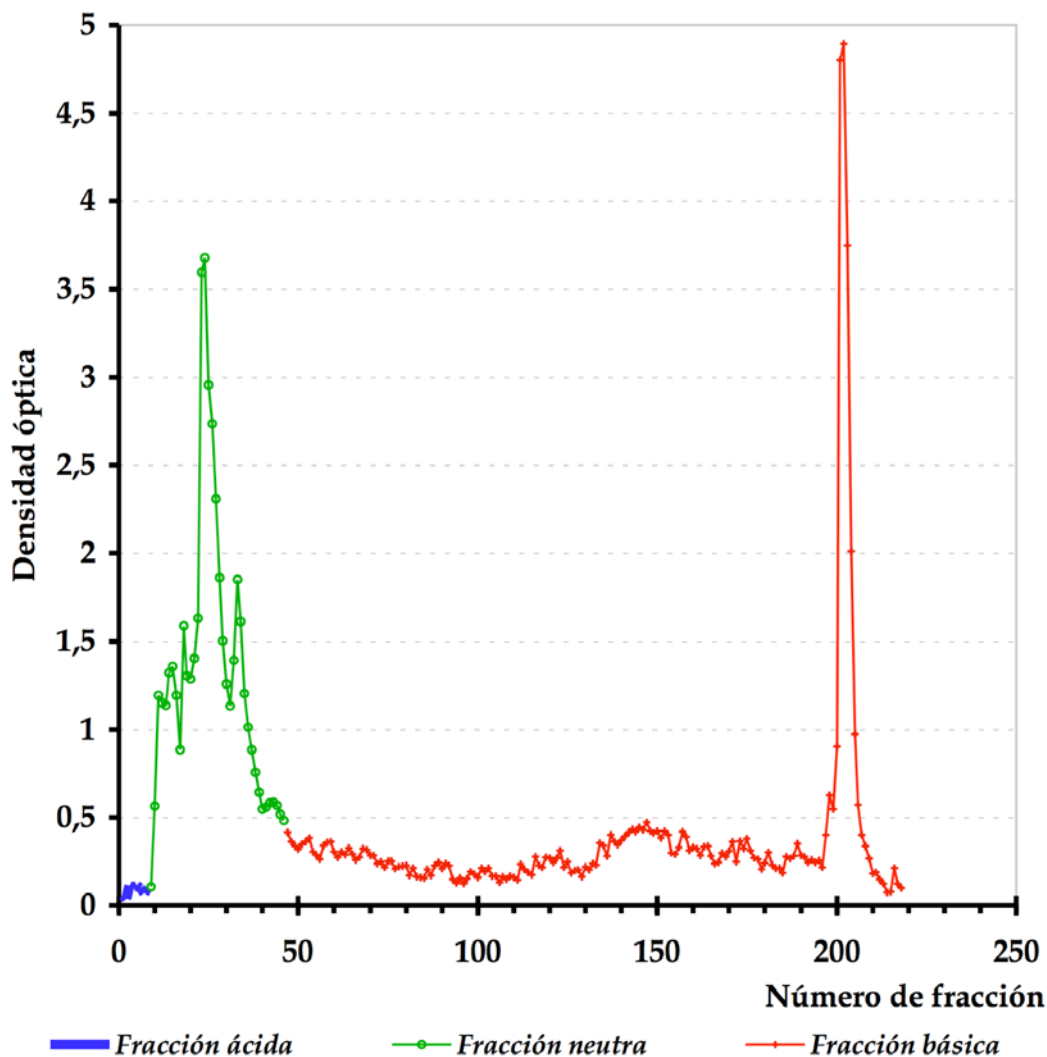


Fig. 3.14. Fracciones analíticas en que se separó el polímero formado por irradiación del HCN a temperatura ambiente, irradiado a una dosis de 672,2 kGy. La Densidad Óptica fue determinada a 260 nm. Las primeras 8 fracciones corresponden a la parte ácida, las siguientes 38 a la parte neutra y el resto a la fracción básica.

Las primeras 8 fracciones corresponden a la elusión por ácido acético, las 38 siguientes a agua y las últimas a la fracción de hidróxido de amonio. Se presentan al menos siete bandas bien definidas, la mayor parte de ellas en la fracción correspondiente al agua y uno sólo al NH_4OH . Cuando se analizaron estas fracciones por HPLC (en la muestra que fue eluida con agua) los tiempos de retención coincidieron con las bases citosina y adenina (Fig. 3.15). Para determinar los tiempos de retención de los estándares y analizar las muestras, se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta presión marca Varian, modelo 8055. La columna usada fue una de la marca Restek Ultra IBD 150 x 4.6 mm, tamaño de partícula de 5 μm , tamaño del poro de 100 Å y de fase reversa. La fase móvil empleada fue una mezcla de 20 mM de acetato de amonio, pH 5.8: metanol (97,5:2,5). El flujo se mantuvo constante en 1.0 mL/min. Se empleó un detector de UV-vis, marca Varian, modelo UV-50 acoplado al cromatógrafo.

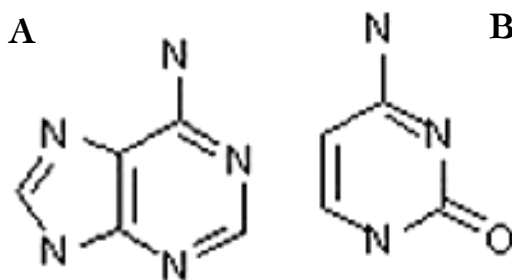


Fig. 3.15. Bases identificadas en el residuo seco: (A) adenina. y (B) citosina.

Determinación de uniones tipo peptídico

Esta determinación se llevó a cabo mediante la reacción de Biuret (Azamar 1982). Dicha reacción se basa en la interacción del ión cobre con las uniones peptídicas en una disolución fuertemente alcalina. Las uniones peptídicas producen un color violeta azulado durante la reacción, éste color se debe a un complejo de coordinación entre el ión cúprico y cuatro átomos de nitrógeno (Cantarow y Schepartz 1962). Se hizo una curva de calibración con albúmina de sangre bovina (Fig. 3.16) para evaluar la respuesta de la reacción en función de la concentración. La curva de calibración obtenida fue buena y se consideró que podía ser usada para evaluar la cantidad de enlaces tipo peptídicos en las muestras.

La producción de estas uniones parece seguir un comportamiento idéntico al de los otros productos analizados (Fig 3.17). Es decir, hay mayor detección de estas uniones en los experimentos realizados a 310 K que aquéllas detectadas a 77 K. Del mismo modo que en los otros experimentos, se nota inicialmente un incremento en

la detección en función de la dosis. No obstante, si se continúa irradiando la detección de enlaces disminuye (310 K) o bien parece mantenerse estable (77 K). Es importante mencionar que durante todo el desarrollo de este argumento se ha hecho referencia a estos enlaces como de tipo peptídico, debido a que no se puede descartar que correspondan a enlaces tipo amida, que también reaccionan dando positivo en la prueba seleccionada.

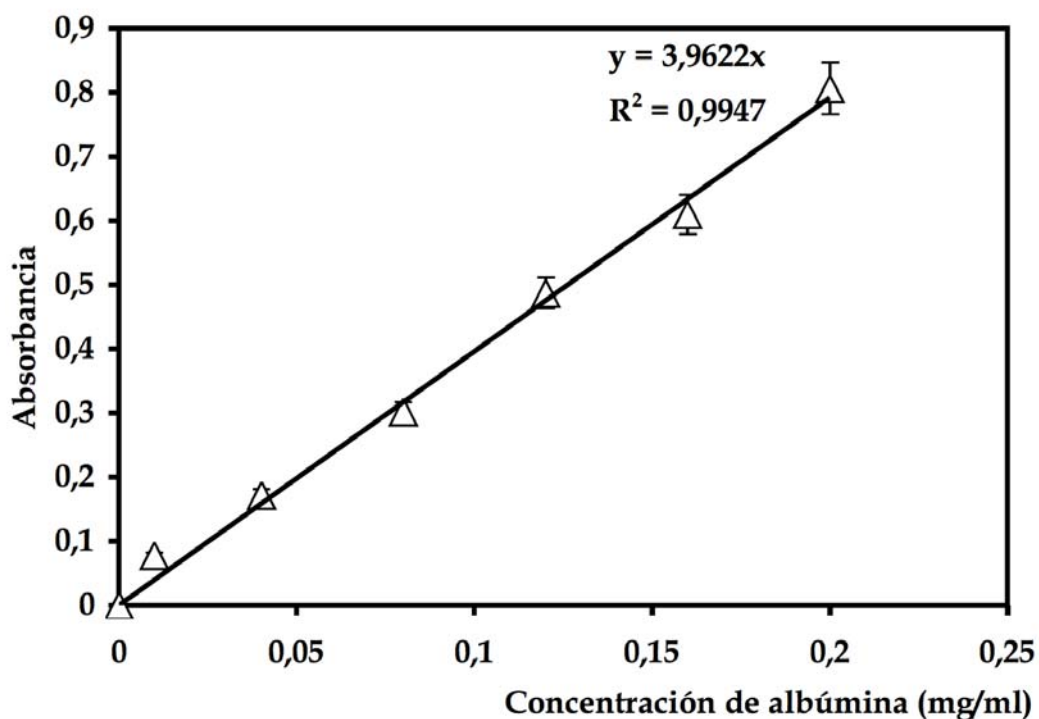


Fig. 3.16. Curva de calibración utilizada para determinar la cantidad de enlaces tipo peptídicos formados.

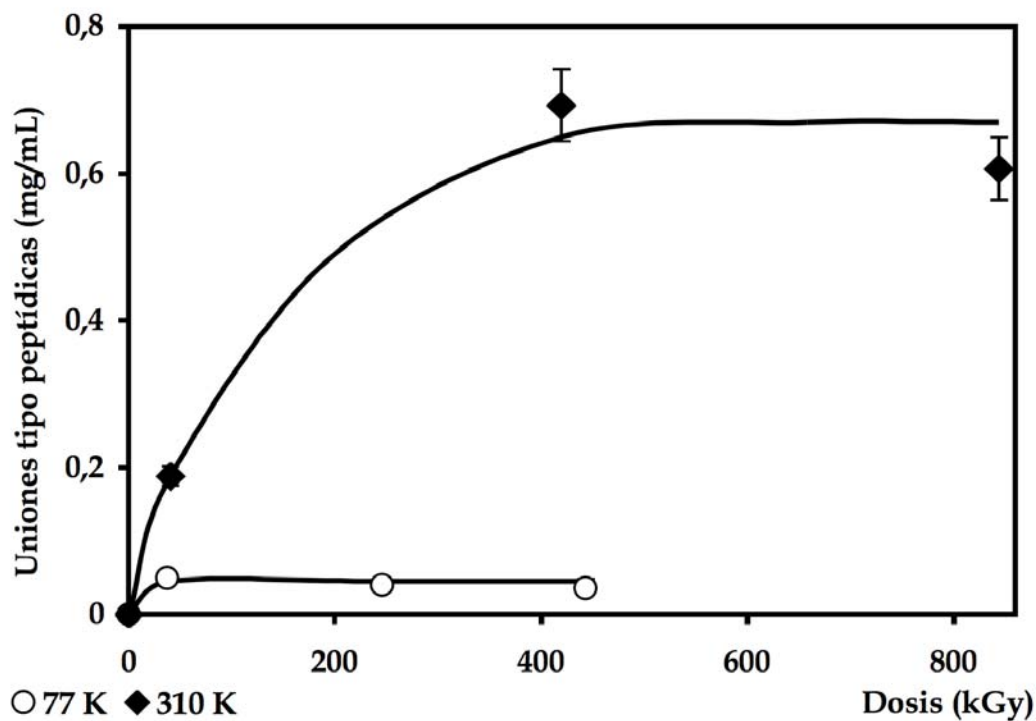


Fig. 5.17. Determinación cuantitativa de uniones tipo peptídico en función de la dosis de irradiación.

DISCUSIÓN

Los cometas se formaron en ambientes muy fríos y por el hecho de contener una cantidad enorme de volátiles se había pensado que las mismas condiciones en que se formaron pudieron haberlos mantenido en un estado prístino (Cottin *et al.* 2001). Sin embargo, ahora se sabe que todos los objetos en el sistema solar han sido modificados por la radiación ionizante en cierta medida (Draganič y Draganič 1988, Hudson y Moore 2001). Esta premisa es el punto de partida de esta investigación, dado que la interacción de la energía con la materia genera importantes cambios en las moléculas. En los siguientes apartados se discutirá la importancia de los resultados obtenidos en el modelo propuesto. Antes se discutirá y justificará el uso de las condiciones en que fueron realizados los experimentos.

Condiciones seleccionadas

Concentración. La concentración de HCN que se manejó (0,15 M) no estuvo tan cerca de las condiciones reales tomando en cuenta que la concentración de HCN en los cometas se estima entre 0,05-0,2% relativo al agua (Irvine 1998). Sin embargo, una de las ventajas de utilizar radiación ionizante es que los efectos producidos son independientes de la concentración en disoluciones diluidas ($\leq 0,2$ M) (O'Donnell y Sangster 1970, Draganič y Draganič 1980, Spinks y Wood 1990). Por otro lado, las técnicas analíticas utilizadas, junto con la naturaleza misma de los productos

esperados, no permitían manejar cantidades pequeñas de materia prima. Esto quiere decir que en algunos casos, por ejemplo, en el de los aminoácidos que se producen con bajos rendimientos, cantidades pequeñas de materia prima (HCN) rendirían menor cantidad de estos productos y, por consiguiente, la detección se dificultaría. Esta condición se vuelve aún más crítica en el modelo estudiado, dado que a partir de sólo un compuesto se producen muchos otros.

Tipo de radiación. Los experimentos se llevaron a cabo usando radiación gamma por dos razones. Primero, los cometas fueron y están siendo expuestos todo el tiempo a radiación tanto externa como interna, pero sólo la radiación ionizante es capaz de causar un daño interno en los núcleos de cometas. Experimentalmente es muy difícil reproducir las condiciones que prevalecen en el ISM. Sin embargo, los rayos gamma emitidos por el cobalto-60 o los electrones (con energía de entre 3 y 10 MeV) tienen una Transferencia Lineal de Energía² de 0,2 keV por micrómetro tienen energías muy parecidas a las de los protones de los rayos cósmicos (con una energía de GeV). Esto significa que la radiación cósmica puede ser emulada empleando alguna de estas fuentes (Draganič y Draganič 1988). Más aún, las especies primarias que se producen son las mismas y los rayos gamma están, en la mayoría de los casos más disponibles para estudios experimentales.

Por otro lado, las teorías modernas de formación del Sistema Solar proponen que una gran cantidad de radionúclidos previamente formados fueron incorporados en las piezas que originaron a los planetas como la Tierra (planetesimales) o los cometas (cometesimales). Por tanto, los radionúclidos embebidos pudieron haber promovido la acumulación de grandes dosis tanto en la Tierra como en los cometas.

Dosis. La dosis que los cometas han recibido durante los $4,6 \times 10^9$ años que han existido debe ser enorme, sin embargo, nuestros experimentos estuvieron limitados a un intervalo de dosis que llegó, en el caso del sistema irradiado a 310 K, hasta los 845 kGy. Existen varias razones para limitar la dosis que las muestras recibieron. Primero, porque en los experimentos de química de radiaciones, la descomposición de un sustrato produce la formación de nuevas moléculas que se acumulan mientras la dosis se incrementa. Llega un punto en el que esta nueva molécula se convierte en el blanco de la radiación y entonces comienza a descomponerse y genera nuevos productos que a su vez se acumularán. La consecuencia es que la radiación ionizante produce un gran número de compuestos. Con esto se muestra que a dosis muy grandes se generan muchos compuestos, lo que complica la naturaleza de la muestra irradiada y su análisis. Cuando la irradiación se lleva a cabo a muy altas dosis es sumamente difícil seguir la formación de los productos. Existen, de hecho reacciones cruzadas en que los productos secundarios, terciarios e, incluso, cuaternarios enmascaran a los primarios. En el modelo propuesto, la complicación de las reacciones se observa por la naturaleza y diversidad de los productos

²LET (Linear Energy Transfer) es la energía depositada por unidad de longitud, se expresa en eV por Å, eV por mm o aJ por nm (1 eV por Å equivale a 1,6 aJ por nm), este valor es diferente para cada tipo de radiación.

formados. Si esto ocurre aún a las bajas dosis usadas (comparadas con las reales) del modelo, los cometas reales deben contener una miscelánea de compuestos complejos en lo que, en este estudio, se denominó “contenido de materia orgánica”. Por tanto, este estudio estuvo ciertamente limitado hasta una dosis superior de 845 kGy para tener una buena representación de altas dosis, sin complicarlo demasiado con la generación de productos. Aún más, diferentes experimentos en los que se ha irradiado HCN (Niketič *et al.* 1983, Draganič *et al.* 1985b, éste inclusive) han confirmado que el sistema es independiente de la tasa de dosis.

Temperatura. El HCN es una molécula clave que se encuentra ampliamente distribuida en distintos ambientes, en ellos prevalecen distintas temperaturas. Las simulaciones presentadas, se restringieron a dos temperaturas distintas, pero ello da una clara idea del comportamiento del sistema en ambas condiciones. Como premisa inicial debe mencionarse que se consideraba que los productos esperados para ambos sistemas eran los mismos, aunque se modificara la temperatura. En otro sentido, también hay que señalar que el experimento a 310 K se realizó porque de manera práctica es mucho menos complicado seguir las rutas, tanto de descomposición del HCN, como de formación de los productos, en disoluciones líquidas que en sólidas.

Si bien es cierto que las temperaturas en el ISM son cercanas a los 10 K (Wood y Chang 1985) otros sitios en el Sistema Solar tienen diferentes temperaturas, algunas de ellas mucho mayores. La atmósfera de Titán, por ejemplo, tiene una temperatura cercana a los 186 K (Flasar *et al.* 2005), mientras que su superficie alcanza los 94 K (Hudson y Moore 2004); en ambos sitios, el HCN o sus derivados son componentes principales. Puede mencionarse también que la temperatura de los cometas no es constante, la superficie de estos cuerpos se modifica conforme se aproximan al Sol. Esto implica que los estudios que se realizaron aquí pueden ser aplicados a diferentes condiciones, desde la Tierra primitiva, pasando por atmósferas de planetas y hasta llegar a los hielos contenidos en los cometas.

Descomposición

Previamente, se había estudiado la irradiación de HCN en estado líquido (Capítulo 2). En dicho capítulo se expuso con detalle el mecanismo de reacción y el ataque de los radicales libres, originados por la radiólisis del agua, y su interacción con las moléculas de soluto. En este apartado se mostrará una breve reflexión y comparación sobre los resultados obtenidos por la irradiación de disoluciones congeladas de HCN.

La interacción de la radiación gamma con disoluciones de cualesquiera moléculas produce, indirectamente en la mayoría de los casos, la descomposición de las moléculas de soluto (Capítulo 2). En el caso del HCN que es una molécula sencilla la descomposición en estado líquido es muy pronunciada, mayor al 70% a una dosis de sólo 16,5 kGy. En cambio, cuando la disolución se irradia a bajas temperaturas, la descomposición es mucho menor (Fig. 3.1). Es notable el hecho de que a una dosis de 311 kGy (un orden de magnitud mayor que en estado líquido) la

descomposición en el sistema a bajas temperaturas sea de apenas 26,6%.

Este hecho se puede explicar porque si bien se forman los mismos radicales, las velocidades de recombinación varían entre uno y otro sistema. En química de radiaciones las reacciones que ocurren están controladas por la difusión. Esto implica que, aunque se formen los mismos radicales, por la naturaleza (estructura interna) del hielo, las velocidades de recombinación son menores en los experimentos a bajas temperaturas. Cuando la irradiación se lleva a cabo a temperatura ambiente, los componentes (iones, radicales) pueden moverse fácilmente e interactuar con sus vecinos. En contraparte, la irradiación a bajas temperaturas produce los mismos radicales y iones, pero con movilidad limitada. Quizá la consecuencia más directa sea que en el segundo caso la recombinación es el paso más factible para las especies formadas; por lo que la descomposición del HCN en este caso es menor que si se le irradia en estado líquido.

Producción de materia orgánica por irradiación de HCN

Cuando se irradian disoluciones de ácido cianhídrico se genera una enorme cantidad de materia orgánica sin importar si la irradiación se realizó en estado líquido o congelado. En este apartado se discute de manera particular la producción neta de materia orgánica y las diferencias encontradas entre un sistema y otro.

En primer lugar, hay que resaltar que el rendimiento del residuo es alto si se le compara con la concentración inicial de HCN; esto es particularmente cierto en el caso de la irradiación de la disolución a temperatura ambiente. Es decir, partiendo de una concentración de 0,15 M (equivalente a 0,42 g por 100 mL) se logró obtener en algunos casos el doble, e incluso el triple de la masa inicial. Este hecho fue descrito por Draganič *et al.* (1985a) quienes explican que existe una participación activa del agua, al incorporarse estas moléculas o sus radicales a la de HCN por reacciones de adición (ver reacciones en el Capítulo 2).

La coloración de las muestras está relacionada directamente con la producción de materia orgánica y definitivamente ésta a su vez está correlacionada con la dosis de irradiación. Este comportamiento se presentó tanto en las muestras irradiadas a temperatura ambiente como en aquéllas estudiadas a 77 K. Sin embargo, la producción de materia orgánica fue mayor en los experimentos a 310 K que a 77 K y en ellos los colores de las muestras también fueron más intensos.

La producción neta de materia orgánica fue muy diferente entre una y otra serie de experimentos. Como ya se explicó en el apartado anterior (descomposición), aunque se formen los mismos radicales en ambos sistemas, la capacidad de recombinación es distinta entre uno y otro. En el capítulo anterior se presentaron las reacciones que ocurren en estos sistemas y se explicó que las mismas están controladas por la difusión. Es muy importante mencionar que la estructura interna del hielo limita las tasas de difusión en los experimentos congelados. Cuando la irradiación se lleva a cabo a temperatura ambiente, sus componentes (radicales, iones) pueden fácilmente desplazarse e interactuar con otras moléculas. En contraste, cuando la irradiación es a bajas temperaturas, se producen iones y radicales con movilidad restringida; en consecuencia, la recombinación de los radicales primarios es más probable que la interacción con

otras especies. Como resultado, dosis similares de radiación originan diferentes cantidades de materia orgánica en ambos sistemas.

Una posibilidad que no puede dejarse de lado es el hecho de que la formación de materia orgánica en el sistema congelado ocurra cuando la temperatura se incrementa, cuando se descongela. Los cometas, como se explicó, pueden también sufrir cambios de temperatura, durante su perihelio, si bien difícilmente llegarían al descongelarse.

De la misma manera que se explica la menor descomposición del HCN en el sistema irradiado a 77 K, se puede explicar lo que sucede con la producción de materia orgánica. Es decir, las limitaciones impuestas por la movilidad y capacidad de recombinación son factores clave para que, al producirse una mayor recombinación y regeneración del ácido cianhídrico, la producción de materia orgánica sea menor.

Cambios de pH

Entre las variaciones más significativas se encuentran los cambios de pH en la disolución. Este cambio se relaciona por un lado con la descomposición del HCN y, por otro, con la acumulación de aminas o amidas, por ejemplo, urea, amoníaco, glicinamida, etc. (Niketič *et al.* 1983). En los experimentos estudiados, el cambio en el pH es más obvio en el caso de la disolución irradiada a 310 K, esto se puede deber a la mayor acumulación de compuestos de naturaleza básica en las disoluciones. La producción de urea es diferente entre una serie de experimentos y otro, siendo varias veces mayor en el sistema líquido. Por ejemplo, para una dosis de 169,4 kGy se obtuvo una producción de 12,485 mg/100 mL para 310 K y para el otro caso es del sistema a 77 K sólo 0,508 mg/100 mL. Cuando se las compara se observa que en el primer caso la producción es 24 veces mayor que en el segundo.

Tipos de compuestos identificados

En este apartado no sólo se hace un recuento de los compuestos que han sido identificados en el modelo estudiado. A la vez, se hace una reflexión sobre el papel bioquímico de los mismos.

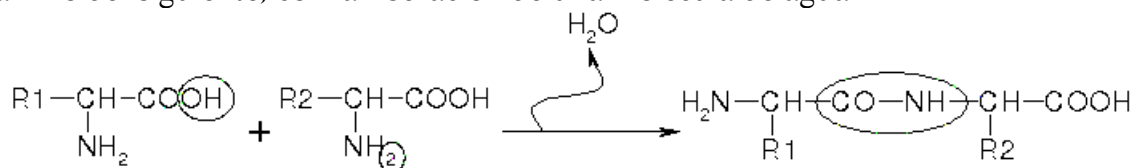
Lo primero que hay que resaltar es que nuestros resultados apoyan la tesis de que el ácido cianhídrico es una molécula clave en la síntesis de compuestos bioquímicamente relevantes para los organismos actuales. Oro sugirió, en 1981, que a partir de este sencillo compuesto se pueden formar una gran cantidad de compuestos con actividad biológica importante, y nuestros resultados lo confirman.

En este caso, la materia orgánica se produce por la irradiación, con rayos gamma, de disoluciones acuosas de ácido cianhídrico. Los análisis llevados a cabo revelan que el material orgánico que se produce es muy complejo. Entre los compuestos identificados se incluyen: aminoácidos, ácidos carboxílicos, aminas, bases nitrogenadas y material oligomérico. No existe duda de que se formaron otros compuestos adicionales a los detectados, ya sea por la información proporcionada por los cromatogramas (que muestran la presencia de múltiples picos no identificados), o bien por la información previa de irradiación de disoluciones de HCN (Niketič *et al.* 1983).

Es notable el hecho de que los mismos grupos de compuestos se formaron en ambos experimentos, sin importar la temperatura de irradiación. También hay que subrayar que la producción, no sólo en cantidad sino también en cuanto al número de compuestos formados es diferente entre ambas series. Si bien en los hielos la movilidad está restringida y la posibilidades de recombinación de los radicales formados son bajas, estudios previos de irradiación de compuestos con el grupo nitrilo (acetonitrilo y propionitrilo) han mostrado que se producen radicales muy estables (Draganič *et al.* 1985c) en estas condiciones. Esto podría sugerir que los radicales se pueden encontrar en el seno de la reacción, propiciando que reaccionen y se formen nuevos compuestos. Sería necesario contar con constantes de difusión y constantes de velocidad para muestras en estado sólido, pero no existen valores para este tipo de sistemas, salvo para el caso del agua pura.

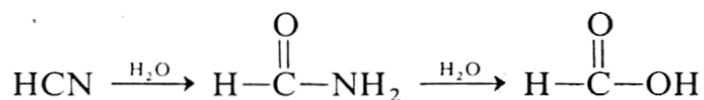
Aminoácidos

En los experimentos llevados a cabo, la prueba la identificación de aminoácidos dio positiva, del mismo modo lo hizo la prueba para la detección de enlaces peptídicos. Esto último debe ser tomado con cautela dado que, como ya se mencionó, existe la posibilidad de errores por falsos positivos. Sin embargo, lo que sí es evidente es que por esta vía se forman enlaces entre aminoácidos muy parecidos a los de naturaleza peptídica. Estos enlaces se forman entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el amino del siguiente, con la liberación de una molécula de agua.

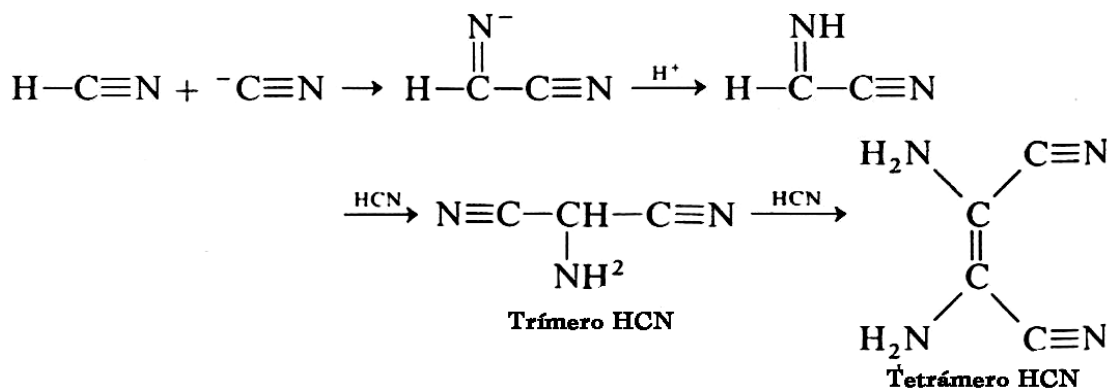


Los aminoácidos se pueden formar de manera abiótica básicamente por dos vías: la síntesis de Strecker y la síntesis a partir de HCN, ambas han sido previamente estudiadas y descritas (Miller y Orgel 1974, Oró y Kamat 1961). La formación de aminoácidos en este trabajo podría darse fundamentalmente a partir de HCN. Sin embargo, la síntesis de aminoácidos por la vía de Strecker, que involucra la adición de amoniaco a un aldehído para originar una imina, no puede ser descartada ya que se forma la materia prima para que ocurra la reacción al irradiar HCN (Negrón Mendoza *et al.* 1983). Se presenta con mayor detalle la ruta vía HCN, como referencia para explicar la formación del aminoácido que se cree se está formando, la glicina.

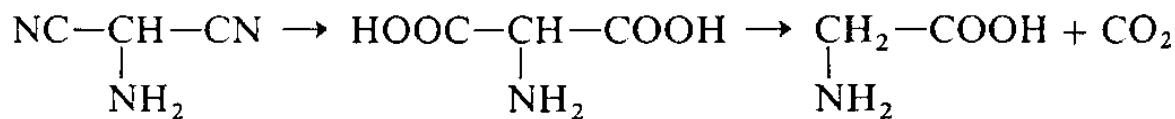
Síntesis de aminoácidos por la ruta del HCN. Se sabe que el ácido cianhídrico en disoluciones diluidas se hidroliza para originar formamida y ácido fórmico.



Sin embargo, disoluciones más concentradas y con pH cercano a 9 siguen una complicada serie de reacciones que llevan a la polimerización. En esta serie, el paso limitante lo constituye el ataque del ión cianuro CN^- sobre el HCN. Entonces se forma un dímero, que puede reaccionar con él mismo para formar el tetrámero.



Por hidrólisis, el dímero y el tetrámero originan glicina; sin embargo, en disoluciones concentradas, el tetrámero es el intermediario más importante.



Es importante señalar, que estas reacciones son espontáneas y que es a través de ellas que se forma el polímero que se denominó térmico en este trabajo. Como Miller y Orgel (1974) señalan, la reacción para originar este polímero es tan complicada que a pesar de que muchos esfuerzos se han dedicado a elucidar el mecanismo, poco se conoce aún de él.

Ácidos carboxílicos

Como se explicó en el capítulo precedente, el principal punto de interacción de la radiación ionizante con las moléculas de HCN es el triple enlace carbono-nitrógeno del grupo ciano. Con estas interacciones se forman una serie de intermediarios muy reactivos. A continuación, las especies creadas por otras reacciones dan lugar a otros compuestos. Draganič *et al.* (1985) han sugerido que, luego de muchas reacciones, se forman polímeros (de naturaleza compleja y aún desconocida), los cuales después de una hidrólisis originan ácidos carboxílicos.



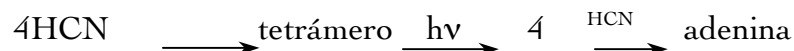
Al realizar la hidrólisis ácida se libera una gran cantidad de ácidos carboxílicos, entre los que se encuentran: oxálico, malónico, carboxisuccínico, tricarbálico, 1,2,3,4-butanetetracarboxílico, succínico, entre otros. Como ya se explicó, se formaron muchos otros compuestos de este grupo pero sólo algunos pudieron ser identificados.

Bases nitrogenadas

La síntesis abiótica de bases púricas y pirimídicas en la Tierra primitiva ha sido demostrada por varios trabajos, incluido éste, ejemplos de estas síntesis son: la obtención de adenina a partir de cianuro de hidrógeno (ver Fig. 3.18) y la síntesis de uracilo a partir de una mezcla de metano y nitrógeno (Oró y Karat 1961). En nuestros experimentos se formaron ambos tipos de bases: una púrica (adenina) y una pirimídica (citosina).

Adenina. Para Miller y Orgel (1974) sin duda la molécula más representativa dentro del grupo de las purinas es la adenina. Ésta no sólo forma parte del material genético, si no que contribuye de manera importante al almacenamiento de energía en las células en forma de ATP. Los pioneros estudios de Oró llevaron a tener una buena comprensión de la formación de adenina a partir de HCN (Oró y Kamat 1961). Como se explicó ya el HCN se puede polimerizar fácilmente. El tetrámero juega un papel fundamental en la formación de las bases púricas, pues en condiciones básicas el cianuro de hidrógeno amoniacoal puede reaccionar con la formamidina que se formó *in situ* para dar lugar al 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo o la correspondiente amidina. Cualesquiera de estos compuestos reacciona favorablemente con el ácido cianhídrico o la formamidina para originar adenina.

El mecanismo propuesto por Oró tiene el problema de que el medio de reacción debe ser muy básico y la concentración de muy alta (1-15 M de cianuro de amonio, calentado a 70° por varios días). El paso crítico en el que tal pH es requerido es la formación de la formamidina a partir del tetrámero. Este paso puede ser promovido por una reacción fotoquímica.



Citosina. La síntesis de este grupo de bases nitrogenadas no ha sido tan ampliamente investigada como en el caso de las purinas. Sin embargo, se reconoce que uno de los pasos clave es la formación del cianoacetileno (dímero del ácido cianhídrico). Este compuesto reacciona directamente con el cianato para originar la pirimidina (Miller y Orgel 1974).

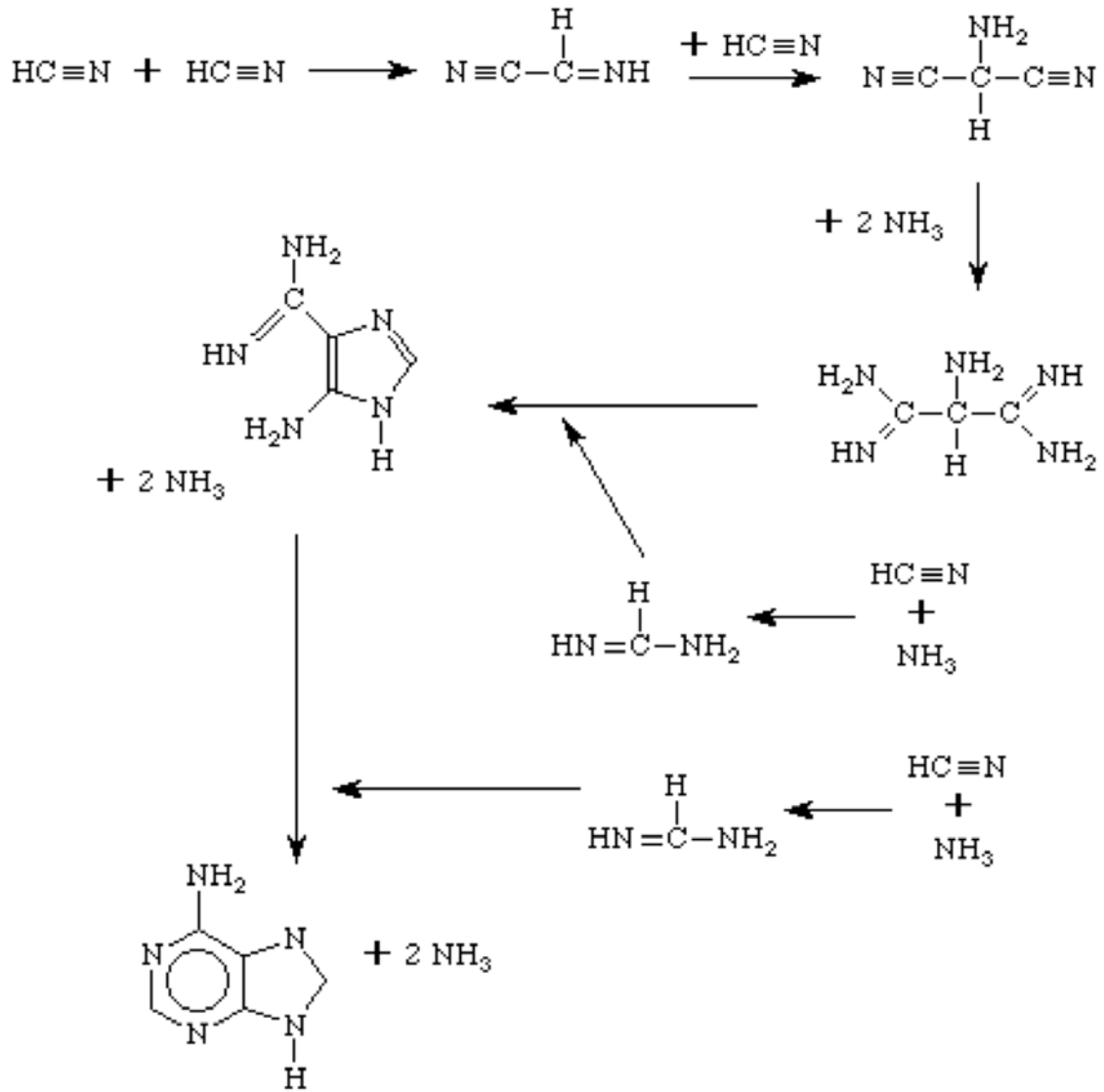


Fig. 3.18. Formación de adenina a partir de cianuro de hidrógeno.

Importancia de los compuestos identificados

Son cuatro los grupos de compuestos orgánicos más importantes para los sistemas biológicos: carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos y proteínas (Avers 1991), muchos de ellos se presentan en forma de polímeros. En la simulación realizada se formaron algunas de las unidades básicas, los monómeros, tales como los aminoácidos o bases nitrogenadas. A continuación se presenta un breve resumen del papel que dichas unidades juegan en los organismos.

Aminoácidos. En las células, todos los procesos están perfectamente controlados y coordinados. En ellas, las proteínas juegan papeles directrices que van desde la regulación (como enzimas) hasta la estructura. Cada proteína está constituida por una o más cadenas polipeptídicas, que a su vez están formadas por aminoácidos. En los organismos sólo son veinte los diferentes aminoácidos que integran estas cadenas; en algunos casos excepcionales se pueden presentar otros, por ejemplo la hidroxiprolina en el colágeno. La identidad de las proteínas se determina por la secuencia de aminoácidos de sus cadenas polipeptídicas (Zubay 1993). De esta manera todos los procesos celulares involucran de manera directa o indirecta (papel estructural y funcional) la participación de las proteínas; de aquí la importancia de la formación, si bien a bajas concentraciones, de este tipo de compuestos en el sistema de estudio. Lo que es fundamental es comprender la naturaleza cierta tanto de los aminoácidos que se están formando como de los enlaces que mantienen unidos a los oligómeros; así como la determinación de la cantidad de aminoácidos unidos en las cadenas.

Ácidos carboxílicos. Este grupo de compuestos posee un papel primordial en el metabolismo de los organismos actuales. Si bien, no se pretende hacer un recuento detallado de las reacciones que forman parte del ciclo de Krebs se harán comentarios breves en cuanto a la importancia de este ciclo y del papel de los ácidos carboxílicos en el mismo. Durante la glicólisis que ocurre en el citosol, la glucosa es oxidada a piruvato, en presencia de oxígeno esta molécula entra a la mitocondria, entonces es transformada a acetil-CoA; es a partir de esta forma que la molécula puede ser completamente oxidada a CO₂ por las reacciones del ciclo de los ácidos tricarboxílicos. Aunque la formación de la acetil-CoA no forma parte del ciclo de Krebs es un paso fundamental para proporcionar acetato que se incorpora al oxalacetato y formar el citrato (con seis carbonos). El citrato, seguido de múltiples transformaciones en que participan diversos intermediarios, es oxidado a succinato (con cuatro carbonos), dos de los seis carbonos del citrato son liberados como CO₂. El succinato es posteriormente oxidado a oxalacetato y el ciclo se cierra cuando dicha molécula se regenera y queda lista para recibir nuevamente al acetato (Avers 1991). Este ciclo es vital para los organismos aerobios, pues constituye la vía común de oxidación que utilizan sus células para transformar los combustibles, tales como las grasas, proteínas o carbohidratos. Una descripción más detallada del ciclo se encuentra en cualquier texto de bioquímica. Lo que debe notarse es que varios de los integrantes del ciclo se formaron por irradiación de ácido cianhídrico (ácidos fumárico, málico, succínico, aconítico, isocítrico y cítrico).

Bases nitrogenadas. Las bases nitrogenadas se encuentran ampliamente difundidas en la naturaleza formando parte de los ácidos nucleicos, o de moléculas energéticas como el ATP, GTP, etc. La mayor parte del conocimiento sobre estas bases está relacionado con la química del ADN (Hütermann *et al.* 1977). El código genético de las especies de todos los organismos contiene a estas moléculas y la forma de intercambio o almacenamiento de energía en las células siempre las incluye.

Implicaciones para los estudios astrobiológicos

El HCN es una molécula ubicua formada por tres de los elementos más abundantes en el Universo. A partir de este y otros trabajos se ha comprobado su amplia plasticidad para formar compuestos más complejos.

El HCN se forma continuamente en el Universo; de hecho, Oró y Lazcano (1981) han señalado que el radical CN^- se forma fácilmente en la atmósfera de las estrellas, además su estabilidad térmica es una de las más grandes conocidas (Oró *et al.* 1990). Puede formarse también por fotólisis de hexametilentetra-amina (Cottin *et al.* 2002) y por reacciones en la atmósfera cometaria, en estos cuerpos es seguramente más que un constituyente del núcleo (Matthews *et al.* 2002).

Las firmas espectrales del HCN han sido detectadas en el Universo en nubes, el medio interestelar, cometas y atmósferas planetarias. Su amplia distribución y versatilidad lo ha hecho un candidato perfecto para erigirse como una de las piezas clave en el rompecabezas de la síntesis orgánica en el espacio, la Tierra primitiva y otros ambientes en que se encuentra.

Los resultados encontrados nos muestran que los mismos compuestos que se encuentran para las disoluciones procesadas a temperatura ambiente se esperan en el caso de la irradiación de hielos. Esto nos habla de la capacidad del HCN para formar compuestos más complejos a pesar de la temperatura en que se encuentre.

Ventajas y desventajas del modelo usado

En primer lugar, la irradiación de disoluciones que contienen sólo un componente representan simplificaciones (altamente reduccionistas) de la realidad. En este caso, tratando de entender cuerpos tan complicados como los cometas es un primer paso para, a partir de él comenzar a realizar experimentos en los que cada vez más la complejidad se incrementa. Con este experimento se pudieron clarificar dos puntos principales: por un lado la descomposición y por el otro, la formación de compuestos más complicados. Aunque en esta tesis no se han hecho estudios precisos para determinar los mecanismos de reacción, previamente varios autores han realizado estudios de radiólisis de nitrilos en disolución acuosa (Draganič y Draganič 1980, Draganič *et al.* 1980, Jovanovič *et al.* 1982, Niketič *et al.* 1983, Draganič *et al.* 1985b, Draganič *et al.* 1985c), por lo que las rutas de ataque de las moléculas de agua y descomposición de la molécula de HCN son ya conocidos.

Otro factor importante es el hecho de que los análisis se hayan realizado a temperatura ambiente. Este factor es definitivamente más significativo en el sistema a bajas temperaturas. ¿Por qué? Pues porque inicialmente, la formación de radicales es equivalente en ambos sistemas. Sin embargo, cuando los radicales se encuentran en medio acuoso, pueden reaccionar y formar los productos detectados. En el sistema a bajas temperaturas dichas reacciones pueden ser promovidas al aumentar la temperatura del sistema, en el momento del descongelamiento. Sin embargo, si se piensa en los cometas, éstos son capaces de cambiar significativamente su temperatura cada vez que se acercan al Sol. De hecho, se ha sugerido que estos acercamientos pudieran promover reacciones en estos cuerpos (Kochan *et al.* 1998).

COMENTARIOS FINALES AL CAPITULO

De acuerdo con los resultados obtenidos, la plasticidad del HCN como molécula clave en la síntesis de compuestos biológicamente importantes fue corroborada. El material orgánico formado es complejo y su estudio no es fácil; de acuerdo con los análisis realizados se observa la formación de muchos compuestos, algunos en estado libre y otros obtenidos por hidrólisis. En este capítulo el interés principal radicaba en la detección de moléculas biológicamente importantes, de las cuales se pudieron identificar algunas, si bien otras permanecieron sin hacerlo. Resalta la formación de los mismos grupos de compuestos, a pesar de que la temperatura de irradiación se modifique. Aunque muchos de los compuestos se obtuvieron con bajos rendimientos (concentraciones) el que se hayan producido es notable. Por ejemplo, en el caso de los aminoácidos no había registro de la formación de éstos (en estado libre) por la irradiación de disoluciones libres de oxígeno de HCN. Aún queda mucho por explorar en el campo de los estudios en química de radiaciones relacionados con las disoluciones de HCN.

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO

- Avers, C.J. (1991). *Biología celular*. Grupo Editorial Iberoamérica, México, D.F. Pp. 268-271.
- Azamar, J.A. (1982). *Procedimientos para las determinaciones de compuestos nitrogenados por los métodos de Biuret, ninhidrina y Nessler*. Informe Técnico Q-03-82. Departamento de Química, CEN, UNAM. 16 pp.
- Bockelée-Morvan, D., Padman R., Davies J.K. y J. Crovisier. (1994). Observations of submillimetre lines of CH₃OH, HCN and H₂CO in Comet P/Swift-Tuttle with the James Clerk Maxwell Telescope. *Planetary and Space Science*. **42**, 655-662.
- Boonman, A.M.S. Stark, R., van der Tak, F.F.S., van Dishoeck, E.F., van der Wal, P.B., Schäfer, F., de Lange G. y W.M. Laauwen. (2001). Highly abundant HCN in the inner hot envelope of GL 2591: probing the birth of a hot core? *The Astrophysical Journal*. **553**: L63-L67.
- Cantarow, A. y B. Schepartz. (1962). *Biochemistry*. Saunders Company. Filadelfia. Pp. 92.
- Castric, P. (1981). The metabolism of hydrogen cyanide by bacteria. **En**: *Cyanide in Biology* B. Vennesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 233-261.
- Cottin, H., Szopa, C. y M.H. Moore. (2001). Production of Hexamethylentetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs. *The Astrophysical Journal*. **561**: L139-L142.

- Cottin, H., Bachir, S., Raulin, F. y M.C. Gazeau. (2002). Photodegradation of hexamethylenetetramine by UV and its relevance for CN and HCN extended sources in comets. *Advances in Space Research*. **30**: 1481-1488.
- Chada, M.S., Lawless, J.G., Flores, J.J. y C. Ponnampereuma. (1971). Experiments in Jovian atmospheres. **En: Chemical Evolution and Origins of Life.** R. Buvet, C. Ponnampereuma (Eds.). North Holland, Amsterdam. Pp. 143-151.
- Draganič I.G. y Z.D. Draganič. (1980). Radiation-chemical aspects of chemicals evolution and radiation chemistry of simple cyano compounds, *Radiation Physics and Chemistry*. **15**: 195-201.
- Draganič, I.G. y Z.D. Draganič. (1988). Radiation chemical approaches to comets and interstellar dust. *Journal de Chimie Physique*. **85**: 55-61.
- Draganič, I.G., Jovanovič, S., Niketič V. y Z.D. Draganič. (1980). The radiolysis of aqueous acetonitrile: compounds of interest to chemical evolution studies. *Journal of Molecular Evolution*. **15**: 261-275.
- Draganič Z.D., Draganič I.G., Azamar, J.A., Vujosevič, S.I., Berber M.D. y A. Negrón-Mendoza. (1985). Radiation chemistry of overirradiated aqueous solutions of hydrogen cyanide and ammonium cyanide. *Journal of Molecular Evolution*. **21**: 356-363.
- Draganič, Z.D., Vujosevič, S.I., Negrón-Mendoza, A., Azamar, A. y I.G. Draganič. (1985a). Radiation chemistry of a multicomponent aqueous system relevant to chemistry of cometary nuclei. *Journal of Molecular Evolution*. **22**: 175-187.
- Draganič, Z.D., Draganič, I.G., Azamar, A., Vujosevič, S.I., Berber, M.D., y A. Negrón-Mendoza. (1985b). Radiation chemistry of over irradiated aqueous solutions of hydrogen cyanide and ammonium cyanide. *Journal of Molecular Evolution*. **21**: 356-363.
- Draganič, I.G., Beltrán-López, V., Draganič, Z.D. y S. Vujosevič. (1985c). Stable free radicals produced radiolytically in aqueous solutions of acetonitrile and propionitrile. *Radiation Physics and Chemistry*. **26**: 247-251.
- Duffey, S.S. (1981). Cyanide and arthropods. **En: Cyanide in Biology.** B. Vennesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 385-414.
- Ferris, J.P. y W.J. Hagan. (1984). HCN and chemical evolution: The possible Role of Cyano Compounds in Prebiotic Synthesis. *Tetrahedron*. **40**: 1093-1120.

- Flasar, F.M., Achterberg, R.K., Conrath, B.J., Gierasch, P.J., Kunde, V.G., Nixon, C.A., Bjoraker, G.L., Jennings, D.E., Romani, P.N., Simon-Miller, A.A., Bézard, B., Coustenis, A., Irwin, P.G.J., Teanby, N.A., Brasunas, J., Pearl, J.C., Segura, M.E., Carlson, R.C., Mamoutkine, A., Schinder, P.J., Barucci, A., Courtin, R., Fouchet, T., Gautier, D., Lellouch, E., Marten, A., Prangé, R., Vinatier, S., Strobel, D.F., Calcutt, S.B., Read, P.L., Taylor, F.W., Bowles, N., Samuelson, R.E., Orton, G.S., Spilker, L.J., Owen, T.C., Spencer, J.R., Showalter, M.R., Ferrari, C., Abbas, M.M., Raulin, F., Edgington, S., Ade, P. y E.H. Wishnow (2005) Titan's Atmospheric Temperatures, Winds, and Composition. *Science*. **308**: 975-978.
- Fry W.E. y P.H. Evans. (1977). Association of formamide hydro-lyase with fungal pathogenicity to cyanogenic plants. *Phytopathology*. **67**: 1001-1006.
- Fry W.E. y D.F. Myers. (1981). Hydrogen cyanide metabolism by fungal pathogens of cyanogenic plants. **En: Cyanide in Biology** B. Vennessland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 321-334.
- Gerakines, P.A., Moore, M.H. y R.L. Hudson. (2004). Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus*. **170**: 202-213.
- Hudson, R.L. y M.H. Moore. (2001). Radiation chemical alterations in Solar System ices: an overview. *Journal of Geophysical Research*. **106**: 33275- 33284.
- Hudson, R.L. y M.H. Moore. (2004). Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketimines, and isonitriles. *Icarus*. **172**: 466-478.
- Hütermann, J., Köhnlein, W. y R. Téole. (1977). *Effects of ionizing radiation on DNA*. Springer-Verlag. 383 pp.
- Ip, W.H., Balsiger, H., Geiss, J., Goldstein, B.E., Kettmann, G., Lazarus, A.J., Meier, A., Rosenbauer, H. y E. Schelley. (1990). Giotto ISM measurements of the production rate of hydrogen cyanide in the coma of Comet Halley. *Annales Geophysicae*. **8**: 319-325.
- Irvine, W.M. (1998). Extraterrestrial Organic Matter: a Review. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **28**: 365-383.
- Jovanovič, S., Neskovič, V., Spirič, Draganič, Z. y I. Draganič. (1982). The radiolysis of aqueous propionitrile: compounds of interest in chemical evolution studies. *Journal of Molecular Evolution*. **18**: 337-343.
- Kochan, H.W., Hueber W.F. y D.W.G. Sears. (1998). Simulation experiments with cometary analogous material. *Earth, Moon and Planets*. **80**: 369-411.
- Magee-Sauer K., Mumma M.J., DiSanti M.A., Russo N.D. y T.W. Rettig. (1999). Infrared Spectroscopy of the ν_3 Band of Hydrogen Cyanide in Comet C/1995 O1 Hale-Bopp. *Icarus*. **142**: 498-598.

- Matthews, H., Mc Gobagle, D., Nummelin, A. y T. Owen. (2002). HCN and HNC in comets C/2000 WM1 (linear) and C/2002 C1 (Ikeya-Zhang). *Origins of Life and Evolution of Biosphere*. **33**: 609-619.
- Miller, S. y L. Orgel. (1974). *The Origins of Life on the Earth*. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 229 pp.
- Murariu, M., Irimia, M., Aelenei, N. y G. Drochiou. (2003). Spectrophotometric assay of amino acids in biological materials. *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*. **XLIX (LIII)**: 219-225.
- Nartey F. (1981). Cyanogenesis in tropical feeds and foodstuffs. **En: Cyanide in Biology** B. Venesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 115-132.
- Negrón-Mendoza, A., Draganič, Z.D., Navarro-González, R. y I.G. Draganič. (1983). Aldehydes, Ketones, and Carboxylic acids formed radiolitically in aqueous solutions of cyanides and Simple Nitriles. *Radiation Research*. **95**: 248-261.
- Negrón-Mendoza, A., Chacón E., Perezgasga, L. y J. L. Torres (1986). *Determinación espectrofotométrica de urea por el método de DAM*. Informe Técnico, Departamento de Química. Centro de Estudios Nucleares, UNAM. 7 Pp.
- Niketič, V., Draganič, Z.D., Neskovič, S., Jovanovič, S. y I.G. Draganič. (1983). Radiolysis of aqueous solutions of hydrogen cyanide (pH 6): compounds of interest in chemical evolution studies. *Journal of Molecular Evolution*. **19**: 184-191.
- O'Donnell, J.H. y D.F. Sangster. (1970). *Principles of radiation chemistry*. Elsevier, New York. 175 pp.
- Oró, J. y S.S. Kamat. (1961). Amino-acid Synthesis from Hydrogen Cyanide under Possible Primitive Earth Conditions. *Nature* **190**: 442-443.
- Oró, J. y A. Lazcano-Araujo. (1981). The role of HCN and its derivatives in Prebiotic Evolution. **En: Cyanide in Biology** B. Venesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 517-541.
- Oró, J., Miller, S. y A. Lazcano. (1990). The origin and early evolution of life on Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Science*. **18**: 317-356.
- Snyder, L.E. y D. Buhl. (1971). Observations of radio emission from interstellar hydrogen cyanide. *The Astrophysical Journal*. **163**: L47-L52.
- Spinks, J.W.T. y R.J. Woods. (1990). *An introduction to radiation chemistry*. A Wiley Interscience Publication. New York. pp. 71-126.
- Sykes, A.H. (1981). Early studies on the toxicology of cyanide. **En: Cyanide in Biology** B. Venesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 1-9.

- Toupance, G., Bossard, A., y F. Raulin. (1978). Far UV irradiation of model prebiotic atmospheres. **En:** *Origin of Life*. Noda H. (Ed.). JSSP, Tokio. Pp. 159-165.
- Way, J. (1981). Pharmacologic aspects of cyanide and its antagonism. **En:** *Cyanide in Biology* B. Vennesland, E.E., Conn, C.J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds.). Academic Press. Londres. Pp. 11-28.
- Wood, J. A. y S. Chang. (1985). *The cosmic history of the biogenic elements and compounds*. NASA Special Publication. **476**: 5-10.
- Zubay, G. (1993). *Biochemistry*. Wm. C. Brown Publishers. Dubuque Iowa. Pp. 4-7.

CAPÍTULO CUARTO

LAS SUPERFICIES SÓLIDAS Y SU INTERACCIÓN CON LOS COMPUESTOS COMETARIOS

*"Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através de muito trabalho."
Clarice Lispector*

INTRODUCCIÓN

Los estudios enmarcados en el campo de la evolución química son múltiples y en esta tesis la aproximación surge desde la perspectiva de los aportes cometarios al proceso. En los capítulos anteriores, sin embargo, el estudio de la interacción de los componentes cometarios estuvo circunscrita a las disoluciones acuosas, sea en disoluciones puras o combinadas, a pesar de que la realidad indica que este tipo de disoluciones no es muy común y que, de hecho, la naturaleza es mucho más complicada. En la Tierra primitiva los compuestos no se encontraban puros en las disoluciones, además, es muy probable que las reacciones más importantes ocurrieran preferentemente en las interfaces y no con las especies libres en disolución. Esta complejidad adicional fue la que seguramente promovió el aumento de complejidad de la materia orgánica en cualquier ambiente.

Como se explicó previamente, las interfases debieron ser un punto clave en la evolución de la materia orgánica. En este panorama, en la Tierra primitiva las interfases sólido-líquido, representadas globalmente por la litosfera-hidrosfera, líquido-gas (hidrosfera-atmósfera) y gas-sólido (atmósfera-litosfera) fueron fundamentales. En los cometas debió existir algo muy parecido, pues los microambientes quizá fueron muy significativos también para promover reacciones en éstos.

El papel de los sólidos debió haber sido crucial. Las superficies sólidas representan por un lado la posibilidad de autoorganización de los compuestos. Por otro, algunos pudieron funcionar como sitios de almacenamiento, concentración y catálisis de las moléculas con las que interaccionan. Pero ¿por qué las superficies son tan necesarias para el origen de la vida? En los párrafos siguientes se hará un planteamiento que nos permitirá entender la importancia de las superficies en los estudios prebióticos. En primera instancia, se planteará desde una perspectiva de la Tierra primitiva y a continuación se explicará en el contexto de los ambientes cometarios.

Los océanos primitivos y el dilema de las concentraciones

La hidrosfera de la Tierra primitiva, tuvo sin duda un papel fundamental en el surgimiento de la vida. Los océanos fueron importantes en dos sentidos: primero, como los lugares en que los compuestos orgánicos más complejos difundieron,

formando la llamada “sopa orgánica” (Negrón-Mendoza *et al.* 1992); segundo, si se considera que fue en ellos en que se llevaron a cabo las reacciones químicas que dieron lugar a la formación de las moléculas bioorgánicas.

Los océanos se formaron casi al mismo tiempo que el planeta (Kasting 1993a), lo cual se corrobora, por la presencia de rocas sedimentarias muy antiguas (Sagan y Mullen 1972, Schidlowski *et al.* 1979). Poco después que terminó el periodo de acreción, los bombardeos continuos generaron una atmósfera de vapor altamente densa, que al cambiar la temperatura, permitió que el agua dispersa, en forma de vapor, se condensara y formara los océanos (Kasting 1993b), cuya masa se acumuló en el periodo comprendido entre 4,4 y 3,9 millones de años (Chang 1994). Aún no se sabe a ciencia cierta el pH que tuvieron los océanos, pero es bien claro que ello depende de las condiciones que se tuvieron tanto en la atmósfera, como en la litosfera. En cuanto a la temperatura, ésta probablemente osciló entre 80 y 100°C, antes de 3900 millones de años, y de 30-50°C hace 3500 millones de años (Lowe 1994).

Finalmente, durante el periodo de bombardeo intenso, los océanos primarios pudieron haber sido evaporados completamente, generando una esterilización total del planeta (Chyba 1992, Chyba y Sagan 1992). Existe la posibilidad de que aunque el bombardeo no hubiera sido tan violento, se hubiera evaporado la parte fótica de los mismos (Chyba y Sagan 1992).

En este contexto, en la Tierra primitiva, se ha estimado que la concentración de muchos de los compuestos orgánicos disueltos en el océano era de alrededor de 0,003 a 0,03 M (Miller y Orgel 1974); y aunque algunas reacciones pudieron ocurrir en estas condiciones otras debieron verse muy restringidas. Por ello, la existencia de mecanismos de concentración debió ser crucial para que las reacciones se llevaran a cabo.

Algunos autores han propuesto a varios tipos de superficies sólidas, particularmente los minerales como un componente fundamental para soportar a los compuestos, entre los más importantes se encuentran los silicatos, los carbonatos, los sulfatos y las arcillas (Guzmán-Marmolejo 2006). Los más importantes de entre éstos fueron quizás las arcillas debido a su amplia distribución espacial y temporal; además de la gran afinidad que poseen por los compuestos orgánicos (Ponnamperuma *et al.* 1982). En este sentido hay que decir que el problema del origen de la vida había sido abordado desde muy diversas perspectivas, hasta que J. D. Bernal, en 1951, propuso a las arcillas como sitios de concentración, catálisis y resguardo para las moléculas prebióticas. De acuerdo con ello, las arcillas podrían promover reacciones, concentrar reactivos e incluso, evitar la degradación de las moléculas (Ponnamperuma *et al.* 1982).

La composición de los cometas

Como se explicó anteriormente (Capítulos 1 y 2), los cometas son cuerpos celestes que contienen moléculas orgánicas en alta concentración. En este apartado se explicará con más detalle su estructura y composición para, a partir de aquí plantear la importancia de los minerales en estos cuerpos.

De acuerdo con Greenberg (1998), un cometa está constituido por dos partes fundamentales: material refractario y volátiles. El material refractario no se puede describir como una unidad homogénea, pues incluye a varios componentes, entre ellos se tienen: silicatos (combinación de elementos Si, Mg, Fe) que corresponden al 26% de la masa del núcleo, material refractario complejo de naturaleza orgánica que representa el 23% (formado principalmente por carbono), y un 9% se encuentra en forma de una combinación de partículas carbonáceas extremadamente pequeñas (atogramos) y partículas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Los átomos restantes se encuentran dispersos en una mezcla dominada por H₂O. Los constituyentes principales de los volátiles, son CO, CO₂, CH₃OH, además de otros compuestos en pequeñas proporciones. El agua, por su parte, representa un 30% aproximadamente de la masa del núcleo cometario. En la Tabla 4.1 se muestra la composición de los núcleos cometarios, según las estimaciones de Greenberg (1998).

Estos datos nos indican que, por un lado, los sólidos constituyen una parte importante de los núcleos cometarios y que deben ser estudiadas las interacciones entre éstos y los volátiles. Por el otro, en la Tierra Primitiva, su papel debió ser fundamental para promover reacciones. Por ello, se estudió la interacción de superficies con los volátiles que han sido detectados en los cometas; en base a la capacidad de adsorción¹ de los compuestos en los diferentes materiales. Se probaron varios compuestos amorfos, como carbón y sílice, y otros con naturaleza cristalina, diferentes arcillas y olivino. A continuación se explica la naturaleza de los sólidos empleados.

Tabla 4.1. Composición química de un núcleo cometario, expresado en fracción de masa. Se muestran los valores estimados a partir de dos fuentes. (Greenberg (1998)).

Material	Fracción de la masa	
	Derivada de los volátiles cometarios	Derivada de los mantos de hielos y polvo
Silicatos	0,26	0,26
Carbono (atogramos/PAH)	0,086	0,092
Material orgánico refractario	0,23	0,23
H ₂ O	0,31	0,26
CO	0,024	0,02
CO ₂	0,030	0,03
CH ₃ OH	0,017	0,03
H ₂ CO	0,005	0,02
Otros	0,04	0,05

¹ **Adsorción** es la palabra que se usa para describir el proceso en el que una molécula (adsorbato), forma un enlace con la superficie con la que interacciona (adsorbente). Es diferente de la absorción, en la que las moléculas del soluto penetran en el sustrato.

Sólidos empleados

Carbón amorfo

El carbono se puede presentar en varias formas llamadas alotrópicas, cuyas propiedades físicas y químicas varían debido a las diferencias existentes en la distribución de los átomos y las uniones entre ellos. Dos de las formas más conocidas son el diamante y el grafito, si bien recientemente se han descubierto otras tres formas alotrópicas del carbono, a saber los fullerenos, los nanotubos y las nanoespumas. Sólo se discutirá la estructura del grafito por ser la forma que se utilizó en este trabajo.

El grafito es una forma alotrópica del carbono que se forma cuando los átomos tienen una hibridación sp^2 , cada átomo se une a otros tres formando una estructura plana y, posteriormente, se origina una estructura laminar. Las interacciones que mantienen unidas a una lámina y otra son fuerzas de van der Waals. Dependiendo de cómo se arreglen las capas, la estructura del grafito puede ser: hexagonal ó rómbica (Cotton y Wilkinson 1974), ver Fig. 4.1 . Las formas del carbono amorfo (hollín, negro de humo, etc.) son en realidad formas microcristalinas del grafito. En el caso del carbón activado (que se usó en este trabajo), se diferencia del grafito en el ordenamiento al azar de las capas y su entrecruzamiento, que no se arreglan ni con tratamientos drásticos (tratamiento térmico hasta 3000°C).

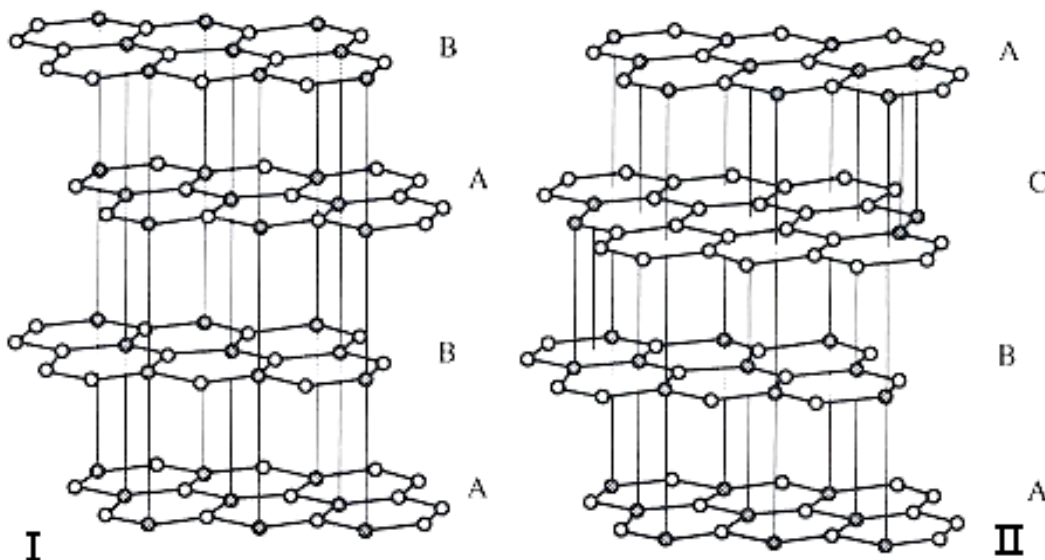


Fig. 4.1. Estructura del grafito. Se muestran las configuraciones (I) hexagonal y (II) rómbica (tomado de www.inorganica.com).

Gel de sílice

El gel de sílice (Fig. 4.2) es una forma granular y porosa de dióxido de silicio, tiene la misma composición que el dióxido de silicio de la arena, pero en ésta la estructura es cristalina. Comercialmente se produce por la reacción entre el ácido sulfúrico y el silicato de sodio. Su estructura interna es tal que está compuesta de una red de poros

microscópicos interconectados, lo que hace que tenga una gran porosidad ($800 \text{ m}^2/\text{g}$). En los poros se pueden atrapar agua, alcoholes, hidrocarburos, y otros compuestos por adsorción física y condensación capilar. El gel de sílice tiene un peso molecular de $60,08 \text{ g/mol}$, su punto de ebullición es de 2230°C y el de fusión de 1610°C .

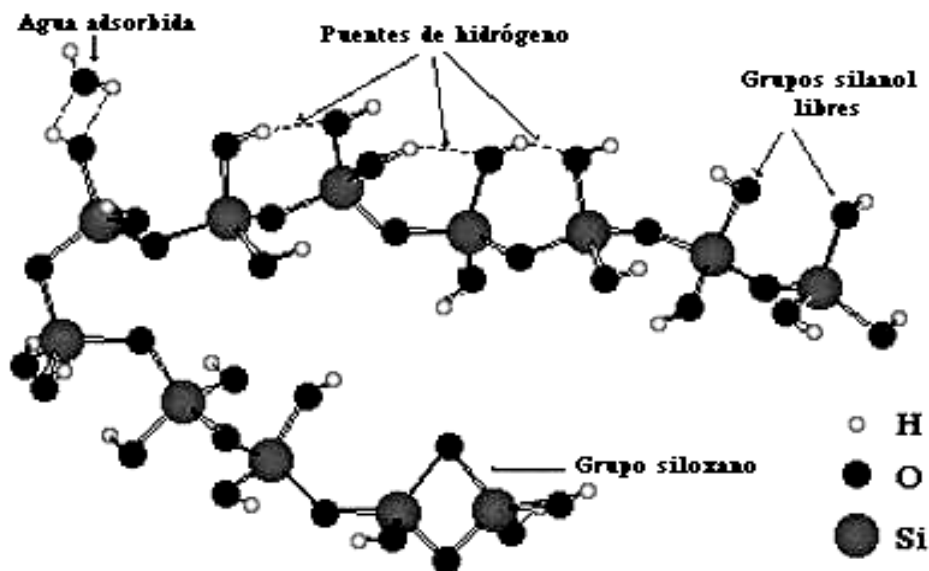


Fig. 4.2. Estructura del gel de sílice (amorfo). Se muestran los puentes de hidrógeno que unen la molécula, además de los grupos silanol y siloxano (tomado y modificado de www.scibio.unifi.it).

Arcillas

Las arcillas son minerales que se formaron hace millones de años de manera natural por erosión de rocas feldespáticas o por precipitación; químicamente se les define como silicoaluminatos hidratados, constituidos por: silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno. Estos minerales están formados por partículas cuyo diámetro es menor a $1/256 \text{ mm}$.

Estructura. Las arcillas están compuestas de dos estructuras básicas: una lámina de tetraedros y otra de octaedros (Laszlo 1987, Swartzen-Allen y Matijević 1975). En los tetraedros (Fig. 4.3) un átomo de silicio ocupa el centro, mientras que los vértices son ocupados por cuatro átomos de oxígeno (van Olphen 1977, Domínguez y Schifter 1992, Velde 1992).

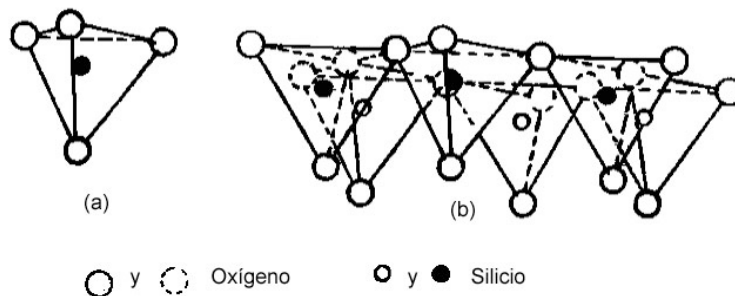


Fig. 4.3. Un tetraedro y una lámina silícea (tomado de www.origins.rpi.edu).

Los octaedros se forman al coordinarse un átomo de aluminio o magnesio, con seis átomos de oxígeno o bien con seis grupos hidroxilo, la unión de varias de estas unidades genera la lámina de octaedros, conocida también como capa alumínica (o de gibsita) , o bien la magnésica (o de brusita) que se mencionó anteriormente (Fig. 4.4).

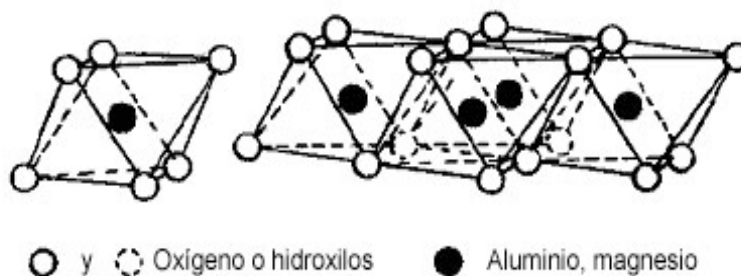


Fig. 4.4. Un octaedro y una hoja alumínica (tomado de www.origins.rpi.edu).

El cuarto oxígeno de los tetraedros, que ha quedado sin formar enlace alguno, puede ser compartido con la hoja octaédrica (van Olphen 1977), originando los minerales 1:1 (*i.e.* caolinita). Pero también una hoja de alúmina puede compartir átomos de oxígeno con dos de sílica, en este caso se denominan arcillas 2:1 (*i. e.* montmorillonita). Se habla de una capa cuando se tiene la combinación de una hoja octaédrica con una o dos tetraédricas. Mientras que, al arreglo formado por una capa más un canal interlamilar se le llama unidad estructural (van Olphen 1977). Cuando todos los huecos de las capas octaédricas están ocupados los minerales se denominan trioctaédricos, si sólo están ocupados dos tercios son dioctaédricos (Bravo 2004).

Este capítulo está dividido en dos grandes secciones, por un lado se trata de explicar la adsorción del HCN y el sistema multicomponente (ver Capítulo 2) en diferentes sustratos. Por otro, se probó la descomposición de estas moléculas al irradiarlas en presencia de olivino, un mineral muy abundante en los cometas (Nuth *et al.* 2005, Ootsubo *et al.* 2007).

EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE HCN EN DIFERENTES SUPERFICIES

Gel de sílice

Esta superficie fue usada para simular los silicatos amorfos que se encuentran en los cometas. Se prepararon disoluciones de HCN (0,15 M). Una alícuota de 5 mL fue colocada en un tubo de ensaye al cual se le agregó 1 g de gel de sílice. Se prepararon diferentes muestras que fueron agitadas durante diferentes tiempos (15, 30, 60, y 120 minutos). Se centrifugaron a 15000 rpm durante 15 minutos, los sobrenadantes se titularon con AgNO_3 . En este caso se realizaron dos series de experimentos para ver la influencia del pH en la adsorción. En el primer caso, de la adsorción a pH natural (≈ 6), se observa que existe un máximo de adsorción a partir de los 30 minutos de agitación y después, prácticamente no hay cambio en la adsorción (Fig. 4.5). Cuando se repitió el experimento, pero esta vez ajustando el pH a 2 la curva de adsorción cambió, pues inicialmente se presenta una adsorción pequeña y después ésta crece y se estabiliza (Fig. 4.6). Resalta el hecho de que en ambos casos el máximo de adsorción sea cercano al 25%.

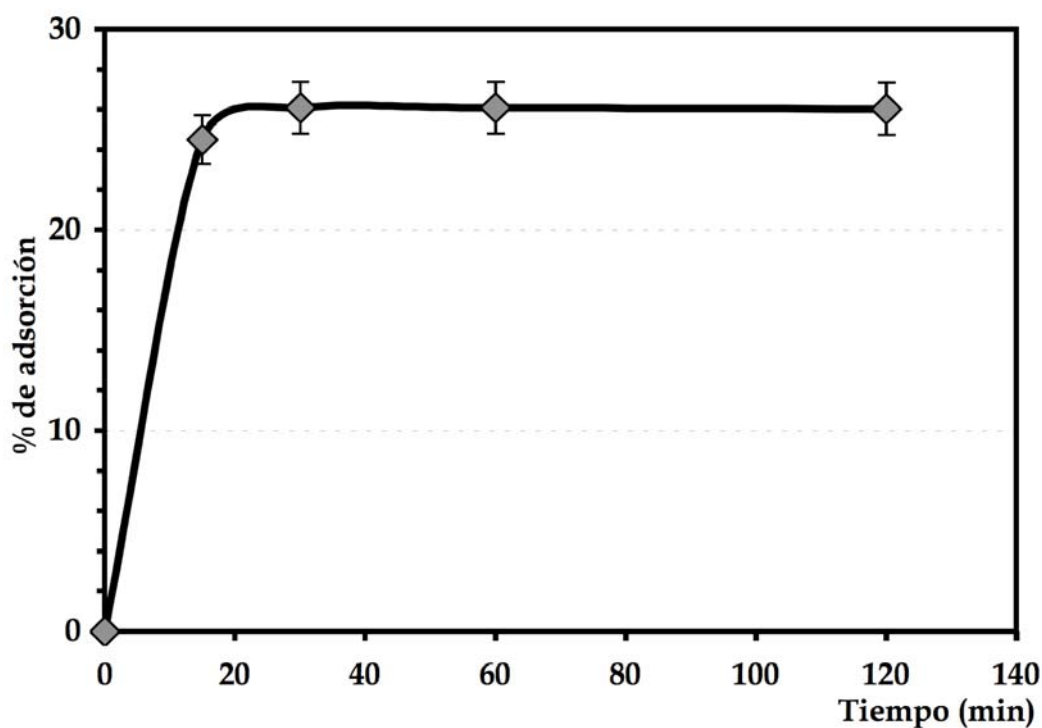


Fig. 4.5. Curva de adsorción del HCN en gel de sílice a pH natural (≈ 6).

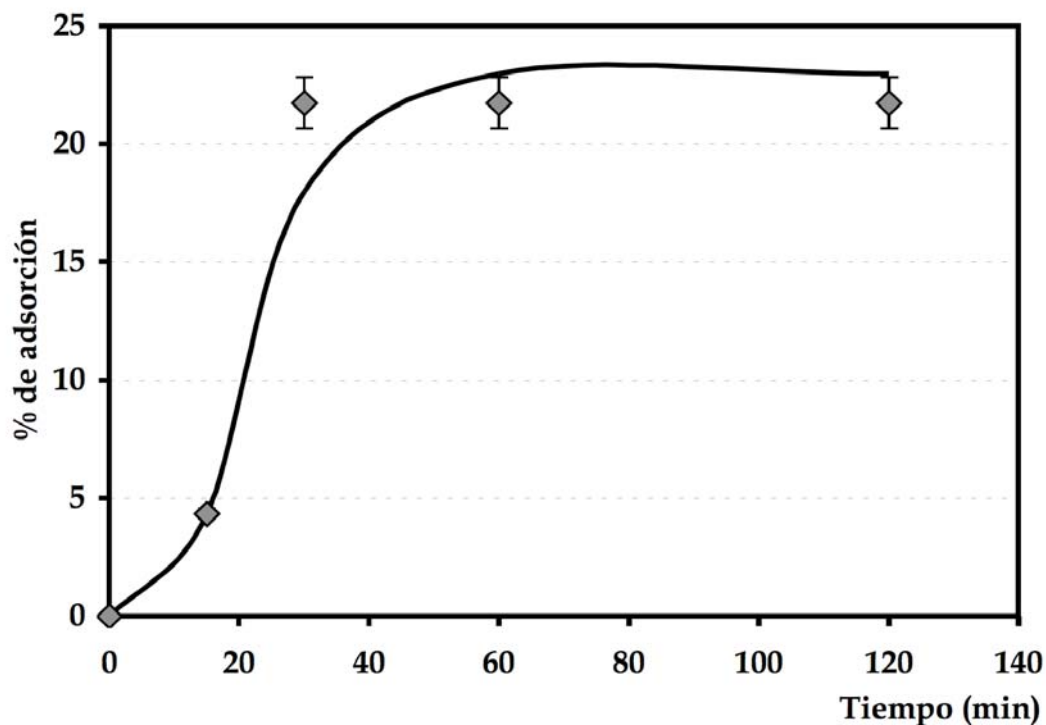


Fig. 4.6. Curva de adsorción del HCN en gel de sílice a pH 2.

Arcillas (aluminosilicatos)

Montmorillonita

En la montmorillonita (Fig. 4.7) las capas están formadas por una lámina octaédrica y dos tetraédricas. Las capas están apiladas paralelamente, pero se encuentran separadas por el canal interlamilar, en el que se pueden encontrar alojados varios cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Las principales fuerzas que mantienen unidas a las capas son fuerzas electrostáticas e interacciones de van der Waals.

Una alícuota de HCN 0,15 M (5 mL) fue colocada en un tubo de ensaye, se agregó 1 g de la arcilla; diferentes muestras que fueron agitadas durante tiempos distintos (15, 30, 60, y 120 minutos). Se centrifugaron y los sobrenadantes se titularon con AgNO_3 . La Fig. 4.8 muestra la curva de adsorción HCN (pH~8) en montmorillonita de sodio. Luego de 30 minutos de agitación adsorbió un 58% del ácido; después ya no se observaron cambios, es decir, se mantiene estable la cantidad adsorbida.

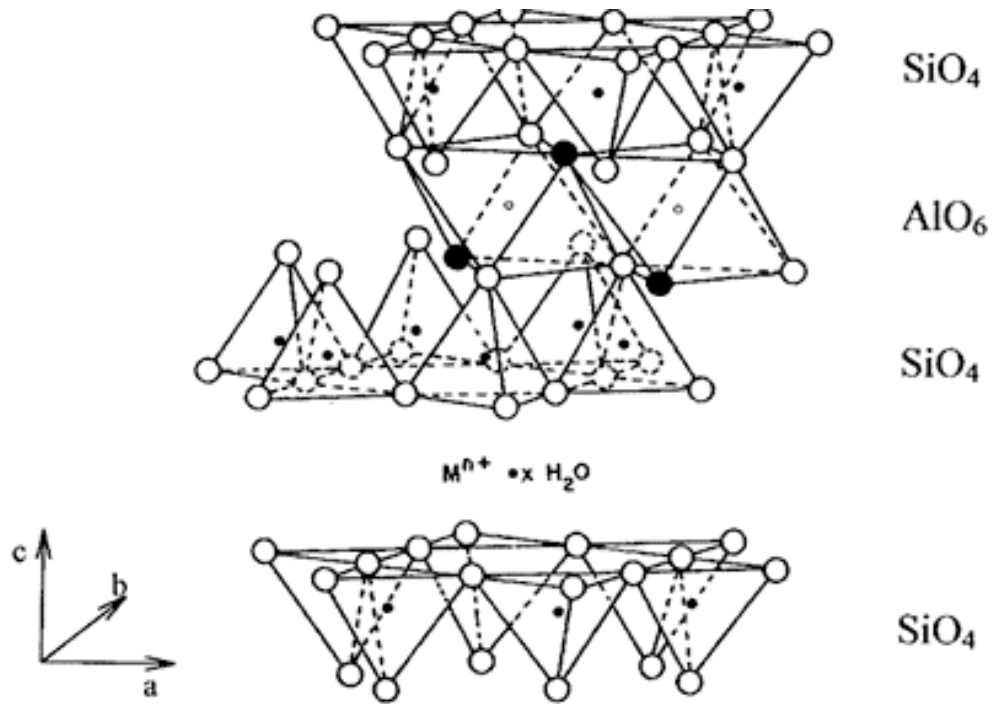


Fig. 4.7. Estructura de la montmorillonita (tomado de Guzmán Marmolejo 2006).

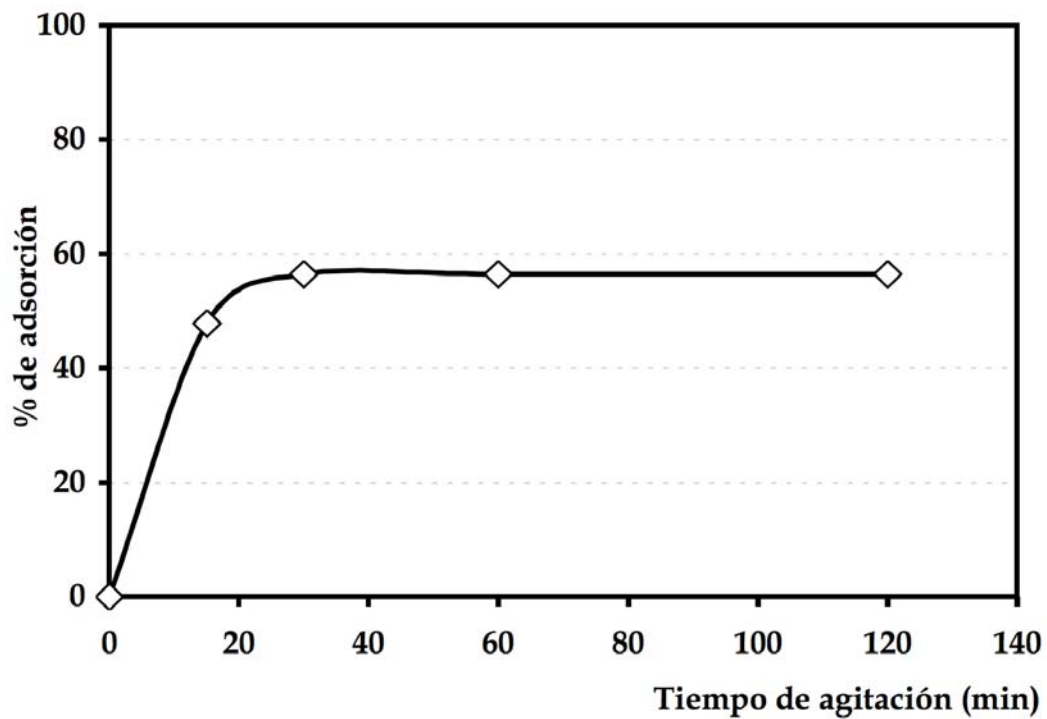


Fig. 4.8. Adsorción de ácido cianhídrico en montmorillonita de sodio. Estudios realizados al pH natural de la disolución (pH-8).

Modificación del pH. Se hicieron experimentos con KCN (0,15 M a pH=12) para ver si al modificar esta variable se alteraba el comportamiento de la adsorción. Los resultados (Fig. 4.9) indican que no hay adsorción del cianuro de potasio en la arcilla. Esto parece explicar porqué no se da una adsorción alta del HCN, pues la disolución heterogénea de HCN al contacto con el mineral cambia de pH (de 6 a 8).

Para corroborar la influencia del pH en la adsorción del HCN se realizaron experimentos acidificando el medio con HCl. La adsorción del HCN cambia drásticamente al modificar el pH. Cuando éste se ajusta a 2, el 100% de la molécula es adsorbido por la arcilla. Los resultados se muestran en la Fig. 4.10.

Papel del catión intercambiable. Los cationes interlaminares más frecuentes en la montmorillonita son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). Para evaluar el rol del catión intercambiable del canal interlaminar, se procedió a repetir el experimento, pero esta vez con montmorillonita de calcio, a pH ácido (Fig. 4.11). Como puede observarse, aún cuando el ión intercambiable se modifique, al cambiar el pH y fijarlo en 2, se presentó el máximo de adsorción.

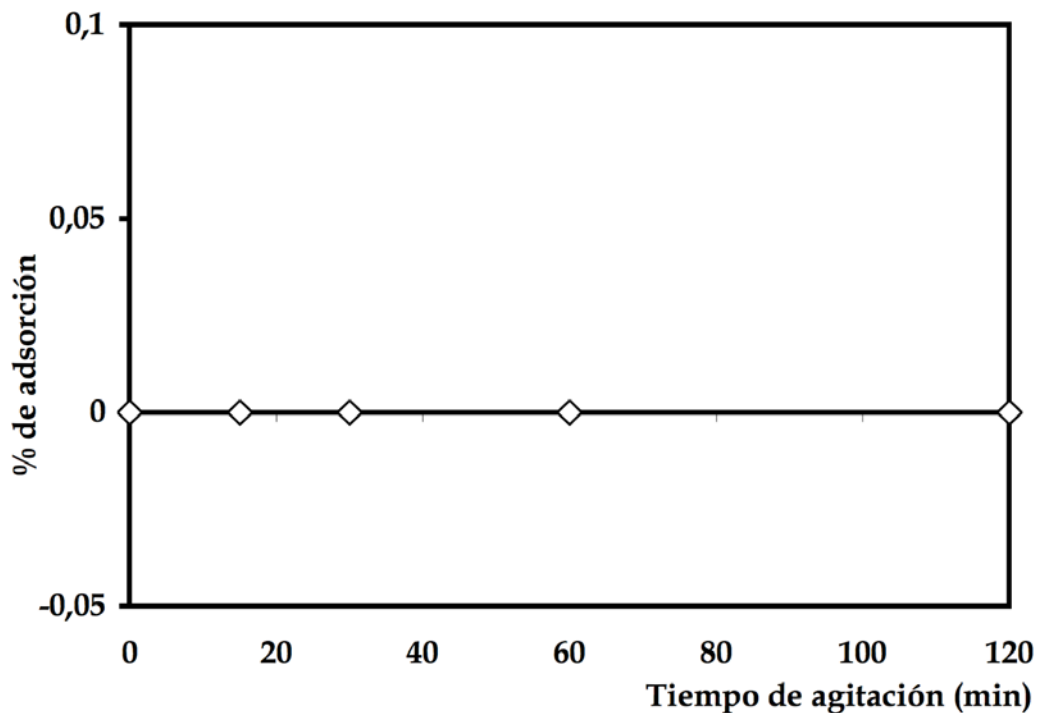


Fig. 4.9. Adsorción de KCN en montmorillonita de sodio.

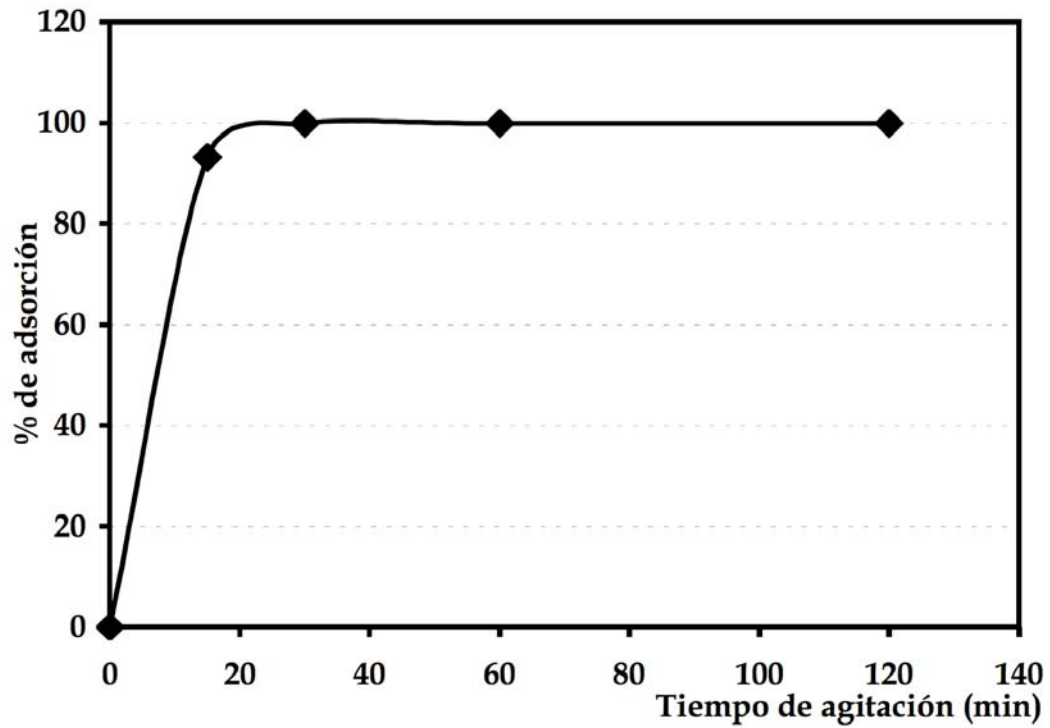


Fig. 4.10. Adsorción del HCN en montmorillonita de sodio, estudios a pH ácido (pH=2).

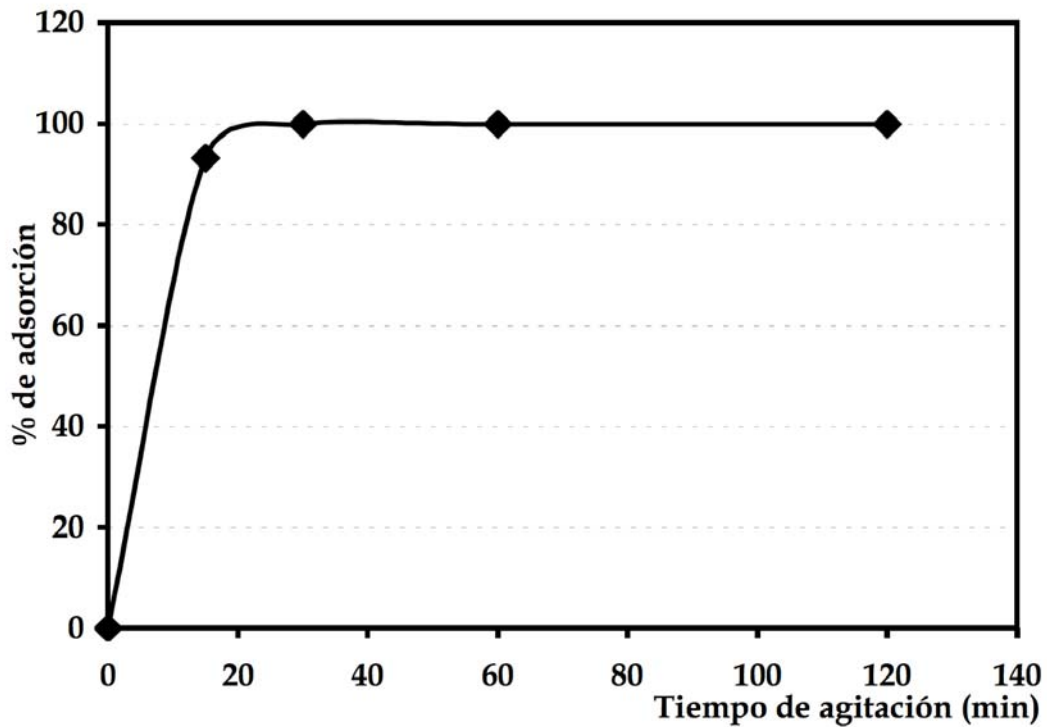


Fig. 4.11. Adsorción de HCN en montmorillonita de calcio a pH=2.

Sitio de adsorción. La adsorción de las moléculas orgánicas se puede realizar en dos sitios: las orillas y el canal interlamilar. Se realizaron pruebas para saber el sitio donde se estaba adsorbiendo el HCN en la arcilla.

Bloqueo del canal. Se preparó arcilla tratada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). El HDTMA (Fig. 4.12) se adsorbe principalmente en el canal de la arcilla.

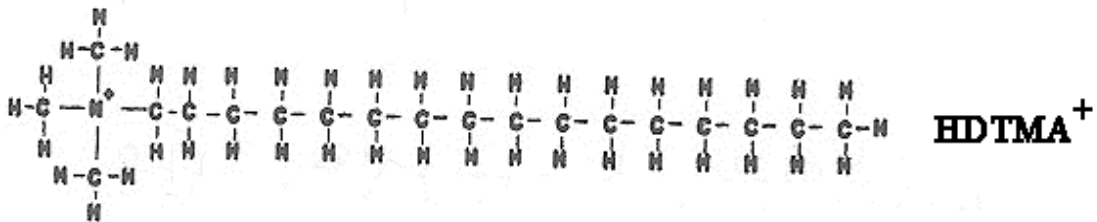


Fig. 4.12. Estructura del hexadeciltrimetilamonio (HDTMA).

Para preparar la arcilla se diluyeron 5,84 g de HDTMA en 50 mL de etanol. Se agregaron 20 g de arcilla (montmorillonita de sodio). Se agitó la mezcla durante 3 horas a 150 rpm. Se centrifugó 15 min a 15000 rpm. El sobrenadante se retiró y a la arcilla se le agregó etanol para quitar el exceso de HDTMA. Se agitó durante 20 minutos para enjuagar y se centrifugó 15 minutos más. Se realizaron pruebas por RX para determinar si la arcilla estaba efectivamente bloqueada (Fig. 4.13).

Con la arcilla preparada se realizaron experimentos de adsorción similares a los que se explicaron previamente; los experimentos se realizaron en series con diferente pH. Los resultados indican que la adsorción con el canal interlamilar bloqueado es distinta de aquella sin bloquear. Sin embargo, el comportamiento también es distinto cuando se acidifica el medio. Cuando el pH no se altera, la adsorción máxima es de alrededor de 35%. Mientras que cuando se acidifica todo el HCN se adsorbe (Fig. 4.14).

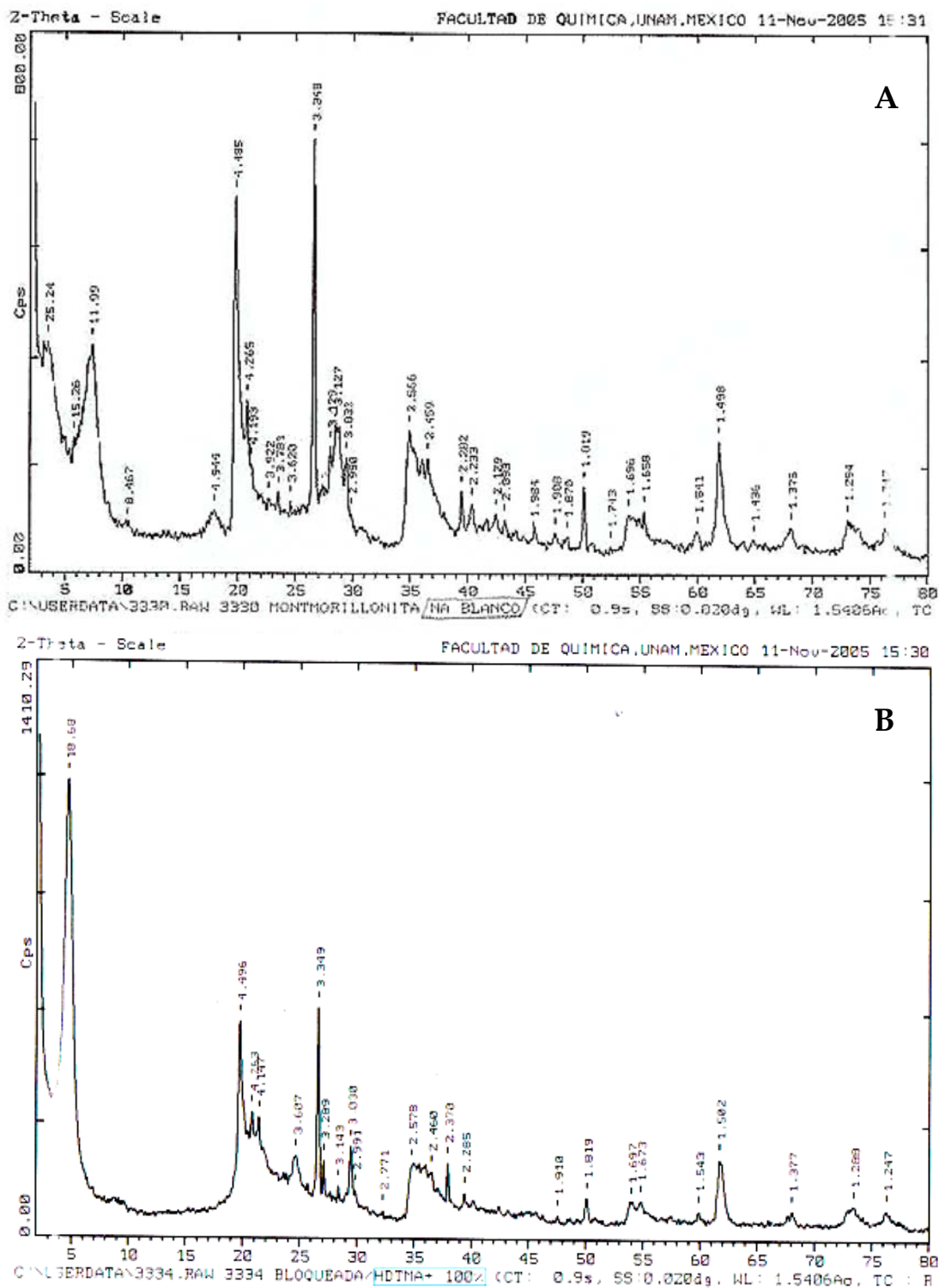


Fig. 4.15. Espectro de RX de la arcilla montmorillonita de sodio (A) sin tratamiento y (B) bloqueada al 100% con HDTMA se observa un crecimiento en el ángulo θ cerca de 12 y un corrimiento de las bandas, lo que indica que efectivamente se adsorbió la amina.

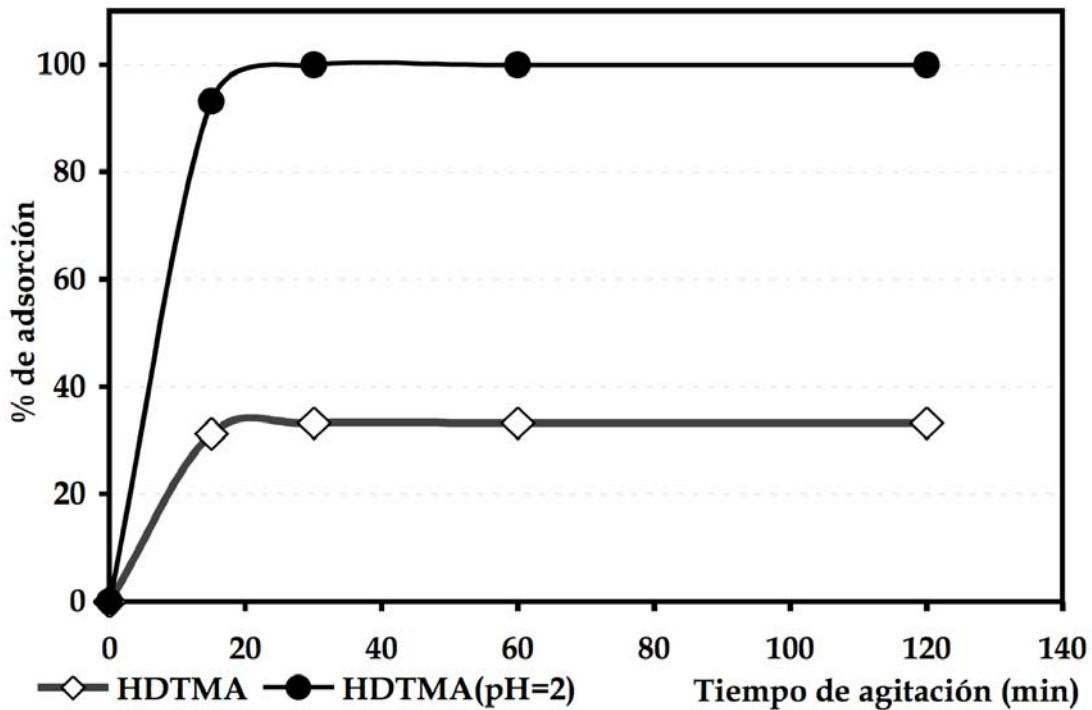
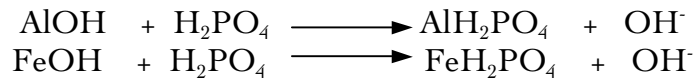


Fig. 4.14. Adsorción de ácido cianhídrico en montmorillonita de sodio, bloqueada con HDTMA a diferentes valores de pH.

Bordes. Los fosfatos se pegan a las orillas de la arcilla, lo que hace que no se puedan adsorber otras molécula en esta parte del mineral.



Se preparó arcilla bloqueada en los bordes con una disolución 0,01 M (100 mL) de tripolifosfatos (sal pentasódica), se tomaron 20 g de arcilla y se agitaron a 150 rpm con la disolución durante una hora. A continuación se lavó con agua durante una hora más (agitando con 100 mL de agua destilada a 150 rpm) y se centrifugó 30 minutos a 15 000 rpm. Se dejó secar y se molió la arcilla en un mortero de ágata. Los resultados indican que cuando se hacen los experimentos con la arcilla bloqueada en los bordes se sigue absorbiendo el 100% de la molécula (Fig. 4.15), lo que indica que la adsorción se está llevando a cabo en el canal.

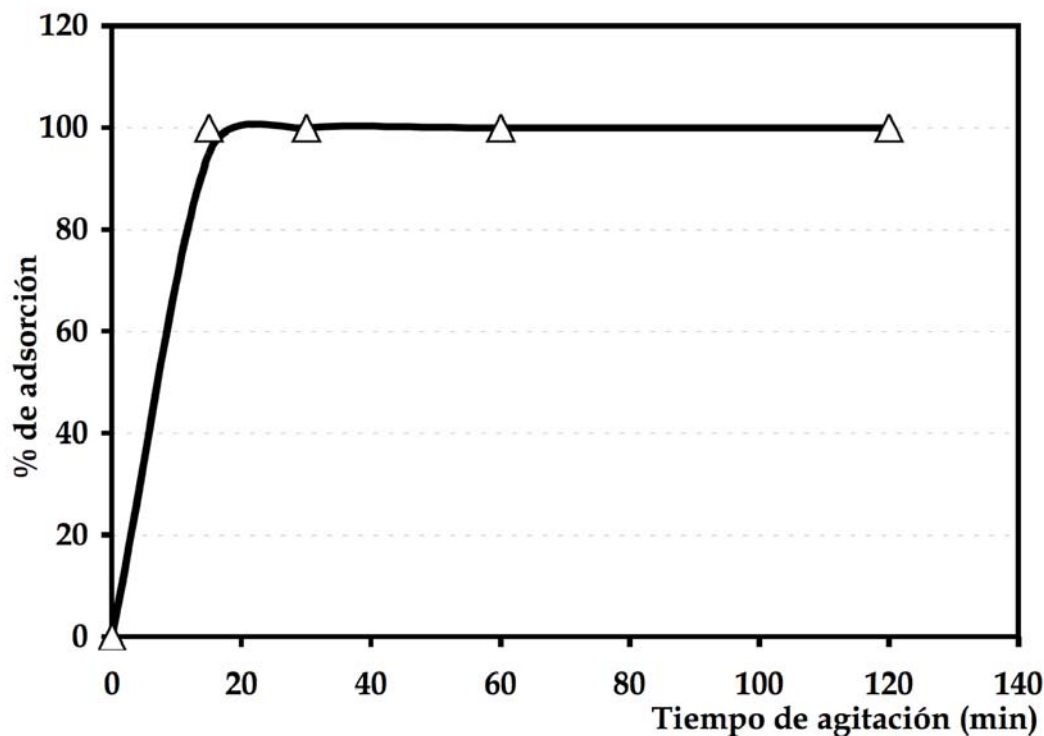


Fig. 4.15. Adsorción de HCN en montmorillonita de sodio bloqueada en las orillas con tripolifosfato, sal pentasódica (polifosfatos).

Experimentos de adsorción con otras arcillas

En el medio interestelar, pueden existir no sólo montmorillonita sino también otro tipo de minerales. Por esta razón se usaron distintos minerales arcillosos para evaluar la capacidad de los mismos de ser adsorbidos en la arcilla. Las arcillas que se probaron fueron: caolinita, attapulgita y hectorita y se realizaron los experimentos de adsorción de la misma forma que para la montmorillonita.

Caolinita. Los filosilicatos, como se explicó pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más una octaédrica, denominándose bilaminares, 1:1 ó T:O. También pueden estar formados por tres láminas: una octaédrica y dos tetraédricas se denominan entonces trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

La caolinita pertenece al grupo de minerales en que el patrón no es 2:1, sino 1:1 (Fig. 4.16). La fórmula química de la caolinita es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La capa tetraédrica $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ se encuentra neutralizada por la capa alumínica $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$. El plano medio de la estructura se compone de los iones O^{2-} y OH^- , en este punto las capas alumínica y silíceas se enlazan por uniones fuertes, de carácter intermedio entre los enlaces iónico y covalente. Por otro lado, las láminas se mantienen unidas por interacciones débiles, del tipo de van der Waals (Zamora 2005).

Experimentalmente, se siguió el mismo procedimiento de adsorción que se ha venido explicando, pero esta vez manejando 1 g de caolinita y 5 mL de la disolución de HCN. Para estos experimentos el pH de adsorción que se utilizó fue el natural de

la disolución (pH~5).

Cuando la disolución de HCN se puso en contacto con la arcilla se presentó un máximo de adsorción cercano al 56% (Fig. 4.17), este valor coincide con el máximo de adsorción de la montmorillonita a pH natural. Mientras que, cuando la adsorción se realiza a pH ácido (2) el porcentaje de adsorción baja y se estabiliza alrededor del 35% (Fig. 4.18).

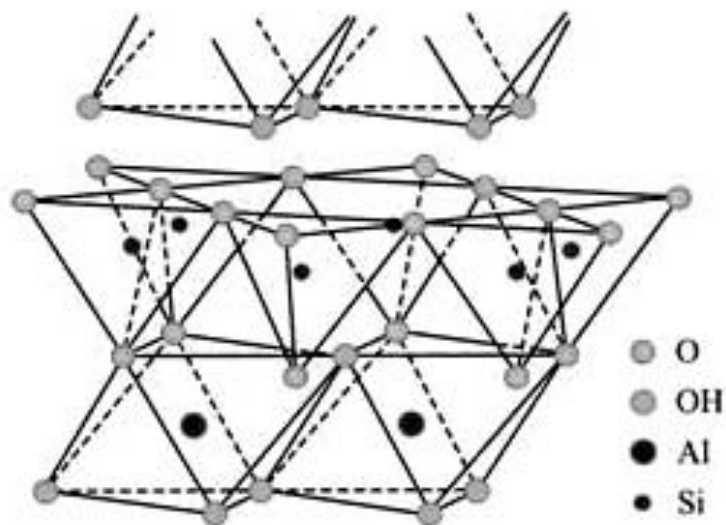


Fig. 4.16. Estructura de las arcillas 1:1, tipo caolinita. Se observan las capas tetraédrica y octaédrica y la ausencia de canal y de cationes intercambiables (tomado de www.uclm.es).

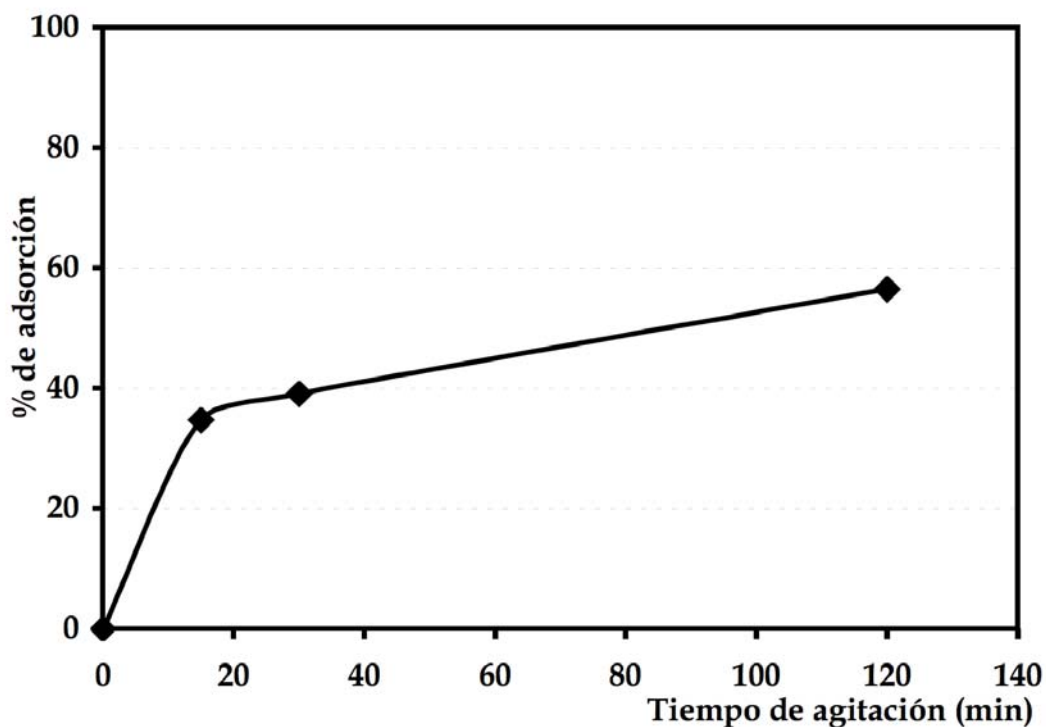


Fig. 4.17. Adsorción de HCN en caolinita (pH natural=6).

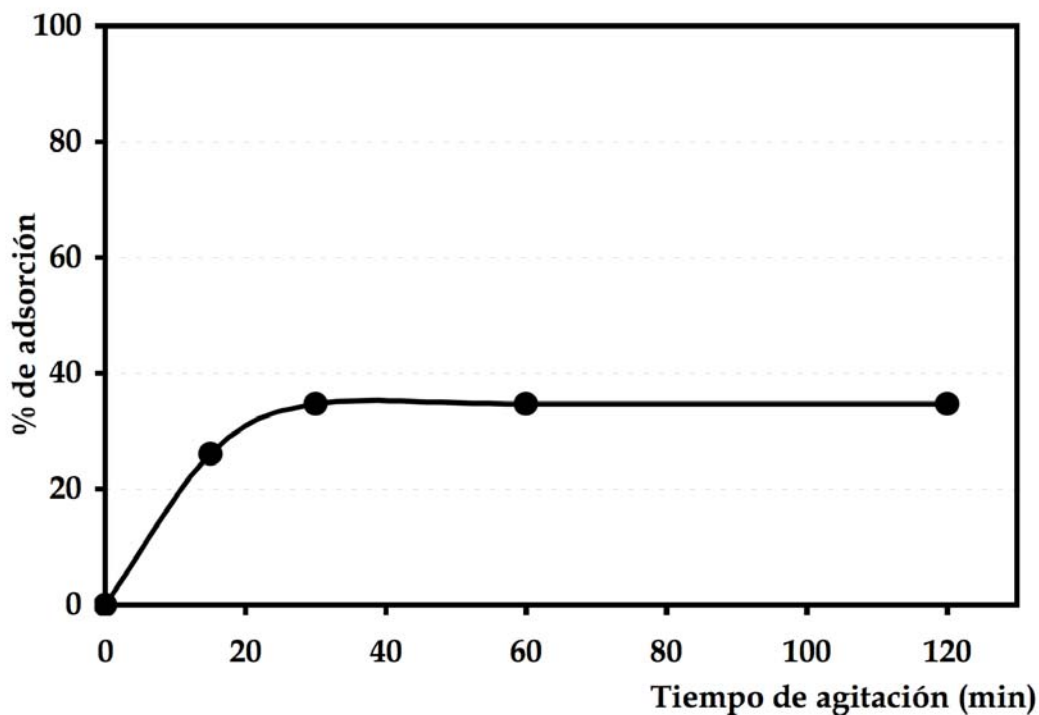


Fig. 4.18. Adsorción de HCN en caolinita (pH=2).

Attapulgita y hectorita. Las otras arcillas usadas para probar la adsorción fueron attapulgita y hectorita. La attapulgita $[(Mg,Al)_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot H_2O]$ está formada por láminas discontinuas T:O:T y pertenece a un grupo de minerales con hábito fibroso (Fig. 4.19); tiene una enorme área superficial (debida al pequeño tamaño de partícula y a su porosidad estructural). Su estructura les permite formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad de adsorción. También tienen propiedades reológicas², son capaces de formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido. Al igual que las esmectitas, son susceptibles de ser activadas mediante tratamientos térmicos y ácidos. Históricamente se sabe que los Mayas fabricaban el azul que lleva su nombre con paligorskita.

Por otro lado, la hectorita (Fig. 4.20) $Na_{0.3}(Mg,Li)_3S_4O_{10}(F,OH)_2$ es un fluorolitosilicato de sodio y magnesio, pertenece al grupo de las esmectitas, pero puede incluirse dentro de las bentonitas, como la montmorillonita, pues su estructura es T:O:T y porque presentan capacidad de expansión (Bernal *et al.* 2003).

Ambas arcillas exhibieron un comportamiento muy distinto una de otra. En el caso de la attapulgita el 100% del ácido fue adsorbido por el mineral a pH ácido.

² La Reología es la parte de la física que se encarga de estudiar los principios que regulan el comportamiento de los fluidos. Entre las propiedades reológicas se encuentra la viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte), la viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio) y el módulo de almacenamiento (comportamiento viscoelástico lineal).

Mientras que para la hectorita, sólo un pequeño porcentaje (16%) fue retenido por el mineral (Fig. 4.21). Es importante resaltar que para el caso de la hectorita el pH se trató de ajustar a 2. No obstante, se observaba una reacción con el ácido, aparentemente una descomposición y el pH siempre osciló, cercano a 8.

En la Tabla 4.2 se muestra un resumen de los porcentajes de adsorción máximos, encontrados en los experimentos realizados con disoluciones de HCN y diferentes superficies.

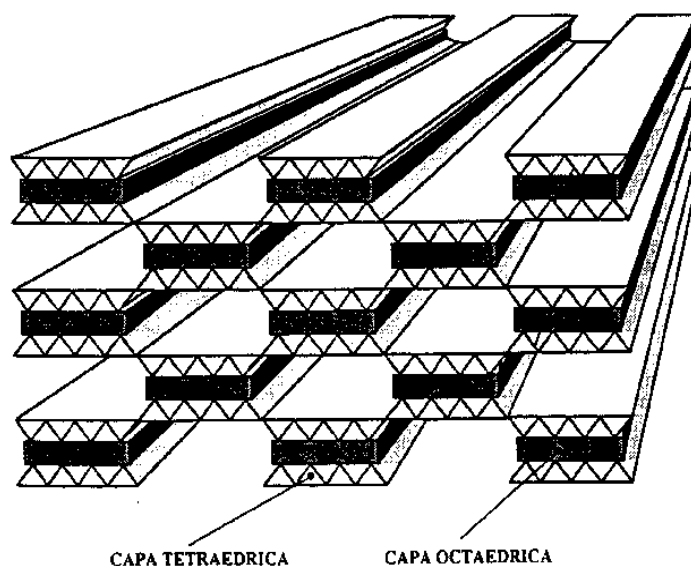


Fig. 4.19. Estructura de la attapulgita (paligorskita), tomado de www.uclm.es.

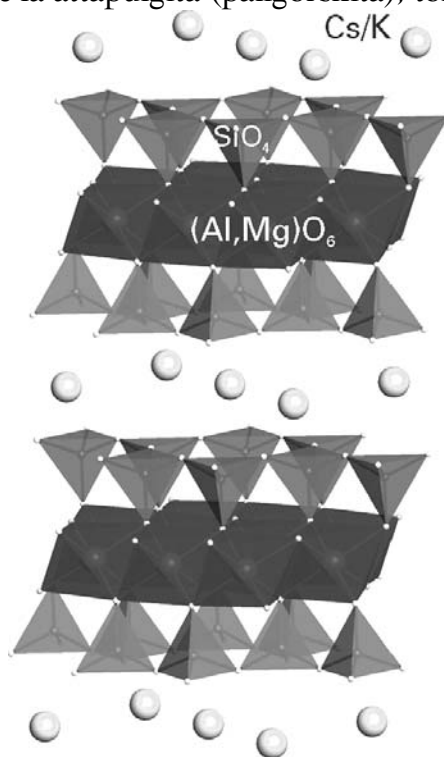


Fig. 4.20. Estructura de la hectorita (tomado de www.edchem.com).

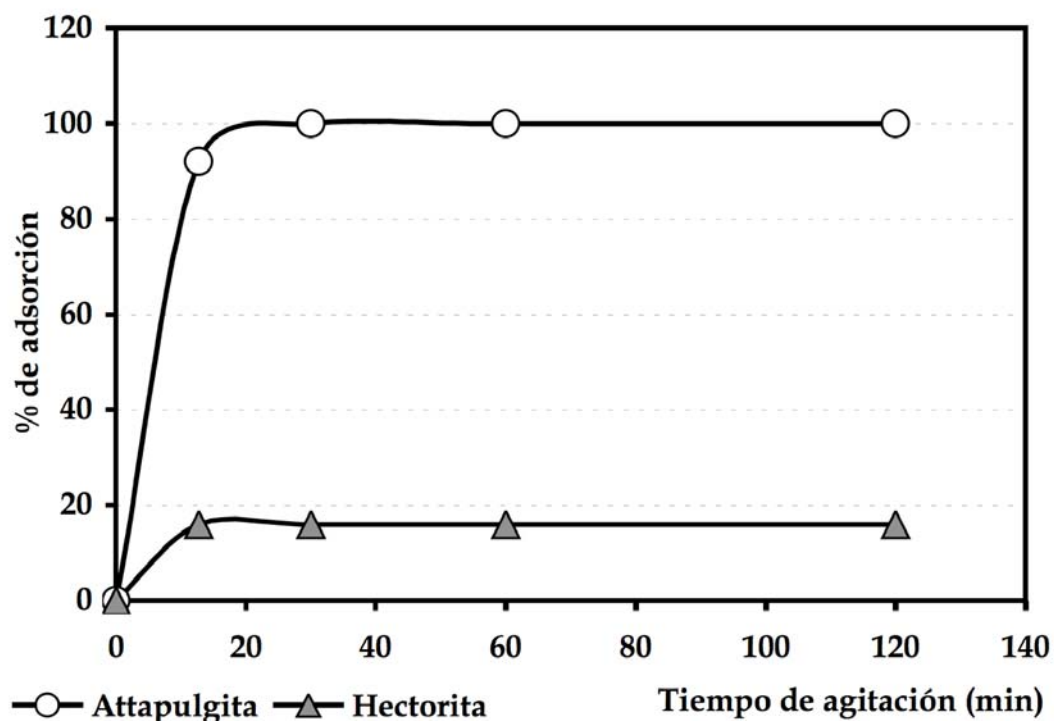


Fig 4.21. Adsorción del HCN en dos diferentes arcillas: attapulgita (pH=2), hectorita (pH=8).

Tabla 4.2. Resumen de los porcentajes de adsorción de los diferentes experimentos realizados con disoluciones de HCN (0,15 M) y diferentes condiciones de acidez.

Superficie	pH	Tratamiento	Adsorción (%)
Gel de sílice	6	s/t	26
Gel de sílice	2	s/t	21
Montmorillonita de sodio	8	s/t	58
Montmorillonita de sodio [§]	12	s/t	0
Montmorillonita de sodio	2	s/t	100
Montmorillonita de calcio	2	s/t	100
Montmorillonita de sodio	6	HDTMA	33
Montmorillonita de sodio	2	HDTMA	100
Montmorillonita de sodio	2	polifosfatos	100
Caolinita	5	s/t	56
Caolinita	2	s/t	34
Attapulgita	2	s/t	100
Hectorita	2	s/t	16

[§]En este experimento se utilizó KCN para tener el ión CN⁻.

ADSORCIÓN DEL SISTEMA MULTICOMPONENTE EN DIFERENTES SUPERFICIES

Para hacer la adsorción del sistema multicomponente se escogieron tres superficies distintas: una arcilla, carbón amorfo (carbón activado) y silicatos amorfos (silica gel).

Montmorillonita de sodio

La primera superficie que se probó fue la montmorillonita de sodio. Los experimentos se hicieron tomando 5 mL de la disolución multicomponente y agregando 1 g del mineral, el pH de la disolución se ajustó a 2. Los resultados se muestran en la Fig. 4.22.

Los compuestos no se adsorben de igual manera en la superficie del mineral. El compuesto que se adsorbe en mayor cantidad es el formaldehído (80%). Le siguen en porcentaje de adsorción el HCN (75%), el propionitrilo (66%), el ácido fórmico (58%), el acetonitrilo (30%) y, al final, el metanol con sólo un 15%.

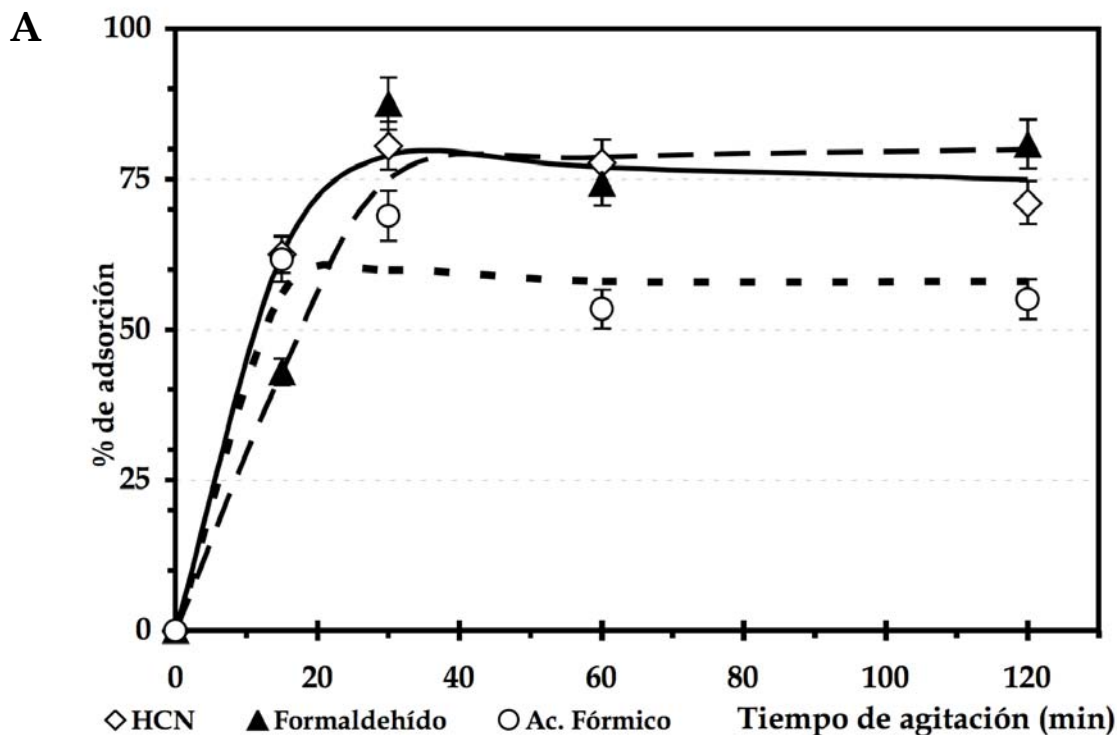


Fig. 4.22. Coadsorción de algunas moléculas que han sido detectadas en cometas y el ISM en montmorillonita de sodio (pH=2). A) Metanol, acetonitrilo y propionitrilo. Se adsorbieron todos los compuestos juntos, pero para facilitar la lectura de las gráficas los resultados se agruparon en tríos.

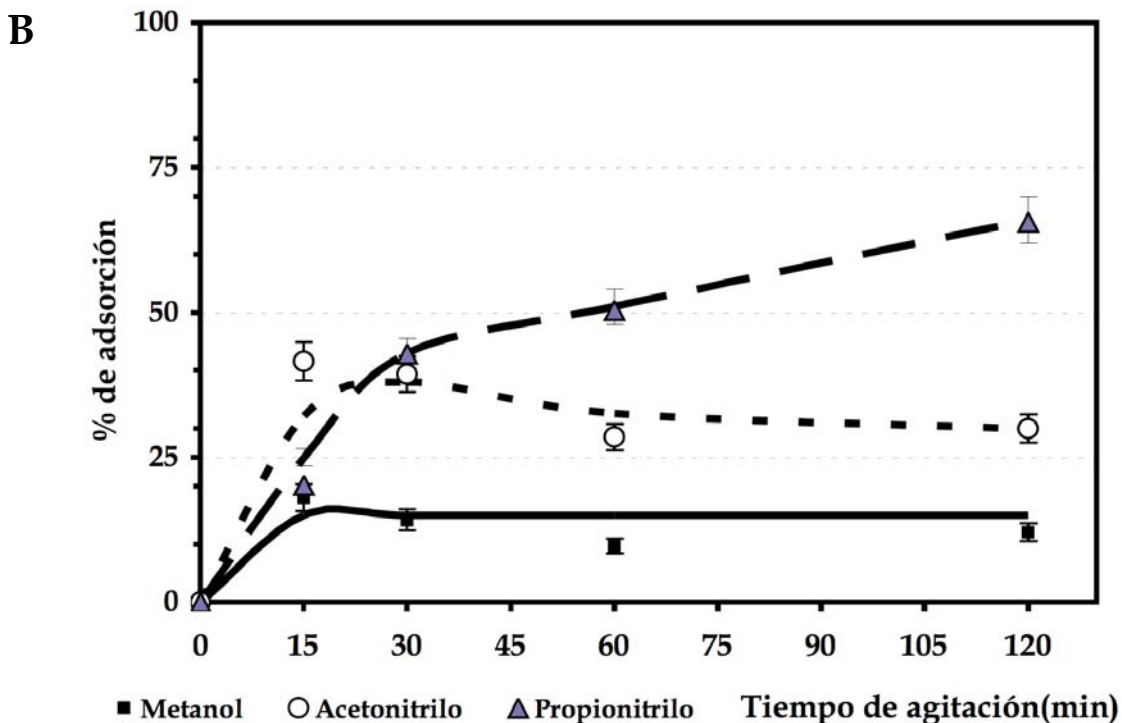


Fig. 4.22. Continuación. Coadsorción de algunas moléculas que han sido detectadas en cometas y el ISM. en montmorillonita de sodio (pH=2). B) Metanol, acetonitrilo y propionitrilo. Se adsorbieron todos los compuestos juntos, pero para facilitar la lectura de las gráficas los resultados se agruparon en tríos.

Carbón activado

Otro de los componentes que abunda en el medio interestelar es el carbón en forma amorfa, por ello se utilizó como soporte una superficie que consistía en carbón activado. Se colocó 0,1 g de carbón y se agregaron 5 mL de la disolución multicomponente.

El comportamiento de adsorción es distinto para cada uno de los compuestos en ambas superficies. Para el experimento de carbón activado el compuesto que se adsorbió mayormente fue el ácido fórmico (95%), le siguen en orden decreciente el formaldehído (92%), propionitrilo (57%), HCN (55%), acetonitrilo (37%) y metanol (35%) (Fig. 4.23).

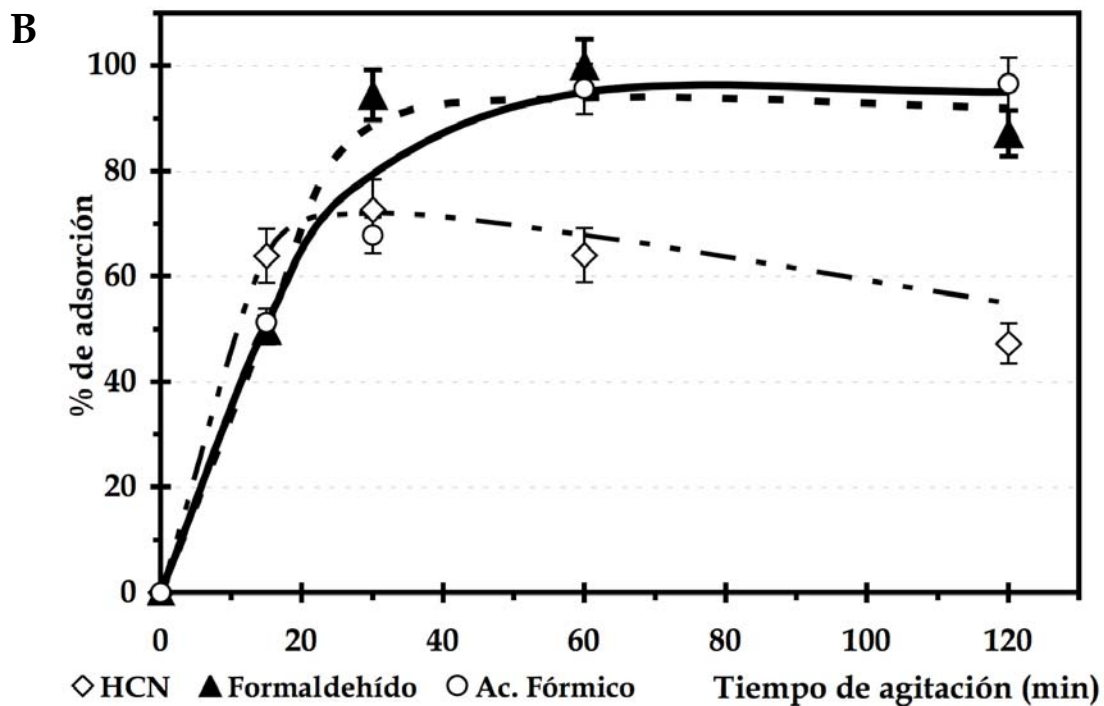
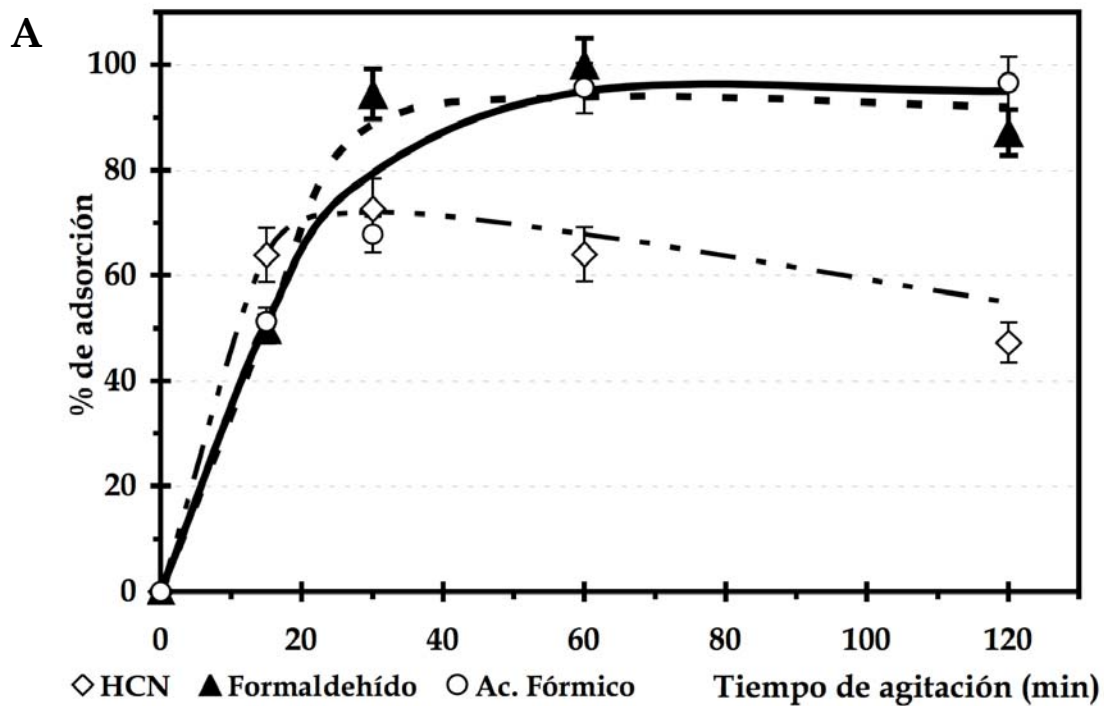


Fig. 4.23. Coadsorción de moléculas importantes en el ISM y cometas en carbón activado. A) Curvas de adsorción del ácido cianhídrico, el formaldehído y el ácido fórmico. B) Curvas de adsorción del metanol, propionitrilo y acetonitrilo.

Silicatos

Los silicatos amorfos son también abundantes en el ISM, por ello se realizaron experimentos para determinar si existía algún tipo de interacción entre éstos y los compuestos seleccionados. Se colocaron 0,1 g de sílica gel y se agregaron 5 mL de la disolución multicomponente, el pH de la disolución no se alteró.

Los resultados de la adsorción de los diferentes compuestos en la gel de sílice se observan en la Fig. 4.24. Solamente el formaldehído es adsorbido totalmente en el gel de sílice, el resto de los componentes siguen un comportamiento diferente, que comprende adsorciones desde el 43% (propionitrilo), hasta el 65% (ácido fórmico).

En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de la adsorción de cada molécula, por tipo de superficie probada. Se muestran los resultados de acuerdo con la tendencia observada, luego de 120 minutos de agitación y de alcanzar el equilibrio.

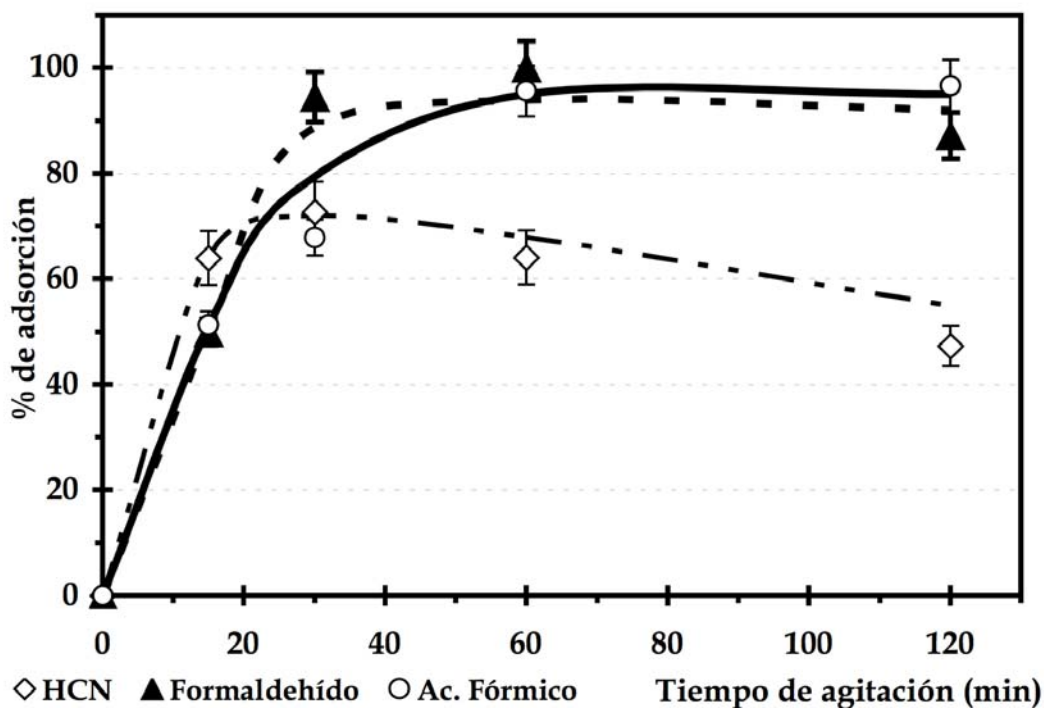


Fig. 4.24. Coadsorción de moléculas importantes en el ISM y cometas en gel de sílice. Se muestra el comportamiento para el ácido cianhídrico, el formaldehído y el ácido fórmico.

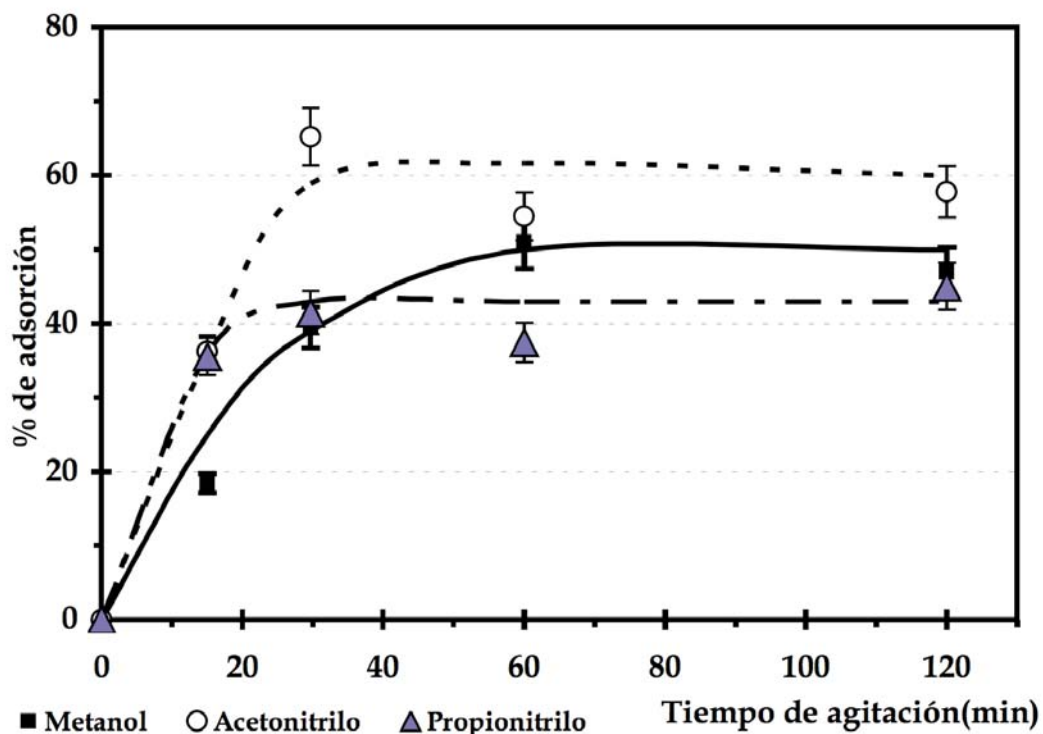


Fig. 4.24. Continuación. Coadsorción de moléculas importantes en el ISM y cometas en gel de sílice. Se muestra el comportamiento para el metanol, el acetonitrilo y el propionitrilo.

Tabla 4.3. Porcentajes máximos de adsorción de cada uno de los componentes en diferentes superficies.

Molécula	Superficie		
	Montmorillonita de sodio (pH=2)	Carbón (carbón activado)	Silicatos amorfos (gel de sílice)
Acido cianhídrico	75	55	45
Metanol	15	35	50
Formaldehído	80	92	100
Acetonitrilo	30	37	60
Acido fórmico	58	95	65
Propionitrilo	66	57	43

DESCOMPOSICIÓN DE MOLÉCULAS EN FASE HETEROGÉNEA (IRRADIADAS EN DISOLUCIÓN Y CONTACTO CON SUPERFICIES)

Se evaluó el comportamiento de descomposición (radiólisis) de sólo un componente (HCN) en presencia de olivino. A continuación se hace una descripción de este mineral.

Olivino

Es un mineral con composición $(Mg\ Fe)_2SiO_4$, es decir, un silicato ferromagnesiano, su estructura cristalina se muestra en la Fig. 4.25. Posee un sistema de cristalización rómbico de hábito variable. En general, se le encuentra en forma de pequeños cristales equidimensionales de aspecto prismático, a veces con ángulos redondeados. Entre sus propiedades físicas se pueden enumerar: densidad, generalmente de $3,3\ g/cm^3$ (puede oscilar entre 3,2-4,4 en función de la cantidad de Fe), con fractura concoidea y exfoliación imperfecta y poco visible, dureza de 6,5-7 (en la escala de Moss). Su color puede ser verde oliva, amarillento o parduzco por la mezcla de hidróxidos de Fe y Mg, de brillo vítreo. El nombre, olivino, en realidad se refiere a toda una serie continua de minerales; cuando hay ausencia de hierro se llama fosterita, pero si no hay magnesio se llama fayalita. En cualquier caso, sin embargo, su origen es volcánico (Dana 1955).

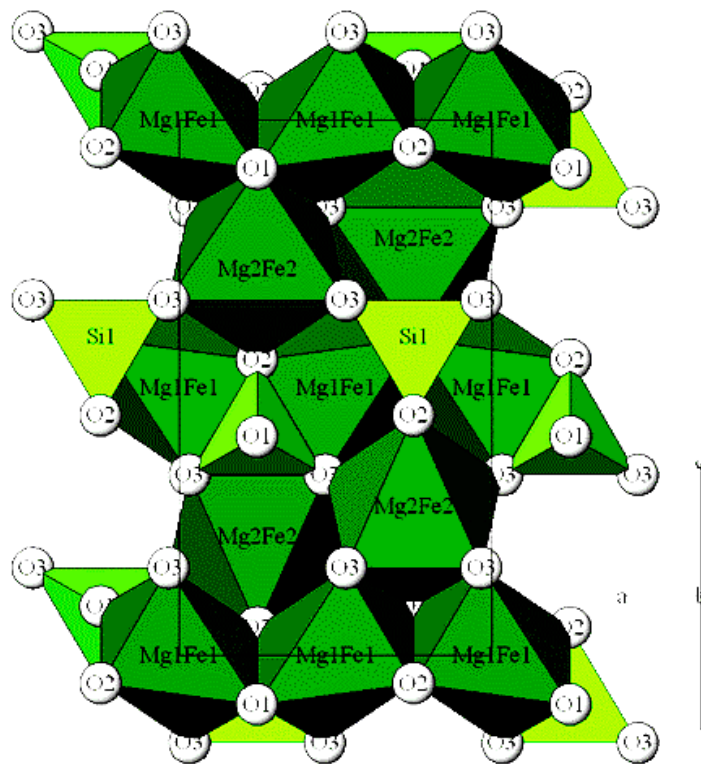


Fig. 4.25. Estructura del olivino (tomada de staff.aist.go.jp).

Procedimiento

Las muestras se prepararon pesando los fragmentos de la olivina y haciendo una ponderación, de manera que la fracción sólida (mineral) representara el 20% de cada una de las muestras. Por ejemplo, el fragmento 1, con peso 0,1643g se irradió con 0,4929 mL de la disolución de ácido. A continuación se desalojó el oxígeno burbujando argón al medio por 5 minutos; se consideró este tiempo en virtud de que se deseaba desalojar el oxígeno de la muestra, pero al mismo tiempo no se quería evaporar el HCN disuelto. Las muestras se sellaron e irradiaron a diferentes dosis.

Descomposición

Cuando se hace el análisis de la descomposición del ácido cianhídrico, en presencia del mineral, es evidente que se descompone mucho más rápido (Fig. 4.26) que cuando se irradia sin el mismo. Para ejemplificar lo dicho obsérvense los puntos correspondientes a una dosis de 10 kGy, para el sistema con el mineral y el correspondiente a 11 kGy en la radiólisis del HCN libre. Como puede notarse, la descomposición en el primer caso corresponde al 35%, mientras que para el segundo caso, el de la radiólisis de la molécula con el mineral es del 86%.

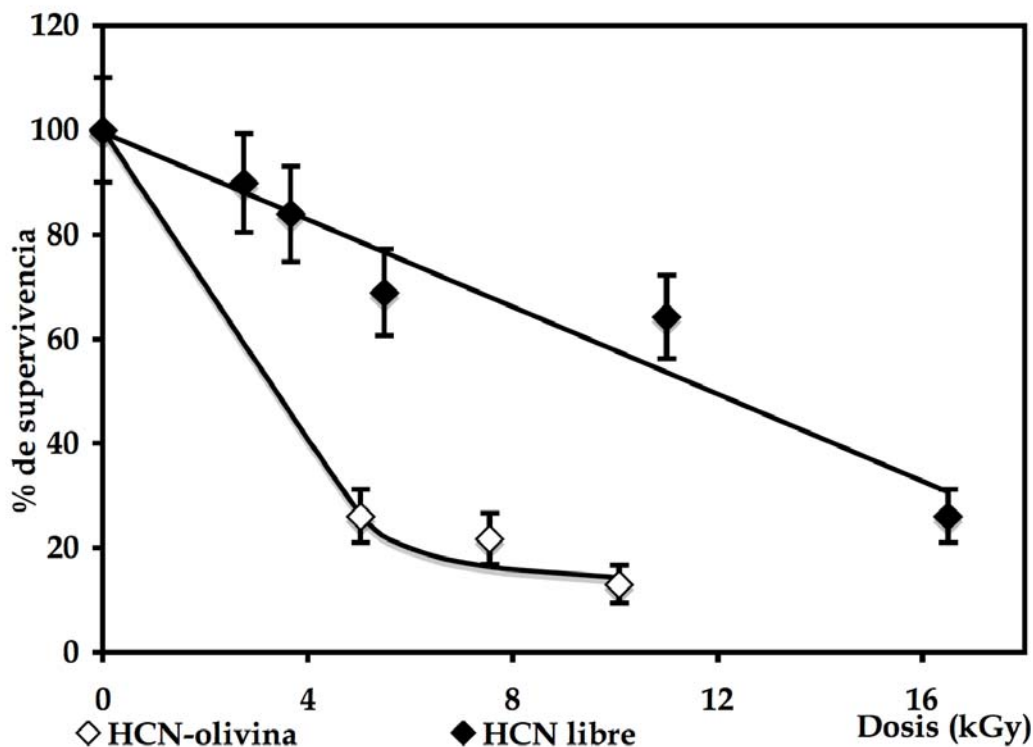


Fig. 4.26. Descomposición de HCN en función de la dosis de irradiación. Se muestra el comportamiento al ser irradiado libre en disolución y en presencia de olivina.

DISCUSIÓN

*«Les erreurs sont les portes de la découverte.»
James Joyce*

La discusión de este capítulo se dividirá también en varias secciones. En primer lugar, se discutirán los resultados obtenidos por la adsorción de las moléculas en diferentes sustratos y después se abordará el problema en torno a la descomposición de las moléculas en fase heterogénea.

Experimentos de adsorción

Existen dos mecanismos por los que un sustrato puede interactuar con las moléculas: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En el primer caso, la interacción del adsorbato con el adsorbente es de largo alcance, pero débil y se le asocia con interacciones del tipo van der Waals. En el otro caso, el de la quimisorción, la unión entre el adsorbato y el adsorbente se caracteriza por el intercambio de electrones (Attard y Barnes 2001). Es importante resaltar que la adsorción también se puede dar por los enlaces π , o interacciones de otro tipo, como fuerzas de van der Waals.

Adsorción de HCN

Como puede observarse, la adsorción del ácido cianhídrico varía cuando se modifican las condiciones de adsorción y el sustrato (Tabla 4.2).

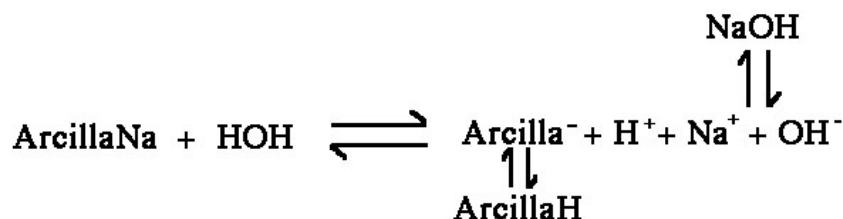
Gel de sílice. Cuando se hacen los experimentos con el gel de sílice se observa un porcentaje de adsorción cercano al 20 (20-26%), que no cambia mucho al modificar el pH de la disolución. Aunque este porcentaje parece bajo, representa lo equivalente a la adsorción de 0,027 g del ácido por gramo de gel de sílice.

Por su naturaleza polar, se sabe que el gel de sílice interacciona con las moléculas principalmente por adsorción física. Otra característica sobresaliente es que el gel de sílice puede liberar las sustancias adsorbidas al aumentar su temperatura; en el caso del HCN, con un punto de ebullición muy bajo, esta capacidad de desorción puede ser muy importante para poner el HCN a disponibilidad en el ambiente en que se presente.

Arcillas. Se probaron diferentes minerales arcillosos para determinar su interacción con el HCN. Algunas de las arcillas probadas pertenecían al grupo de las 2:1, tal es el caso de la montmorillonita; otras al de las 1:1 (como la caolinita) y, finalmente se probaron también arcillas fibrosas como la attapulgita.

Montmorillonita. La montmorillonita se seleccionó por ser una de las arcillas más ampliamente distribuidas en la naturaleza. Ésta se puede formar fácilmente, en la Tierra, por diferentes mecanismos que incluyen el intemperismo, la sedimentación y la diagénesis (Harder 1986). Además, este tipo de arcillas (esmeclitas) han sido detectadas en lugares como Marte (Léveillé y Konhauser 2007), y en condritas carbonáceas (Chang y Tebunch 1986).

Existen diferencias de adsorción del HCN en la montmorillonita si se modifican las condiciones del medio. En primer lugar, la adsorción de la molécula del HCN a pH natural de la disolución heterogénea (pH=8), es de sólo el 58%. Es importante resaltar que las arcillas sódicas, suelen disociarse, provocando la liberación del sodio y la producción de hidróxido de sodio, lo que hace que el medio se alcalinice y pueda alcanzar valores muy altos de pH, cercanos a 9. En este caso, la disociación no se da completamente, pues el pH de la disolución de arcilla-HCN es cercano a 8. Esto puede explicar la adsorción parcial del HCN en la arcilla y el aumento de pH en la disolución.



Cuando se intentó realizar la adsorción de una molécula que se disocia completamente (KCN) en agua, se vio que la adsorción no se presenta. Sin embargo, el cambio en el porcentaje de adsorción es notable cuando el pH se ajustó a 2. Para explicar las diferencias encontradas, se construyó una curva de distribución de especies para el ácido cianhídrico (Fig. 4.27). La curva muestra que por debajo y alrededor de pH=7 el HCN se encuentra en su forma molecular, mientras que por encima de este valor, la especie predominante es el CN⁻. El CN⁻ es una especie que por estar cargada negativamente no es capaz de entrar en el canal interlamilar de la arcilla, que aloja típicamente iones positivos (*i. e.* Na⁺). Si bien, a pH neutro o ácido el ácido cianhídrico se encuentra en forma molecular y sin carga neta, es una molécula pequeña que puede entrar con relativa facilidad en el canal, además la presencia de enlaces π también contribuye a la adsorción.

En las arcillas 2:1, como la montmorillonita, la adsorción se puede dar en dos sitios específicos: el canal o las orillas de la arcilla. En el canal se encuentran iones (cationes) que contrarrestan las cargas no balanceadas de la estructura de la arcilla y puede ser bloqueado con aminas cuaternarias. En este caso, el bloqueo se llevó a cabo con HDTMA y la adsorción de la molécula se dio sólo en un 33%. Esto indica que ese 33% no se adsorbe en el canal interlamilar. Cuando se modifica el pH, acidificándolo, y se repite el experimento con la arcilla bloqueada en el canal, se observó nuevamente un máximo de adsorción (100%). En este caso, lo que está ocurriendo es que el cambio de acidez provoca la salida de la amina del canal interlamilar, que es desplazada, dejando el espacio libre para ser nuevamente ocupado por la molécula de ácido cianhídrico, esto fue verificado por la reacción con el reactivo de Nessler. Por otro lado, cuando se bloquearon las orillas del mineral, con polifosfatos, la adsorción volvió a ser máxima. Estas evidencias refuerzan nuestra idea de que la adsorción del HCN en la montmorillonita se da, principalmente en el canal interlamilar, no por intercambio catiónico y que los cambios de acidez en el medio promueven o evitan la adsorción de la molécula.

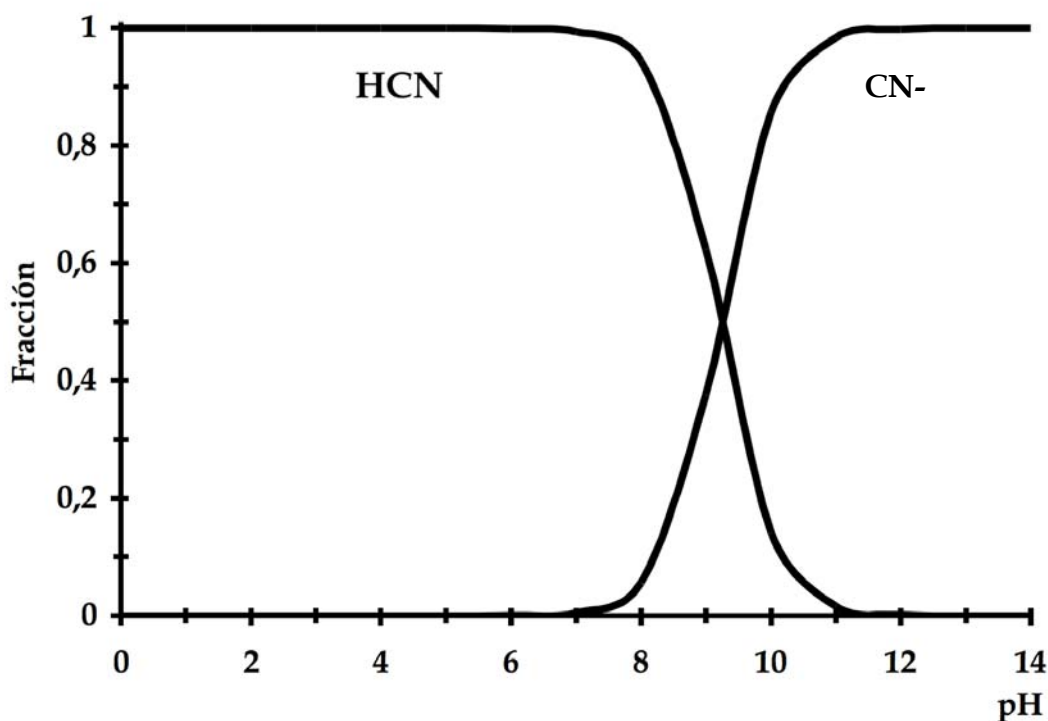
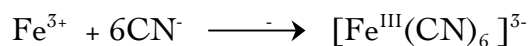
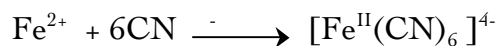


Fig. 4.27. Diagrama de distribución de especies para el HCN en función del pH.

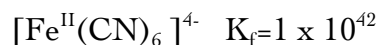
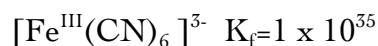
Por otro lado, la adsorción de HCN en la montmorillonita, se piensa se está realizando por quimisorción; debido a que cuando la montmorillonita se pone en contacto con la disolución de HCN la disolución heterogénea cambia su típico color amarillento a un verde azulado, en la parte de contacto de la arcilla con la disolución. Se sabe que el grupo ciano es uno de los nucleófilos más reactivos que existen y que puede reaccionar fácilmente con los metales de transición para formar compuestos estables. El ión cianuro se une al hierro (Fe^{3+}) para formar el ión ferricianuro (Brown y LeMay 1990).



De la misma manera puede unirse al hierro (Fe^{2+}) y formar el ión ferrocianuro



Un aspecto muy remarcable es el hecho de que los valores de las constantes de formación para ambos iones metálicos complejos es muy alta:



Los iones así formados se pueden unir al hierro de tal manera que se forma un complejo azulado, el llamado azul de Prusia o de Turnbull, dependiendo del estado de oxidación del hierro. En cualquier caso, lo que se forma es un complejo de seis iones cianuro coordinados con iones de hierro (Fig. 4.28).

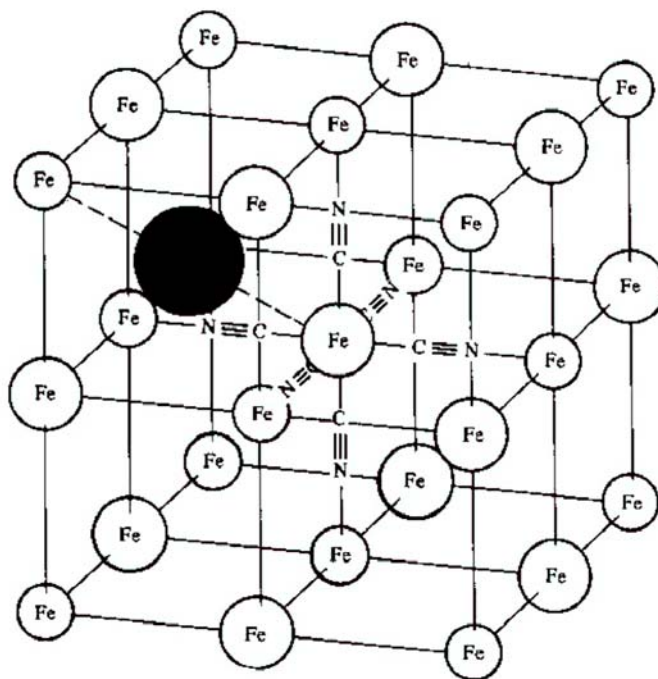
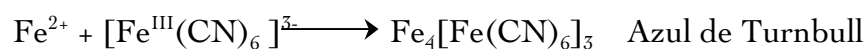
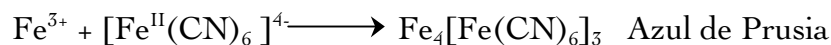


Fig. 4.28. Estructura cristalina del azul de Prusia o complejo de hexacianoferrato. La fórmula condensada es $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. En algunos casos, la fórmula química puede incluir sodio, amonio o potasio.

Caolinita. La caolinita también se seleccionó por ser uno de los minerales arcillosos más ampliamente distribuidos en el mundo. Cuando la molécula de HCN interacciona con él se presenta una retención de la molécula sobre la superficie del mineral, que también varía en función del pH de la disolución, aunque la caolinita no posee un canal donde se aloje la molécula. Tiene, sin embargo, una estructura laminar que permite la adsorción de la molécula, llegando a un 56% a pH natural. La caolinita a $\text{pH} \leq 4$ tiene un alto poder de floculación³; en nuestros resultados ello se traduce en la disminución en el porcentaje de adsorción al ajustar el pH a 2.

³ **Floculación** es el proceso por el cual un soluto se separa de la solución en forma de un precipitado. También hace referencia al proceso por el que pequeñas partículas se agregan y precipitan.

Hectorita y paligorskita. Si bien ninguna de las dos arcillas es muy abundante en la naturaleza se probaron porque ambas tienen propiedades interesantes. La hectorita, por sus características no permite que se cambie la acidez del medio sin que se presente una gelificación y presenta una adsorción de sólo el 16%. Por otro lado, la paligorskita es una de las arcillas que se pudieron haber formado en la Tierra Primitiva por la acción de los fluidos hidrotermales (Cairns-Smith y Hartman 1986). Esta arcilla (paligorskita) al poseer una alta área superficial y una estructura en forma de canales, permite que se adsorba la totalidad del HCN presente en disolución.

¿Por qué unas arcillas adsorben más que otras? Por un lado, la adsorción depende en buena medida de la capacidad de intercambio catiónico (CEC Cation Exchange Capacity, por sus siglas en inglés), que es la suma de todos los cationes, que se pueden intercambiar y que un mineral puede adsorber a un determinado pH. La CEC es una medida indirecta del total de cargas negativas de la arcilla, en los suelos, se le relaciona con la fertilidad, la capacidad de retención de nutrientes, etc. Las cargas se producen en los minerales por distintas causas: sustituciones isomorfas en la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies o por la disociación de los grupos hidroxilos expuestos (García-Romero y Suárez Barrios s.f.).

Las sustituciones isomorfas producen la llamada carga permanente que representa el 80% de la carga neta y no depende de condiciones externas como el pH y la actividad iónica. Los otros dos (enlaces insaturados en los bordes y superficies y la disociación de los hidroxilos) si varían en función de estas dos variables y representan el 20% de la carga. En la Tabla 4.4 se muestra un resumen de la capacidad de intercambio catiónico para algunas arcillas. Los valores de CEC sirven para ilustrar las diferencias encontradas en las diferentes arcillas probadas. Mientras que la caolinita presentó una baja adsorción y tiene sólo valores pequeños de CEC, la montmorillonita tiene un alta CEC y presentó una alta adsorción de la molécula de HCN. La paligorskita, por su parte, presenta una alta capacidad de adsorción, pero no debido a su CEC, si no más bien a su alta área específica (Tabla 4.4), que se da por la presencia de canales estructurales.

Tabla 4.4. Capacidad de intercambio catiónico y área superficial para algunas arcillas. En negritas se resaltan los valores para las arcillas empleadas en este estudio.

Arcilla	Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g)	Área específica (m ² /g)
Caolinita	3-5	<15
Halloysita	10-40	<60
Illita	10-50	<50
Palygorskita	20-35	100-200^b
Montmorillonita	80-200^s	80-300

*Modificada de García-Romero y Suárez Barrios (s.f.).^sEn el caso de la montmorillonita de sodio usada, se sabe que posee una CEC de 101 meq/g.^bLa superficie específica teórica para la paligorskita se calcula cerca de 900 m²/g pero la superficie accesible es inferior.

Interacción de compuestos cometarios con diferentes superficies

En primer lugar es necesario mencionar que los estudios del sistema multicomponente se circunscribieron sólo al campo de la adsorción. Esto se dio debido a que el comportamiento de sólo un componente (ácido cianhídrico) es muy complejo y agregar más compuestos hace que se complique mucho más el sistema. De cualquier manera, este estudio prospectivo de adsorción nos indica que la adsorción de cada uno de los componentes es distinto (Tabla 4.3) en las superficies probadas. Para el ácido cianhídrico y el propionitrilo la montmorillonita es un mejor sustrato, pues es en este mineral que presentan un porcentaje de adsorción mayor. El ácido fórmico es retenido mucho mejor en el carbón activado. Por su parte, el resto de los compuestos presentan una adsorción mayor en la gel de sílice (formaldehído, metanol y acetonitrilo).

En la experimentación con el sistema monocomponente, ya se había determinado que la adsorción del ácido cianhídrico en la montmorillonita, se veía favorecida con el cambio de acidez del medio. En este caso, bajo las mismas condiciones de acidez, la adsorción del HCN es máxima en este sistema, pero no logra adsorberse completamente. Existe un número reducido de sitios activos en que las moléculas pueden interactuar, por ello aunque el ácido cianhídrico se está uniendo efectivamente, el porcentaje de adsorción de esta molécula disminuye al tener que competir con otras especies por los espacios.

En el caso del carbón activado, éste se presentó como la mejor superficie, en términos generales para la adsorción de las moléculas propuestas en el modelo. La capacidad de adsorción del carbón activado depende tanto de su estructura, como de su naturaleza química. En su estructura el carbón activado, presenta átomos de carbono con valencias no saturadas. La estructura y la naturaleza química hacen que la superficie del carbón no sea inerte y que se afecte la adsorción de ciertas moléculas (Rodríguez-Reinoso 2004). El carbón activado es naturalmente hidrófobo, pero luego de la activación, y dependiendo de los grupos funcionales que se fijen, la hidrofobicidad se reduce. El mismo proceso de activación hace que el carbón activado tenga una naturaleza anfotérica y esto le da la capacidad de adsorber moléculas de distinta naturaleza (Rodríguez-Reinoso 2004), como en este caso.

En el caso del gel de sílice, el comportamiento de los compuestos depende fundamentalmente de las propiedades físicas del adsorbente. Se explicó que en el gel de sílice la adsorción se da por fisisorción, principalmente por fuerzas de van der Waals. Ello hace que los compuestos se adsorban con diferente intensidad en este soporte. Las moléculas empleadas en los estudios de adsorción presentan diferente polaridad, lo que determina su adsorción diferencial. De acuerdo con la regla general, el orden de polaridad, por grupos funcionales, es el siguiente:

amida > ácido > alcohol > cetona \approx aldehído > amina > éster > éter > alcano

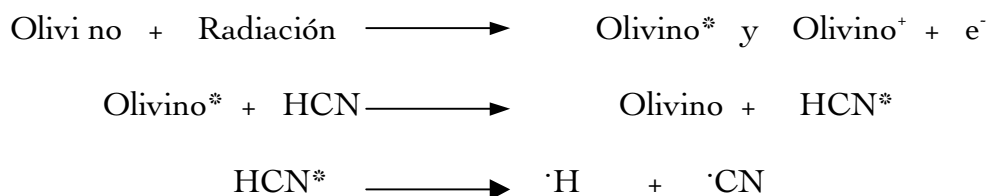
Resalta el hecho de que en este sistema sean los compuestos polares los que se unen con mayor facilidad a la superficie del gel de sílice. Por ejemplo, el metanol que es un compuesto polar se adsorbe más en el gel de sílice, respecto de las otras superficies probadas. El formaldehído, con una polaridad intermedia, presenta una adsorción total en la superficie. Mientras que, el propionitrilo que no es tan polar presenta el porcentaje más bajo de adsorción en esta superficie.

Radiólisis de HCN en presencia de olivino

La descomposición del ácido cianhídrico en presencia del olivino se modifica respecto del sistema que se irradió sin el mineral. El mecanismo de interacción de la radiación con el sistema es difícil de vislumbrar, sin embargo hay pistas que nos pueden ayudar a acercarnos al proceso de manera preliminar.

La interacción de la radiación ionizante con los sólidos produce tanto la excitación como la degradación del mismo, igual a lo que ocurre con el agua. Sin embargo, se puede producir también un almacenaje y transferencia de energía por parte del sólido hacia la molécula que con que interactúa (Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza 1999). El efecto de la radiación dependerá, por supuesto de la naturaleza del material y de la naturaleza misma de la radiación (Johnson 1970). En los sólidos de naturaleza cristalina, como en este caso, la transferencia y propagación de la excitación, degradación o transferencia ocurre de manera coordinada (Grigoriev y Trakhtenberg 1996). Es el fenómeno de almacenaje y transferencia de energía, el que promueve la descomposición del HCN, en presencia del mineral.

El olivino puede ser alterado en primera instancia, almacena energía y, posteriormente, la transfiere a la molécula, promoviendo su descomposición. En términos muy burdos se propone que el siguiente esquema podría explicar la descomposición del ácido cianhídrico:



Por supuesto, es necesario continuar con el estudio de este sistema para entender el proceso con detalle. Del mismo modo, es menester realizar simulaciones parecidas, pero empleando otros compuestos y de esta manera verificar si el olivino promueve la descomposición de otras moléculas o bien, determinar el papel del mineral en cada uno de los experimentos.

COMENTARIOS FINALES AL CAPITULO

En el contexto de la evolución química, el papel de los ambientes heterogéneos debió ser fundamental. De manera muy particular, el papel de los sólidos debió haber sido crucial no sólo en la Tierra primitiva si no también en otros lugares del Sistema Solar donde la interacción de las moléculas se da con superficies sólidas: en los cometas, el polvo interestelar o, incluso en las atmósferas de otros planetas. En el polvo interestelar, por ejemplo, los granos de polvo funcionan como nucleadores en que las moléculas acrecen y forman mantos.

En este trabajo prospectivo se demostró, por un lado la complejidad de este tipo de relaciones y, por otro, que los estudios que se hacen pueden derivar en muchos

otros. Sin duda la interacción de los sólidos con las diferentes moléculas puede ser estudiada desde varias perspectivas.

No se conoce con certeza la naturaleza de los procesos que ocurren cuando un sólido interacciona con moléculas complejas. Sin embargo, con los resultados obtenidos por los de estudios de adsorción es fácil proponer a las arcillas como sitios específicos en que las moléculas orgánicas podían ser almacenadas y concentradas, por diferentes mecanismos. La naturaleza de la superficies minerales afecta de manera importante la adsorción de las moléculas. Los minerales que poseen una alta capacidad de intercambio catiónico (como la montmorillonita), o las que poseen una alta área específica (como la attapulgita) son excelentes como adsorbentes.

Por otro lado, la adsorción puede darse por diferente tipo de interacciones, físicas o químicas e incluso una mezcla de ambas, lo que es importante para determinar la capacidad de liberación (desadsorción) de las mismas moléculas. En el caso de la montmorillonita y la formación de complejos de hierro, es notable el hecho de que los ferrocianuros y ferricianuros quizá fueron muy abundantes en la Tierra primitiva (Beck 1978). También resalta el papel de las superficies en la adsorción de las diferentes moléculas, por ejemplo, en el caso del gel de sílice y el carbón activado, que brindan un símil adecuado de los componentes amorfos en el espacio.

El papel de las superficies minerales como catalizadoras, almacenes y concentradoras, de las diferentes moléculas bioorgánicas debe ser estudiado con mucho más cuidado. Se requiere de estudios como éste en que las variables sean controladas para conocer la naturaleza de las interacciones.

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO

- Attard, G. y C. Barnes. (2001). *Surfaces*. Oxford University Press. New York. 93 pp.
- Beck, M.T. (1978). Prebiotic coordination chemistry. The posible role of transition metal complexes in Chemical Evolution. **En:** *Metal ions in Biological Systems Vol. 7*. H. Siegel (Ed.) Marcel Dekker, New York. Pp. 1-28.
- Bernal, L., Cabezas, H., Espitia C., Mojica J. y J. Quintero. (2003). Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **XXVII**: 569-578.
- Bravo, N.P. (2004). *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. Tesina. Licenciatura en Química. Facultad de Ciencias exactas y Naturales. Universidad de Belgrano. España. 37 pp.
- Brown, T.L. y H.E. LeMay. (1990). *Química. La Ciencia Central*. Prentice Hall, México. 893 pp.
- Cairns-Smith A.G. y H. Hartman. (1986). *Clay minerals and the Origin of Life*. Cambridge University Press. Cambridge. Pp. 64-75.

- Chang S. y T.E. Bunch. (1986). Clays and organic matter in meteorites. **En:** *Clay Minerals and the Origin of Life*. A.G. Cairns-Smith y H. Hartman (Eds.). Cambridge University Press. Cambridge. Pp. 116-129.
- Chang, S. (1994). The planetary setting of prebiotic evolution. **En:** *Early Life on Earth. Nobel Symposium No. 84*. (Nobel Symposium y S. Bengtson Eds.) Columbia University Press. New York. Pp. 10-23.
- Chyba, C. (1992). The violent Environment of the Origin of Life. **En:** *Frontiers of Life*. J.T.V. Tran, K. T V. Tran, J.C. Mounoluou, J. Scheider y C. Mc Kay (Eds.). Gif-sur-Yvette, Francia. Editions Frontiers. Pp. 97-104.
- Chyba, C. y C. Sagan. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*. **355**: 125-132.
- Cotton F.A. y G. Wilkinson. (1974). *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa. México Pp. 307-315.
- Dana, E.S. (1955). *A textbook of mineralogy with an extended treatise on crystallography and physical mineralogy*. J. Willey. Nueva York. 851 pp.
- Domínguez, J.M., y I. Schifter. (1992). *Las arcillas:: el barro noble*. Colección. La Ciencia desde México, Número 109. Fondo de Cultura Económica. México. 96 pp.
- García-Romero, E. y M. Suárez-Barrios (s.f.). *Las arcillas propiedades y usos*. Universidad Complutense de Madrid y Universidad de Salamanca. 25 pp.
- Greenberg, J.M. (1998). Making a comets nucleus. *Astronomy and Astrophysics*. **330**: 375-380.
- Grigoriev, E.I. y L.I. Trakhtenberg. (1996). *Radiation-chemical Processes in Solid Phase. Theory and Application*. CRC Press Inc., Florida. 216 pp.
- Guzmán-Marmolejo, A. (2006). *Simulación de microambientes primitivos: radiólisis de bases púricas y pirimidínicas en presencia de una arcilla*. Tesis Maestría. Instituto de Ciencias Nucleares. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 62 pp.
- Harder, H. (1986). Síntesis of iron-rich clays un environments with little or no oxygen. **En:** A.G. Cairns-Smith y H. Hartman (Eds.). *Clay Minerals and the Origin of Life*. Cambridge University Press. Cambridge. Pp. 91-96.
- Johnson, E. (1970). *The radiation-induced decomposition of inorganic molecular ions*. Gordon and Breach Science Publishers. New York. 144 pp.
- Kasting, J.F. (1993a). Evolution of the Earth's Atmosphere and Hidrosphere. **En:** *Organic Geochemistry: principles and applications*. M.H. Engel y S.A Macko (Eds.). Plenum. Press. New York. Pp. 611-623.
- Kasting, J.F. (1993b). Earth's Early Atmosphere. *Science*. **259**: 920-926.

- Laszlo, P. (1987). Chemical Reactions on Clays. *Science*. **235**:1473-1477.
- Léveillé, J. y K.O. Konhauser. (2007). Geomicrobiology of clay minerals: implications for life on early Mars. *Lunar and Planetary Science Conference*. XXXVIII, 1444.
- Lowe, D. (1994). Early environments: Constraints and opportunities for early evolution. **En:** *Early Life on Earth. Nobel Symposium No. 84*. Nobel Symposium y S. Bengtson (Eds.). Columbia University Press. New York. Pp. 24-35.
- Miller, S. y L. Orgel. (1974). *The Origins of Life on the Earth*. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 229 pp.
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán G. y Ramos-Bernal, S. (1992). *El papel de las arcillas en la etapa prebiótica de la Tierra*. **En:** Segundo Taller Iberoamericano sobre Tamices Moleculares, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. A.M., Maubert, y P. Bosch, México. Pp. 144-153.
- Nuth, J.A., Brearley, A.J., y E.R.D. Scott. (2005). Microcrystals and Amorphous Material in Comets and Primitive Meteorites: Keys to Understanding Process in the Early Solar System. *Chondrites and the Protoplanetary Disk ASP Conference Series*. **341**: 675-700.
- Ootsubo, T., Watanabe, J., Kawakita, H., Honda, M. y R. Furusho. (2007). Grain properties of Oort cloud comets: Modeling the mineralogical composition of cometary dust from mid-infrared emission features. *Planetary and Space Science*. **55**: 999-1196.
- Ramos-Bernal, S. y A. Negrón-Mendoza. (1999). Condensed matter surfaces in Prebiotic Chemistry. **En:** *Astrobiology. Origins from the Big-Bang to Civilisation*. J., Chela Flores, G.A. Lemarchand. y J. Oró. (Eds.). Pp. 267-270.
- Rodríguez-Reinoso, F. (2004). Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. *Química en Unidades, Revista del Departamento de Química. Universidad de los Andes*. Bogotá Colombia. **1**: 43-52.
- Sagan, C. y G Mullen. (1972). Earth and Mars: Evolution of Atmospheres and Surface Temperatures *Science*. **177**: 52-56.
- Swartzen-Allen S.L. y E. Matijević. (1975). Colloid and surface properties of clay suspensions: II. Electrophoresis and cation adsorption of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. **50**: 143-153.
- Schidlowski, M.; Appel, P.W.V.; Eichmann, R. y Junge, C. E. (1979). Carbon isotope geochemistry of the 3.7x10⁹-yr-old Isua sediments, west Greenland: implications for the Archean carbon and oxygen cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **43**: 189-199.
- van Olphen, H. (1977). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: for clay Technologist, Geologist and Soil Scientist*. John Wiley & Sons. New York. Pp. 57-82.

- Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals. Chemistry, origins uses and environmental significance*. Chapman & Hall, London. 198 pp.
- Zamora, B. (2005). *Radiólisis del ácido acético en medio acuoso y en presencia de caolinita y sus implicaciones en Evolución Química*. Tesis Licenciatura (Química). Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 35 pp.

CAPÍTULO QUINTO

DISCUSIÓN GENERAL

“Mais comme un homme qui marche seul et dans les ténèbres, je me résolus d’aller si lentement, et d’user de tant de circonspection en toutes choses, que, si je n’avançais que fort peu, je me garderais bien, au moins, de tomber.”

*René Descartes
Discours de la méthode*

En este capítulo final se presenta una recopilación de las ideas generales que cimientan este proyecto. Además, se discuten de manera general las ventajas y limitaciones del modelo propuesto. Posteriormente, se hace una breve reflexión sobre los estudios a futuro (perspectivas) y se muestran las conclusiones obtenidas a partir de este trabajo.

¿POR QUÉ ESTUDIAR LOS COMETAS? Y MÁS AÚN ¿POR QUÉ ESTUDIAR LOS HIELOS?

Los cometas son cuerpos muy interesantes por varias causas, en primer lugar son cuerpos muy antiguos, tienen, además, una composición (rica en hielos y moléculas orgánicas) que los sitúa como lugares donde pueden haber ocurrido y aún estar ocurriendo reacciones químicas, promovidas por la radiación, que han provocado un aumento en la complejidad de los mismos. Por otro lado, pudieron haber contribuido con materia orgánica y agua, para formar el reservorio de moléculas a partir de las cuales evolucionó la vida. En este sentido, Chamberlin y Chamberlin (1908) fueron los primeros en sugerir que la materia extraterrestre pudo haber jugado un papel fundamental en el origen de la vida en la Tierra. Después, Joan Oró en la década de los 60 propuso que los cometas funcionaron como acarreadores de materia orgánica para la Tierra. Desde entonces diversas líneas de investigación han abordado el problema y sus hallazgos han reforzado la idea de la importancia de los aportes extraterrestres, no sólo cometarios, sino por otros mecanismos, en el proceso de evolución química. Ello implica que, no sólo los procesos planetarios, fueron importantes para promover reacciones en la Tierra primitiva; si no que la contribución extraterrestre fue fundamental.

Las reacciones químicas de descomposición o formación de otras moléculas, (promovidas por la radiación ionizante) que están ocurriendo o que ocurrieron en los cometas son centrales en el planteamiento de nuestra hipótesis. Sin embargo, si bien los resultados obtenidos tienen cabida en el campo de la evolución química, ésta no se restringe a la Tierra primitiva, pues los granos en el medio interestelar también pudieron experimentar los mismos procesos. Los resultados que se obtuvieron

pueden ser aplicados a la superficies de granos interestelares, a los núcleos de cometas y, como conocimiento básico, para comprender la naturaleza de la interacción de la radiación con la materia. Los estudios llevados a cabo en esta investigación pueden ser aplicados a diferentes condiciones y diferentes escenarios, desde soluciones líquidas hasta sistemas en que los hielos sean la fase predominante y existan microambientes acuosos .

REFLEXIÓN SOBRE LOS MODELOS PROPUESTOS

Elección de los componentes

El origen de la vida es un campo de investigación muy prolífico y con muchas interrogantes por resolver. Si bien no se conocen las condiciones reales en que la vida se originó pudiera ser que ocurriera en circunstancias adversas para la vida actual. En cualquier caso, el origen de la vida debió haber sido precedido por un proceso de evolución química, durante el cual las moléculas orgánicas se complicaron y evolucionaron.

En esta tesis se destaca el papel de las contribuciones extraterrestres, particularmente de los aportes cometarios, al proceso de evolución química. Sin embargo, el estudio de los cometas, como cuerpos de naturaleza compleja que son, se dificulta si éste no se realiza por medio de aproximaciones y modelos ya sea teóricos o bien experimentales.

En este contexto, existen diversas formas de aproximarse al estudio de los cometas. El enfoque experimental que se presentó en esta tesis surge desde la perspectiva de la química de radiaciones y su importancia en el campo de la evolución química. En primera instancia, se evaluó la descomposición de moléculas que han sido identificadas en los núcleos cometarios (Capítulo 2) y se siguió la síntesis de compuestos con importancia biológica actual por la acción de la radiación ionizante (Capítulo 3). Los compuestos se seleccionaron tanto por su presencia en los núcleos cometarios como por la importancia que han mostrado en los estudios de evolución química como precursores de moléculas bioorgánicas complejas. En este sentido en la Fig. 5.1 se muestra un breve resumen (modificado de Oró y Cosmovici 1997) en el que se muestra la importancia de las moléculas cometarias y su relación con los estudios de evolución química.

A manera de resumen diremos que el ácido cianhídrico y sus derivados son moléculas muy versátiles desde el punto de vista químico, capaces de originar compuestos de importancia biológica actual (aminoácidos, bases púricas, pirimídicas, ácidos carboxílicos). En tanto que, el formaldehído es clave en la síntesis de azúcares, como la ribosa. La importancia de detectar moléculas de importancia biológica actual subyace en que una de las premisas de los estudios en el campo de la evolución química es que las moléculas que actualmente son importantes para los organismos actuales lo fueron también en el pasado. Es decir, que las moléculas clave: aminoácidos, ácidos carboxílicos, bases púricas y pirimídicas, azúcares, proteínas, ácidos grasos, etc. fueron importantes y claves para la aparición de la vida.

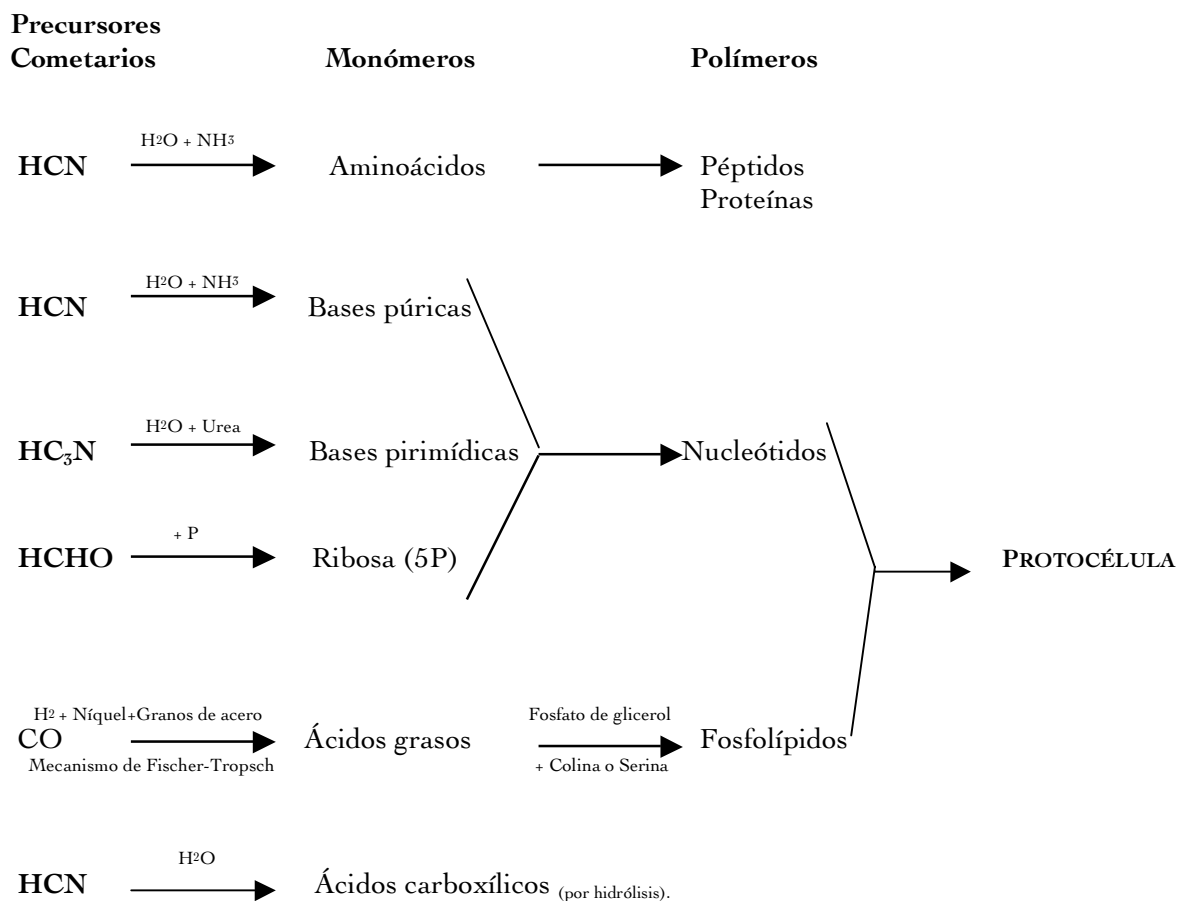


Fig. 5.1. Importancia prebiótica de algunos de los precursores cometarios utilizados. Modificado de Oró y Cosmovici (1997).

¿Por qué estudiar la descomposición de las moléculas?

Los estudios de descomposición por radiación (radiólisis) de las moléculas cometarias son útiles en dos sentidos: en primer lugar nos muestran la vulnerabilidad de los diferentes compuestos ante la radiación. Al mismo tiempo, nos revelan, indirectamente, su capacidad para formar nuevas moléculas.

Los compuestos seleccionados siguen una dinámica de descomposición diferencial, que está determinada por dos factores claves: las velocidades de reacción y la concentración de estos compuestos. El producto de estas dos variables, en química de radiaciones, se conoce como *reactividad* ($R = k_a [A]$). Evidentemente, la reactividad determina el camino que seguirán las reacciones ulteriores. La tasa de descomposición diferencial nos indica que, a diferentes dosis, las moléculas sobrevivirán diferencialmente. Por ejemplo, a una dosis de 16,5 kGy, la molécula más lábil, de entre las estudiadas, es el ácido cianhídrico y la más estable es el ácido fórmico. Esta diferencia nos puede indicar que el ácido cianhídrico es una de las moléculas con mayor potencial para originar nuevas. Quizá a primera vista no resulte muy interesante este hecho, pero recordando el esquema de la página anterior, no

podemos pasar por alto que es el mismo HCN el precursor cometario que origina la mayor cantidad de moléculas de importancia biológica actual. Podemos, por tanto, sugerir que el ácido cianhídrico tiene una gran capacidad de originar nuevos compuestos. Por otro lado, es necesario poseer una fuente de producción efectiva que esté sintetizando el HCN continuamente. La importancia del ácido cianhídrico y sus derivados, como moléculas con una importancia prebiótica considerable ha sido demostrada en éste y otros trabajos (consultar el Capítulo 3 para los resultados de este trabajo y la bibliografía citada para ampliar lo dicho).

Importancia de los estudios de soluciones mixtas

Los estudios previos de descomposición realizados, como se explicó en el Capítulo 3, estaban circunscritos básicamente a la radiólisis de soluciones simples de estos compuestos. La información de los trabajos en que se simulaba la radiólisis de soluciones complejas es escasa. Sin embargo, Chacón-Baca (1991) hace un estudio de irradiación de soluciones complejas, cuya intención era la de estudiar la radiólisis de un sistema multicomponente a dosis muy altas (del orden de MGy y a temperatura de aproximadamente 289 K). Los resultados del orden de descomposición de las moléculas coincide en buena medida con lo que se encontró en este trabajo, al irradiar los componentes por separado. Es decir, ácido cianhídrico > metanol > propionitrilo > acetonitrilo > formaldehído > ácido fórmico, excepto que según nuestros datos el acetonitrilo es menos reactivo que el propionitrilo. Quizá las diferencias encontradas se deban a la competencia de los radicales por los sustratos y a la interconversión entre unos y otros.

El dilema de las temperaturas

"Algunos de los procesos prebióticos son reproducibles, en líneas generales en el laboratorio y se ha comprobado que el medio acuoso o líquido es el más idóneo para su desarrollo. Por tanto, es casi seguro que la vida brotó en lo que se ha llamado mar primordial u océano primitivo."
Joan Oró

En este trabajo se destacan los estudios de descomposición a dos diferentes temperaturas (77 y 310 K). Los experimentos realizados a temperatura ambiente (310 K) se realizaron en primera instancia porque es más sencillo seguir la descomposición en estos sistemas que en los sistemas a bajas temperaturas. En otro sentido, porque aunque las temperaturas en el ISM son muy bajas (≈ 10 K), otros lugares en el Sistema Solar presentan temperaturas mayores (ver la sección de Discusión en el Capítulo 3). Además, no se puede descartar que existan micrositos en estado líquido por acción de, por ejemplo, fuentes radiactivas como el ^{26}Al .

Los estudios de descomposición obtenidos por la irradiación a bajas temperaturas, muestran una diferencia en la velocidad de descomposición. Si bien, los radicales que se forman son los mismos, en la irradiación a temperatura ambiente *versus* la irradiación a baja temperatura, es notable la menor descomposición de las sustancias en las mezclas irradiadas a 77 K, a la misma dosis de irradiación. La química de los sistemas estudiados está controlada por la difusión, que se ve altamente restringida en estas condiciones.

La temperatura no limita la capacidad de reaccionar de algunos sustratos. En algunos casos, se ha demostrado que el congelamiento es un buen mecanismo de condensación, capaz de promover la oligomerización de algunos compuestos (Kanavarioti *et al.* 2001, Monnard *et al.* 2002, Monnard *et al.* 2003a, Monnard *et al.* 2003b).

Importancia de la radiación ionizante en la evolución química

La contribución de los elementos radiactivos al proceso de evolución química es mucho más importante de lo que se ha aceptado anteriormente (Garzón y Garzón 2001). La radiación ionizante fue una de las fuentes que más contribuyeron promoviendo reacciones en los ambientes de la Tierra primitiva y en el medio interestelar.

Aún pensando que la radiación ionizante no fuera una de las fuentes más abundantes posee una alta capacidad de penetración, lo que le confiere ventajas sobre las otras fuentes. Por ello, la radiación ionizante ha sido usada, como fuente de energía, en estudios de evolución química para promover reacciones de síntesis, polimerización y catálisis heterogénea (Negrón-Mendoza y Albarrán 1993).

En este trabajo se mostró que la radiación ionizante es capaz de promover la descomposición de las moléculas eficientemente, aún a bajas temperaturas, en que la difusión es menor. También se demostró una vez más la capacidad de formación de productos distintos y complejos a partir de materia prima simple, en este caso HCN, (ver Capítulo 3). La importancia del ácido cianhídrico y sus derivados, como moléculas con una importancia prebiótica considerable ha sido demostrada en éste y otros trabajos (consultar el Capítulo 3 para los resultados de este trabajo y la bibliografía citada).

LA TEORÍA DE EVOLUCIÓN QUÍMICA, LA IMPORTANCIA DE LAS SUPERFICIES Y LOS COMPLEJOS

La teoría de la evolución química se enfrenta a dos fuertes retos, el primero consiste en explicar cómo aumentó la concentración de las moléculas en los diferentes ambientes para que se pudieran llevar a cabo las reacciones y originar, de esta manera, materia orgánica más compleja. El segundo, consiste en explicar cómo pudieron subsistir las moléculas formadas. Es decir, si las moléculas se formaron, debieron guarecerse en algún sitio o escapar antes de ser destruidas por las fuentes de energía que les dieron origen o bien de otras fuentes imperantes (Guzmán-Marmolejo 2006).

Concentración

Existen varios mecanismos de concentración posibles que pudieron funcionar para concentrar a las moléculas, entre los más probables se encuentran el congelamiento y

la participación de las superficies minerales. El congelamiento permitiría que al presentarse los episodios de congelamiento-derretimiento, el hielo se separara y que los solutos que son incapaces de penetrar la estructura del hielo fueran dejados en la solución. Si el proceso se repite un número muy grande de veces, la concentración de los solutos será muy alta, respecto a la inicial.

Por otro lado, el papel de los sólidos debió haber sido fundamental. De aquí surge la idea de estudiar el comportamiento de las diferentes moléculas ante diversas superficies, particularmente las que han sido propuestas o detectadas como integrantes de los cometas o los granos de polvo interestelar.

La concentración de las diferentes sustancias debió incrementarse de alguna manera para garantizar la reacción de las moléculas. Sin embargo, todavía no se ha establecido cómo los biomonomeros pudieron haber sido concentrados a partir soluciones acuosas diluidas y cómo se polimerizaron para originar grandes moléculas complejas (Ali *et al.* 2004). Lo que nosotros podemos elucidar es que, en la Tierra primitiva, el papel de los suelos y su fracción arcillosa debió ser notable. En el espacio, son los granos de polvo (minerales) los que funcionan como sitios de anclaje, son sustratos en que las moléculas nucleon y forman mantos; estos gránulos complejos formarán, después, un cometa.

Es cierto que los resultados de la interacción entre las moléculas y las superficies minerales que aquí se muestran son limitados (en tanto que las variables manejadas, como son concentración, acidez, pureza de los minerales, etc., están muy controladas). Sin embargo, como se ha venido afirmando, no existe forma de hacer una aproximación real a este tipo de estudios sin que ésta se convierta en una actividad abrumadora, son, por tanto, los modelos los que nos acercan al estudio de esta naturaleza compleja.

La presencia de superficies minerales, amorfas (gel de sílice) o cristalinas (arcillas), representa una oportunidad para las moléculas de ser retenidas, concentradas y de promover las reacciones. Esta capacidad está relacionada directamente con la naturaleza de los partícipes (adsorbato y adsorbente), así como de la presencia de otros competidores.

En el caso de la adsorción del HCN en la montmorillonita de sodio, se observó la formación de un compuesto de coordinación con el ión cianuro y las trazas de hierro que contiene la arcilla. Este tipo de compuestos ha sido propuesto en numerosas ocasiones como una forma de: disolver el hierro (Fe^{3+}) (Navarro-González *et al.* 1989), concentrar moléculas (Kamaluddin y Sharma 1994, Bratterman *et al.* 1995, Ali *et al.* 2004) y como catalizador de reacciones. La presencia de cianuro, así como de metales en la Tierra primitiva y en el Sistema Solar en general ha sido confirmada (Franco 2002, Lane *et al.* 2002). Esto nos lleva a pensar que estos compuestos pudieron ser importantes en el proceso de evolución química (Keefe y Miller 1996). Particularmente, los ferrocianuros que debieron ser compuestos abundantes en el océano primitivo (Orgel 1974).

PERSPECTIVAS

*L'avenir est un lieu commode pour y mettre des songes.
Anatole France*

Ciertamente es necesario hacer un esbozo de las ideas que se espera desarrollar en un futuro y que permitirían entender con mayor precisión el campo al que nos aproximamos. De esta manera, las siguientes líneas bosquejan las posibles rutas que los estudios en química de radiaciones, enfocados a la evolución química, podrían tomar. Por supuesto se propone un estudio sistemático, con un amplio control de las variables manipuladas.

Descomposición de los compuestos en diferentes condiciones:

Soluciones simples

- variaciones de temperatura (CO_2 sólido, nitrógeno líquido, otras experimentalmente asequibles)
- diferentes concentraciones del sustrato
- adsorbidas en diferentes sustratos (*i.e.* minerales, carbonáceos)
- diferentes dosis y tasas de dosis

Mezclas (binarias, ternarias, cuaternarias)

- variaciones de temperatura
- diferentes concentraciones
- adsorbidas
- diferentes dosis y tasas de dosis

HCN

Polimerización espontánea de este compuesto por

- cambios de temperatura
- estudios a la temperatura eutéctica

Radiólisis

- adsorbido

Estudio de la formación de complejos y su acción como adsorbentes de moléculas prebióticas.

En algunos de los experimentos se podría, además, probar la influencia de diferentes fuentes de radiación (UV, partículas cargadas, etc.). En todos los casos se podrían realizar estudios de radiólisis de pulsos, para determinar con precisión los mecanismos que rigen las reacciones.

COMENTARIOS FINALES

La evolución química es todavía un capítulo en la historia del planeta que no se comprende bien. Sin embargo, la química de radiaciones es una disciplina que ofrece uno de los más amplios potenciales para entender los fenómenos que ocurrieron durante esta etapa. Pero, la Química de Radiaciones no sólo es útil para estudiar la evolución química que se presentó en la Tierra primitiva, también es posible, con esta técnica, abordar los procesos que se están llevando a cabo en el espacio exterior.

La radiación ionizante es una de las fuentes de energía más abundantes, no sólo del planeta si no de todo el Universo. Además de su amplia abundancia, tiene la ventaja de encontrarse disponible para promover reacciones con una eficiencia muy alta y, además, posee un alto poder de penetración lo que permite que sea efectiva aún en sólidos. Los estudios aquí presentados resaltan la importancia de este tipo de radiación en la descomposición y síntesis de moléculas cometarias, importantes precursores de moléculas con importancia biológica actual.

La reactividad de los compuestos estudiados (descomposición) está relacionada con su capacidad de formar nuevas moléculas. Así el HCN, que sufre la mayor descomposición entre los estudiados, es precursor de muchas moléculas nuevas y, algunas de ellas, muy complejas. En las soluciones estudiadas, que pertenecen al grupo de las diluidas, la radiación se deposita más efectivamente en las moléculas de agua, lo que produce que la degradación de las moléculas parentales y la formación de los productos se dé por interacciones indirectas. Como pudo notarse en estos estudios, la presencia de otros compuestos, modifica el comportamiento radiolítico; esto se da ya que las moléculas compiten por los radicales que se forman por la radiólisis del agua y generan un complejo escenario de reacciones. Es necesario estudiar con mayor precisión cómo la presencia de "impurezas" (entiéndase otros componentes) en los sistemas, modifica la radiólisis de los compuestos. También es menester analizar los productos formados, así como sus rendimientos para entender el porcentaje de conversión de cada una de las moléculas en aquéllos.

En lo que respecta a la irradiación del HCN, aún a temperaturas bajas, éste genera muchos compuestos con importancia biológica actual, tales como aminoácidos, bases, ácidos carboxílicos (por hidrólisis), urea, etc. No obstante, el ácido cianhídrico sea una de las moléculas más estudiadas, aún se desconocen muchos de los procesos y mecanismos de su descomposición y su polimerización (espontánea o inducida); del mismo modo no se conoce con certeza la naturaleza de muchos de los productos formados ni de los intermediarios.

La interacción de las moléculas no sólo se da en ambientes homogéneos, hasta donde sabemos, la participación de ambientes heterogéneos e interfaces, es fundamental en la complicación de la materia orgánica, por el fenómeno de catálisis heterogénea por radiación. Los estudios de adsorción presentados en este trabajo deben ser completados con estudios de desadsorción, estabilidad de las moléculas adsorbidas, análisis de la formación de compuestos, etc. para poder tener un panorama más amplio del papel de las superficies en el proceso de evolución química.

Las moléculas se adhieren de manera diferencial a las superficies, lo que determina por un lado, la capacidad de ser concentrados, y por otro, el descubrir la

facilidad o dificultad con que se desadsorben puede ser indicativo de la disponibilidad que las mismas moléculas tendrían en ciertas condiciones. Por supuesto, la disponibilidad va de la mano con la capacidad de las mismas moléculas para reaccionar con otra(s) molécula(s) que se encuentre(n) cerca. En este sentido, también falta mucho por hacer, pero se espera que los estudios que se proponen ayuden a esclarecer los mecanismos de interacción entre los sólidos y las superficies. Además se propone estudiar cómo afecta la presencia de un sólido la radiólisis de las moléculas ancladas en su superficie y la formación de sus productos.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se simuló experimentalmente núcleos cometarios. Se aplicaron técnicas de química de radiaciones para el estudio de estos análogos. Los cometas se consideran importantes en este sentido pues pudieron ser una fuente importante de materia orgánica para la Tierra primitiva. La radiación ionizante se seleccionó como fuente de energía por su alto poder de penetración, por ser una fuente conspicua y ubicua en la Tierra y en el espacio.

Se estudió la radiólisis de algunas de las moléculas que han sido detectadas en los cometas (caudas), como el ácido cianhídrico, metanol, ácido fórmico, formaldehído, propionitrilo y acetónitrilo. Los resultados obtenidos indican que el ácido cianhídrico es la molécula con más alta reactividad. Este compuesto se descompone muy rápido, lo que explica su alta capacidad de formar otros compuestos. Cuando las moléculas se irradian juntas, se observa un patrón de regeneración alto. Esto significa que los procesos de descomposición-formación de las moléculas cometarias son complejas.

El HCN, seleccionado como molécula clave, se sometió a experimentos de irradiación en soluciones acuosas congeladas (77 K) y líquidas (310 K). Los análisis realizados muestran que se forma una enorme cantidad de moléculas bioorgánicas, entre ellas: aminoácidos, ácidos carboxílicos, bases nitrogenadas, etc.. Las moléculas se forman aún a bajas temperaturas de irradiación y a bajas dosis. Por primera vez se comprobó la síntesis de aminoácidos libres (en solución) en las muestras analizadas. Del mismo modo, se detectó la presencia de citosina.

Debido a la importancia de reacciones en las interfases, con sólidos presentes en cometas y en el espacio interestelar. Se realizaron estudios de adsorción de los diferentes componentes con superficies sólidas. Los experimentos realizados con HCN, indican que esta molécula se une preferentemente a las arcillas, que a las otras superficies probadas. Entre las arcillas, se une preferentemente a aquéllas con alta capacidad de intercambio catiónico y alta área específica. Los otros compuestos presentan una afinidad distinta por cada sustrato probado, que varía de acuerdo a las propiedades del sustrato. Cuando existe una superficie mineral, la descomposición del HCN se incrementa. Estos resultados sugieren que la química que se presenta en

los cometas es muy complicada, y que los modelos, como los propuestos aquí, son necesarios para entender los procesos que ocurren.

La síntesis de materia orgánica parece ser un proceso común en los cometas y esto se verificó con los modelos presentados. Los resultados aquí presentados sugieren que, efectivamente, en estos cuerpos se pudieron sintetizar muchos compuestos, que quizá fueron traídos a la Tierra, contribuyendo así al proceso de evolución química.

LITERATURA CITADA EN EL CAPÍTULO

- Ali, S.R., Tanveer, A., y Kamaluddin. (2004). Interaction of Tryptophan and Phenylalanine with Metal Ferrocyanides and Its relevance in Chemical Evolution. *Astrobiology*. **4**: 420-426.
- Braterman, P.S., Arrhenius G., Hui, S. y W. Paplawsky. (1995). Preferential uptake of ammonium ions by zinc ferrocyanide. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **25**: 531-538.
- Chacón-Baca, E. (1991). *Comportamiento radiolítico de un sistema multicomponente relevante en evolución química*. Tesis Licenciatura, Biología. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. México. 73 pp.
- Chamberlin T.C. y R.T. Chamberlin. (1908). Early terrestrial conditions that may have favored organic synthesis. *Science*. **25**: 897-911.
- Franco, C. (2002). Concerning the chemical structure of the dicyanogen photopolymer and its presence in certain bodies of the Solar System. Implications on the synthesis of some prebiotic molecules. *International Journal of Astrobiology*. **1**: 25-30.
- Guzmán-Marmolejo, A. (2006). *Simulación de microambientes primitivos: radiólisis de bases púricas y pirimidínicas en presencia de una arcilla*. Tesis Maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México. 62 pp.
- Garzón, L. y M.L. Garzón. (2001). Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **31**: 3-13.
- Kamaluddin, M.N. y A. Sharma. (1994). Role of metal ferrocyanides in chemical evolution. Adsorption of ribose and 2'-deoxyribose 5'-nucleotides on metal ferrocyanides. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **24**: 469-477.
- Kanavarioti, A., Monnard, P.A. y D.W. Deamer. (2001). Eutectic Phase in Ice Facilitate Nonenzymatic Nucleic Acid Synthesis. *Astrobiology*. **1**: 271-281.
- Kefee, A.D. y S.L. Miller. (1996). Was ferrocyanide a prebiotic reagent? *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **26**: 111-129.

- Lane, M.D., Morris, R.V., Mertzman, S.A. y P.R. Christensen. (2002). Evidence for platy hematite grains in Sinus Meridiani, Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*. **107 (E12)**: 1-15.
- Monnard, P.A., Apel, C.L., Kanavarioti, A. y D.W. Deamer. (2002). Influence of ionic solutes on Self Assembly and Polymerization Processes related to Early Forms of Life: Implications for a Prebiotic Aqueous Medium. *Astrobiology*. **2**: 139-152.
- Monnard, P.A., Kanavarioti, A. y D.W. Deamer. (2003a). Eutectic phase polymerization of activated ribonucleotide mixtures yields quasi-equimolar incorporation of purine and pyrimidines nucleobases. *Journal of the American Chemical Society*. **125**: 13734-13740.
- Monnard, P.A., Deamer D.W. y J.W. Szostak. (2003b). The eutectic phase in water ice: a microenvironment conducive to non-enzymatic biopolymer formation. **En: Proceedings of the Third European Workshop on Exo-Astrobiology**. Harris R.A. y L. Ouweland (Eds.) Madrid, España. Noordwijk, Netherlands: ESA Publications Division. Pp. 145 – 148.
- Navarro-González, R., Negrón-Mendoza, A., Aguirre-Calderón, M.E. y C. Ponnampereuma. (1989). The γ -irradiation of aqueous hydrogen cyanide in the presence of ferrocyanide or ferricyanide: implications to prebiotic chemistry. *Advances in Space Research*. **9**: 57-61.
- Negrón-Mendoza, A. y G. Albarrán. (1993). Chemical Effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. **En: Chemical Evolution: Origin of life**. Ponnampereuma, C. y J. Chela-Flores (Eds.) Deepak Publishing. Pp. 235-147.
- Orgel, L.E. (1974). **En: The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry**. Dose, K., Fox, S.W., Deborin, G.A. y T.E. Pavlovskaya (Eds.). Plenum Publishing Corporation, Nueva York. Pp. 369-371.
- Oró J. y C.B. Cosmovici. (1997). Comets and Life on The Primitive Earth. **En: Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe**. Cosmovici C.B., Bowyer, S. y D. Werthimer (Eds.). Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe. Editrice Compositiri, Bologna. Pp. 97-120.

APÉNDICE

PROCEDIMIENTOS ESTÁNDAR EN QUÍMICA DE RADIACIONES

En los experimentos realizados en química de radiaciones es necesario tener ciertos cuidados, tanto con el material, como con los reactivos. Estos cuidados ayudan a prevenir cualquier problema que interfiera con las reacciones y, consecuentemente, con los resultados (Torres *et al.* 1982). Las impurezas, en particular las de origen orgánico, aún a nivel de trazas pueden competir con las especies reactivas durante la irradiación, obteniéndose resultados erróneos (Albarrán 1982, Draganič y Draganič 1971).

Limpieza del material de vidrio

El material de vidrio que se utilizó fue tratado como lo recomiendan algunos autores (Draganič y Draganič 1971) es decir, se sumergió en una mezcla caliente de ácidos (nitríco y sulfúrico, en proporciones de 1:3) durante treinta minutos, a continuación fue enjuagada abundantemente con agua corriente, para quitar el exceso de ácido, y en seguida con agua destilada. Finalmente fue horneado en una mufla a 300°C durante 30 minutos. Lo anterior, con el fin de eliminar las trazas de materia orgánica o grasa que no fue eliminado con la mezcla sulfonítrica.

Obtención del agua tridestilada

Para los experimentos de química de radiaciones debe utilizarse agua tridestilada en los experimentos (O'Donnell y Sangster 1970). El agua debe estar libre de contaminaciones por compuestos orgánicos e inorgánicos (Draganič y Draganič 1971). Para obtener el agua tridestilada, se utiliza agua destilada de manera comercial y ésta se hace pasar por dos medios distintos. El primero de ellos contiene 1 g de permanganato de potasio y 1 g de hidróxido de sodio por cada litro de agua. Esta agua se destila a su vez y pasa a un matraz conteniendo 0,5 ml de ácido sulfúrico y 1 g de dicromato de potasio por litro de agua. El agua obtenida se destila nuevamente sin utilizar reactivo alguno. Los matraces se hallan conectados para evitar cualquier riesgo de contaminación.

Reactivos químicos empleados

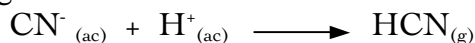
Los reactivos químicos que se utilizaron para todos los experimentos fueron de grado analítico y de la más alta pureza disponible en el mercado. Este fue el caso del propionitrilo, acetonitrilo, ácido fórmico, metanol y formaldehído. El ácido cianhídrico se produjo usando también reactivos de grado analítico.

PRODUCCIÓN DE HCN

Este compuesto se produce por adición de un ácido fuerte a una disolución que contiene una sal de cianuro, típicamente KCN. El procedimiento se realiza en una campana de extracción para evitar un posible envenenamiento. Se probaron dos diferentes métodos para evaluar la producción del ácido.

Método por arrastre con argón.

Para producir el ácido cianhídrico se preparó una solución de KCN, a esta solución se le agregó lentamente una solución de H₂SO₄ diluida (1:1). La reacción que resume el proceso es la siguiente:



El gas producido fue arrastrado por una corriente de argón hasta una trampa donde el ácido se disolvió en agua tridestilada (Azamar y Draganić 1982). La solución se valoró por argentometría.

El sistema de producción consiste de una serie de trampas de vidrio conectadas. La primera sirve para atenuar el flujo de argón, en la segunda trampa se disuelve el ácido cianhídrico, arrastrado por la corriente de argón, en agua tridestilada. En la tercera y cuarta trampas se coloca una solución de hidróxido de sodio para prevenir las posibles fugas del ácido cianhídrico.

Se realizaron varios experimentos para obtener ácido cianhídrico. En las primeras se usó una solución 0,1 M de KCN, lo que originó que la concentración del ácido cianhídrico en la solución fuera muy baja, del orden de 0,08 M y 0,27 M. Por esta razón, se incrementó la concentración de cianuro de potasio y se utilizó una solución saturada de la sal. Con este procedimiento fue posible obtener soluciones más concentradas (0,09 M).

Método directo

Para obtener concentraciones más altas se probó un método de producción directa en el que se colocó en un matraz una pequeña cantidad de KCN (1 g), se agregó H₂SO₄ (75%) y se dejó reaccionar hasta que se agitaba la producción de gas. El HCN producido era conducido por tubos de vidrio a un matraz en que era disuelto en agua tridestilada. El procedimiento se repitió hasta lograr la concentración deseada (0,15 M).

DOSIMETRÍA

Los estudios que pretenden ser cuantitativos en este campo requieren de un conocimiento preciso de la cantidad de energía transferida de la fuente a la muestra (Spinks y Woods 1990), es decir de la dosis. La dosis absorbida es la cantidad de energía que se absorbe por unidad de masa, sus unidades son Gray (Gy)¹ y existen

¹ Equivale a 1Jkg⁻¹. Anteriormente se empleaban los rad (1 Gy ≈ 100 rad), pero actualmente se encuentran en desuso.

varias formas de medirla. Los sistemas que se usan para determinar la dosis se llaman dosímetros y existen varios tipos de ellos.

Los dosímetros pueden ser divididos en dosímetros primarios (físicos), que evalúan directamente la dosis absorbida midiendo un cambio físico, por ejemplo la temperatura. Sin embargo, los dosímetros más usados son los dosímetros químicos o secundarios en los que un cambio químico está relacionado de manera lineal con la dosis recibida (O'Donnell y Sangster 1970, Draganič y Draganič 1971).

La unidad de irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares es de alta intensidad. Por ello, el dosímetro más adecuado es el conocido como Dosímetro de Fricke Modificado (Treviño *et al.* 1987), que posee un intervalo de dosis más amplio que el de Fricke (Spinks y Woods 1990).

En el Dosímetro de Fricke modificado (dosímetro de sulfato ferroso-sulfato cúprico) la dosis de radiación se evalúa por el cambio químico producido en un sustrato estable. En este caso, se evalúa la oxidación del hierro (de Fe^{2+} a Fe^{5+}) en medio ácido y en presencia de oxígeno. Se utilizó una solución de $FeSO_4$ (1×10^{-5} M), $CuSO_4$ (1×10^{-2} M), H_2SO_4 (5×10^{-3} M), empleando agua tridestilada en la preparación.

Alícuotas de 50 ml de esta solución se colocó en ampollitas de vidrio previamente lavadas. Las alícuotas fueron irradiadas a diferentes tiempos en el Gammabeam-651PT. El análisis se realizó por espectroscopia a 304 nm, midiendo el Fe^{3+} producido. La dosis se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$D = \frac{N \cdot OD \cdot 100}{\epsilon \rho 10^3 G f}$$

Donde:

D= dosis

N=número de Avogadro= $6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol

OD= densidad óptica

e=extinción molecular = 2197

r=densidad de la solución=1,024 g/ml

G=rendimiento radioquímico del Fe^{3+} (Cu^+)=0,66

f= factor de conversión de rad a eV/ml= $6,245 \times 10^{13}$

La dosis se evaluó en varios puntos de la fuente de Co-60, pues la dosis varía con la distancia. Para que un dosímetro sea considerado como eficiente su respuesta debe ser lineal al aumentar la dosis, al menos en un intervalo. En este caso la respuesta, valor de la absorbancia, debe ser lineal. La Figura A1 muestra el comportamiento de una de las muestras cuando se irradia a 40 cm del vértice. En todos los experimentos realizados la respuesta evaluada fue lineal.

La tasa de dosis varía de una a otra posición en el irradiador. La dosis se evaluó en varios puntos para determinar la posición más adecuada para irradiar las muestras. Los valores de dosis calculadas se muestran en la Tabla A.1. La dosimetría también se realizó con la solución contenida en un recipiente (dewar) para determinar la atenuación de la radiación por el contenedor, esto se hizo pues las muestras congeladas fueron irradiadas dentro del recipiente.

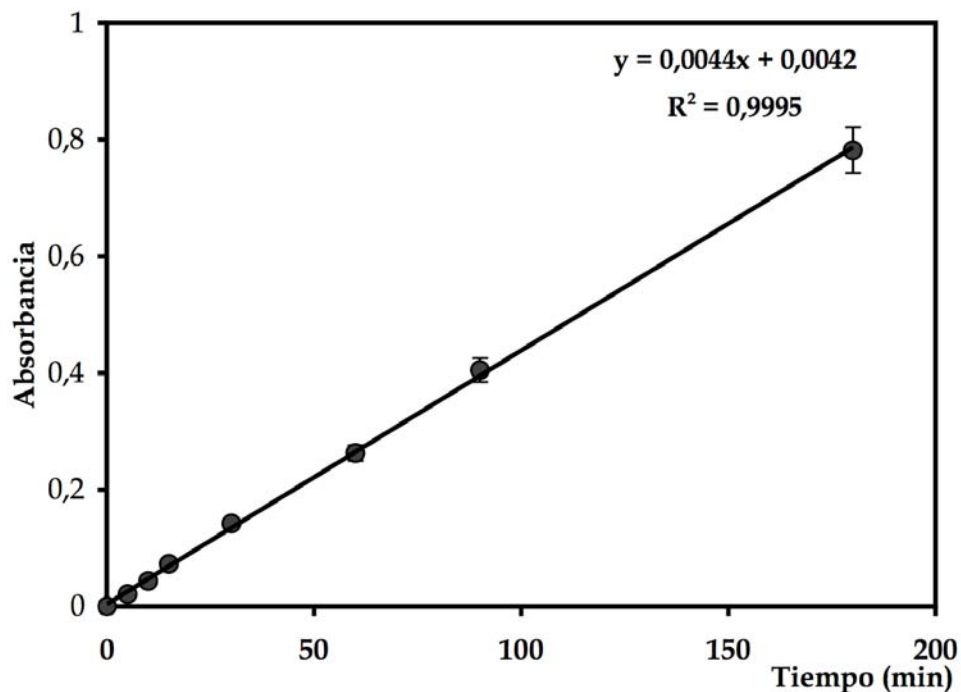


Fig. A1. Respuesta de la densidad óptica en función del tiempo de irradiación (posición de irradiación: 40 cm del vértice).

La posición que mostró los valores más altos de dosis sin recipiente fue que se encuentra frente al lápiz 9. Por su parte, la posición frente al lápiz 2 presentó la dosis más alta con el dewar. Finalmente, se optó por irradiar en la posición frente al lápiz 9. La posición seleccionada para irradiar las muestras se ilustra en la Fig. A2.

Tabla A.1. Tasas de dosis estimadas en distintas posiciones.

Posición	Tasa de dosis (kGy/h)
A 40 cm. del vértice	1.7
Lápiz 2*	4.8
Lápiz 1	4.5
Lápiz 9	5.5
Lápiz 1*	3.7
Lápiz 9*	4.2

*Experimentos realizados con el recipiente.

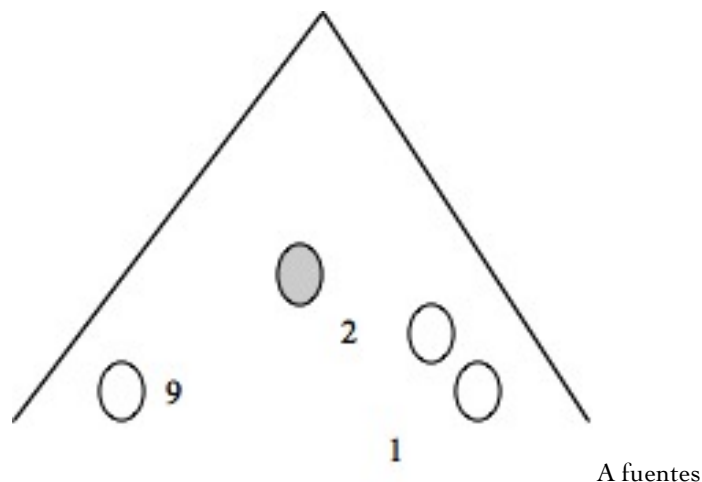


Fig. A2. Representación esquemática de la posición de irradiación de las muestras en el irradiador Gammabeam 651-PT. El sitio que se escogió para irradiar se ubica frente a la posición 9.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Para analizar algunas muestras (particularmente el residuo seco formado por irradiación de HCN) se empleó la técnica de pastillaje (tableta), que es una de las más empleadas en el análisis cualitativo. Para realizarla, se mezcla una parte de la muestra (molida previamente en un mortero de ágata) con un haluro alcalino, luego se coloca en un molde adecuado, se aplica alta presión (depende de la pastilladora) y el resultado es la formación de una tableta transparente. El haluro alcalino más usado es el bromuro de potasio (Morcillo 1974).

Las proporciones usadas en los experimentos fueron: 20 mg del residuo seco y se agregaron 180 mg de KBr. La presión aplicada para formar la pastilla fue de 100 atm. El equipo utilizado fue el Paragon 500 FT-IR (Perkin Elmer) y las muestras fueron analizadas con 64 barridos para obtener el espectro.

LITERATURA CITADA EN EL APÉNDICE

- Draganič, G.I. y Z.D. Draganič. (1971). *The radiation chemistry of water*. Academic Press. Nueva York. Pp. 211-224.
- Morcillo, J. (1974). *Espectroscopía infrarroja*. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington. Pp. 41-49.
- O'Donnell, J.H. y D.F. Sangster. (1970). *Principles of radiation chemistry*. Elsevier Publishing Company. Nueva York. Pp. 31-46.

- Spinks, J.W.T. y R.J. Woods. (1990). *An introduction to radiation chemistry*. Wiley-Interscience Publication. Nueva York. Pp. 71-126.
- Treviño, C., Negrón-Mendoza, A., Pedraza L. y G. Albarrán. (1987). *Dosimetría de la unidad Gammabeam 651-PT*. Informe Técnico, Departamento de Química. Centro de Estudios Nucleares, UNAM. 7 pp.

Figures

Figure 1

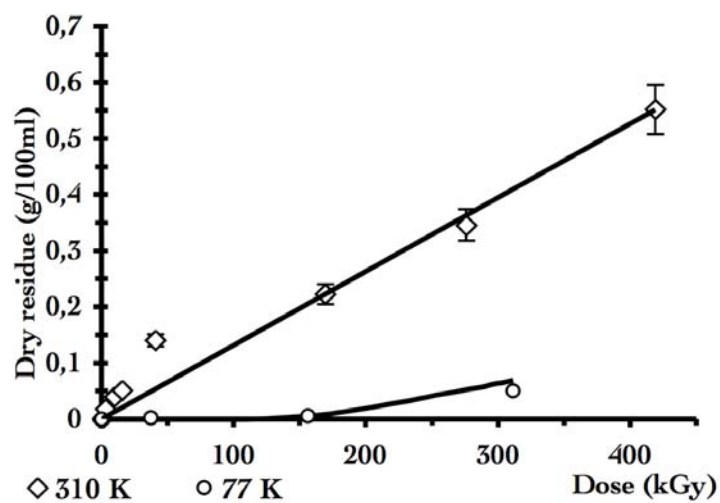


Figure 2

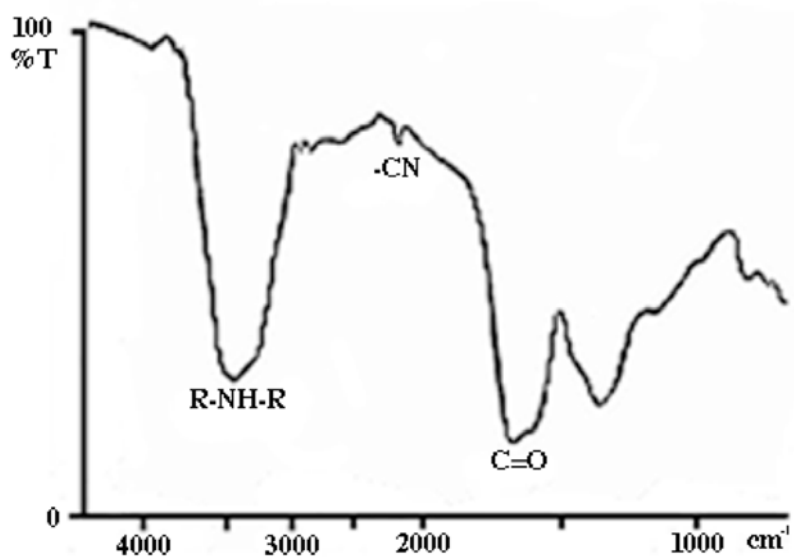


Figure 3

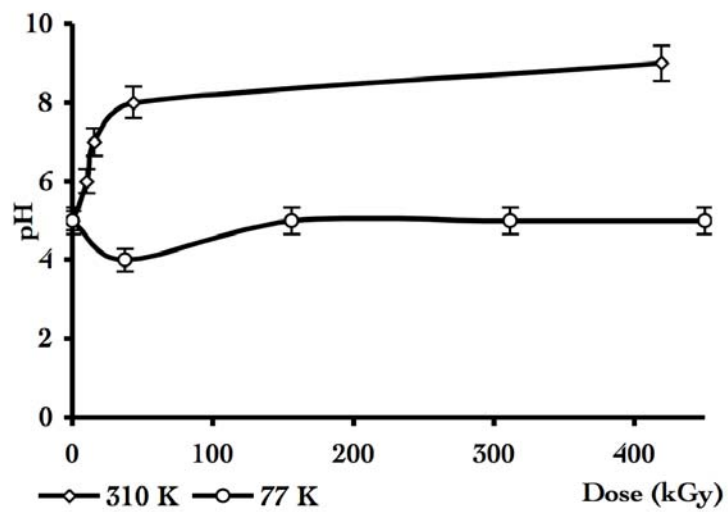


Figure 4

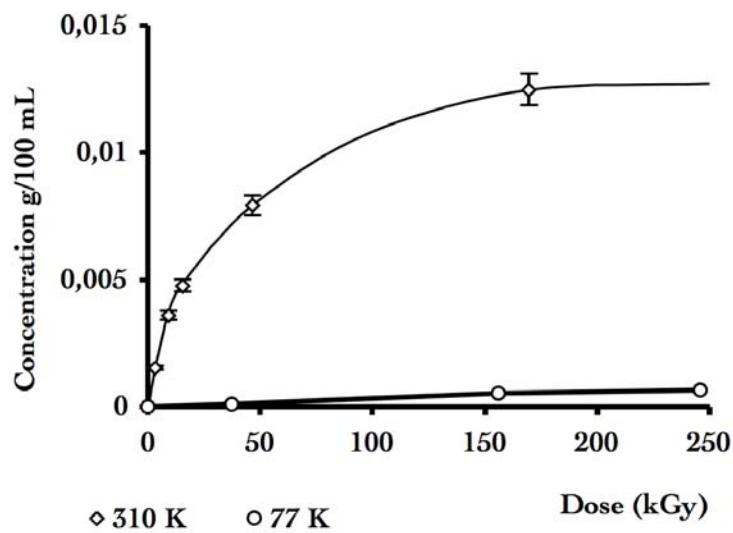


Figure 5

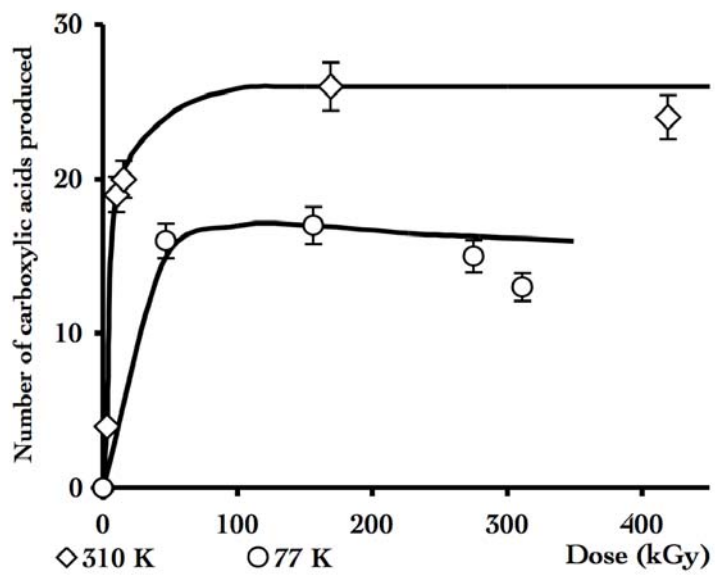


Figure 6

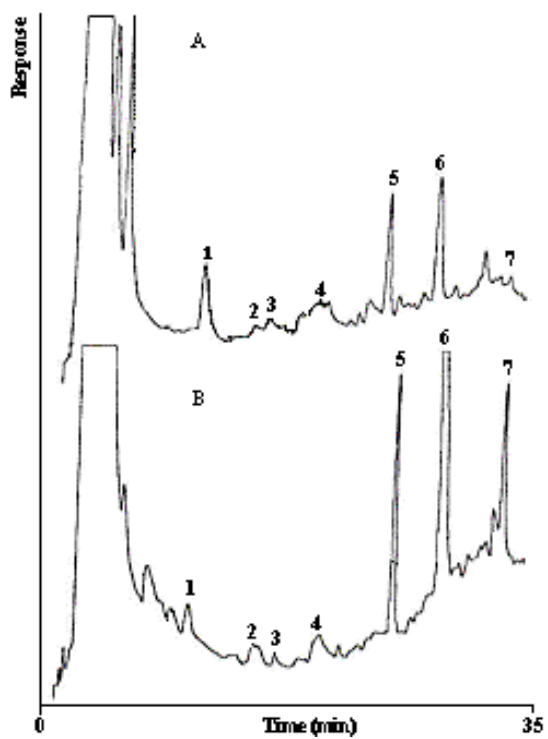


Figure 7

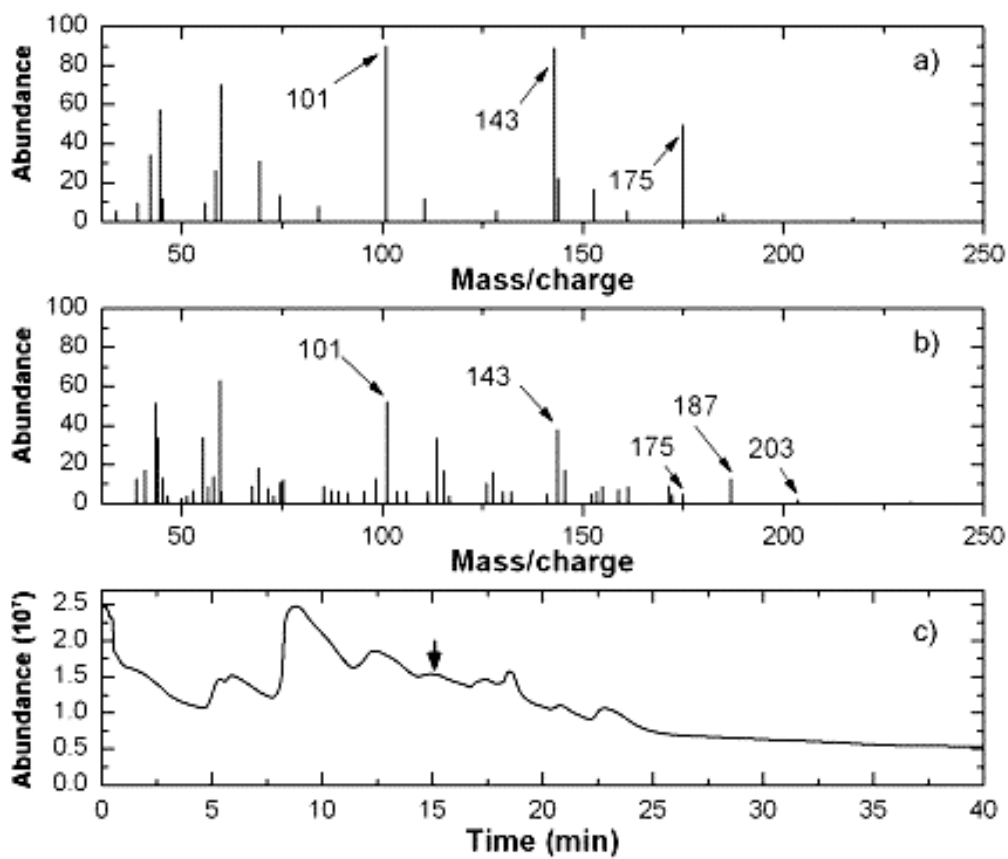


Figure 8

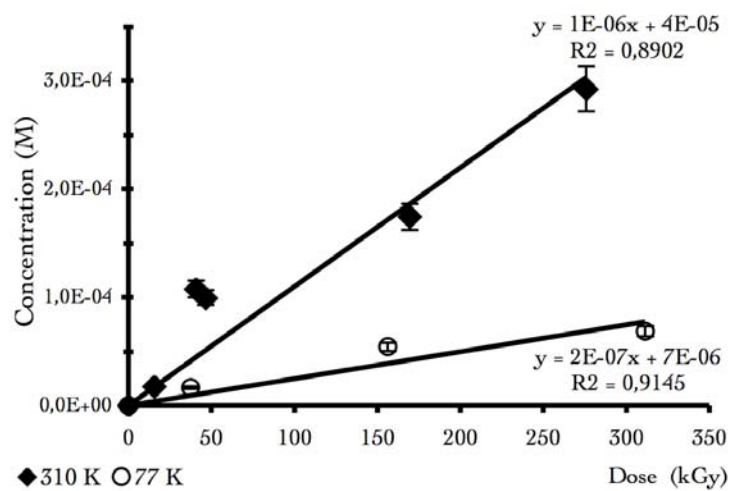


Figure 9

