



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE FÍSICA

**CODIFICACIÓN DE INFORMACIÓN EN LOS ÁCIDOS NUCLEICOS DESDE LA
PERSPECTIVA DE LA TEORÍA TERMODINÁMICA DISIPATIVA DEL ORIGEN
DE LA VIDA**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

FIS. JULIÁN MEJÍA MORALES

TUTOR

DR. KARO MICHAELIAN
INSTITUTO DE FÍSICA UNAM

COMITÉ TUTOR

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

DR. RAMÓN LÓPEZ PEÑA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA CD. MX. MÉXICO, AGOSTO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado

Dra. Patricia Goldstein Menanche

FC. UNAM

Dr. José Luis Rodríguez López

IPICyT

Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa

IF UNAM

Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz

IIM UNAM

Dr. Karo Michaelian Pauw

IF UNAM

Dedicatorias

A mi mamá **Luz María**.

A la memoria de mis abuelos, **Carmen y Luis**.

A mis **tías y tíos**, a mis primas y primos (**hermanos**).

Agradecimientos

A mi mamá **Luz María**, sin eufemismos, por todo.

A mi **familia** por su apoyo.

A mi profesor **Karo Michaelian** por permitirme formar parte de su investigación.

A mi universidad **UNAM**.

Al programa de becas de Posgrado Nacional de Calidad de CONACyT.

Al programa PAPIIT DGAPA-IN103113.

La utopía está en el horizonte. Camino dos pasos, ella se aleja dos pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá. ¿Entonces para que sirve la utopía?

Para eso, sirve para caminar.

Eduardo Galeano.

Índice

I	Introducción	1
1.	Termodinámica irreversible (fuera del equilibrio)	1
1.1.	Descripción general	1
1.2.	TIC régimen lineal	4
1.2.1.	Balance de entropía	5
1.2.2.	Producción de entropía	6
1.2.3.	Relación lineal entre flujos y fuerzas	7
1.2.4.	Estados estacionarios y mínima producción de entropía	9
1.3.	TIC Régimen no lineal	11
1.3.1.	Generalidades	11
1.3.2.	Reacción autocatalítica	12
1.3.3.	Orden y disipación	15
2.	Bioquímica	17
2.1.	Aminoácidos, péptidos y proteínas	17
2.1.1.	Aminoácidos	17
2.1.2.	Proteínas	20
2.2.	Nucleótidos y ácidos nucleicos	21
2.2.1.	Nucleótidos	21
2.2.2.	Transcripción	24
2.2.3.	Desnaturalización y renaturalización del DNA	24
2.2.4.	Propiedades fotodinámicas del DNA/RNA	26
3.	Teoría termodinámica disipativa del origen de la vida	27
3.1.	Condiciones en el Arcaico	28
3.2.	Replicación asistida por calor y luz ultravioleta UVTAR	30
II	Desarrollo	34
4.	Afinidad entre aminoácidos y DNA/RNA	34
4.1.	Afinidad estereoquímica entre aminoácidos y nucleótidos	34
4.2.	Sustitución de nucleótidos por aminoácidos	41
4.3.	Afinidad entre codones y aminoácidos por propiedades hidrofílicas	45
4.4.	Incremento en la disipación de fotones	47
5.	Potencial químico de la luz	49
5.1.	Gas de fotones	49
5.2.	Asociación de la presión del gas de fotones al potencial químico luminoso	52

6. Reacción foto-autocatalítica	54
III Resultados	58
7. Hipótesis sobre las concentraciones de los pigmentos orgánicos	58
7.1. Ejemplo de reacción foto-autocatalítica	58
7.2. Análisis gráfico de efecto foto-autocatalítico	59
7.3. Moléculas orgánicas en el espacio	61
8. Codificación de información en DNA/RNA	65
8.1. Método de la codificación Disipación-Replicación	65
8.2. Otras características del RNA/DNA que favorecen la codificación . . .	67
8.3. Fin último de la codificación de información	70
9. Fuerza generalizada en la producción de entropía de un haz luminoso	71
9.1. Flujo de entropía en un haz luminoso	71
9.2. Fuerza y flujos termodinámicos en un haz luminoso	74
IV Discusión y Conclusión	80
V Bibliografía	85

I

Introducción

El presente trabajo tiene por objetivo proponer un origen de la codificación de información en los ácidos nucleicos, en particular cómo es que se originó la codificación entre aminoácidos y codones, para esto se propone una hipótesis basada en la Teoría Termodinámica Disipativa del Origen de la Vida, la cual, a su vez está basada en la Termodinámica Fuera del Equilibrio.

El modelo del proceso fuera del equilibrio que se describirá y que juega un rol central en la hipótesis de codificación, es la reacción foto-autocatalítica. También se exhibirán algunas propiedades estereoquímicas de las moléculas orgánicas involucradas en el proceso, pues complementan la base de la hipótesis. La idea central del trabajo yace en tres grandes bases que se detallarán a continuación; la Termodinámica Irreversible Clásica (Régimen No Lineal), la Teoría Termodinámica Disipativa del Origen de la Vida y la Bioquímica.

1. Termodinámica irreversible (fuera del equilibrio)

1.1. Descripción general

En 1850 Clausius introdujo el concepto de “calor no compensado” como medida de la irreversibilidad de un proceso. Duhem, Natanson, Jaumann, Lohr y Eckart intentaron obtener expresiones para la tasa de cambio de la entropía local en sistemas no uniformes, la forma en que hicieron su esfuerzo fue combinando la segunda Ley de la Termodinámica con las leyes macroscópicas de conservación de masa, momento y energía, con lo que lograron una formulación que relaciona la irreversibilidad con la anisotropía del sistema [2].

El primero en hacer un análisis termodinámico fuera del equilibrio fue W. Thomson en 1854, analizó varios fenómenos termoeléctricos y estableció las dos famosas relaciones que llevan su nombre. De la relación entre el potencial eléctrico y el calor, Peltier obtuvo dos leyes del proceso termodinámico gracias a la ayuda de las llamadas contribuciones irreversibles del proceso. Después, Boltzmann intentó, sin éxito, justificar la hipótesis de Thompson; posteriormente Onsager logró probar que dicha relación era una consecuencia de la invariancia temporal de las ecuaciones microscópicas.

Onsager estableció sus célebres relaciones de reciprocidad en 1931, las cuales conectan los coeficientes de las leyes fenomenológicas que describen algunos procesos

irreversibles. En 1945, Casimir reformuló las relaciones recíprocas de forma que fueran válidas para una clase mayor de fenómenos irreversibles que ocurren en materia no isotrópica. Finalmente, Meixner (en 1941) y Prigogine un poco después, establecieron una teoría fenomenológica consistente de los procesos irreversibles donde incorporan el teorema de reciprocidad de Onsager además de cálculos explícitos de las llamadas fuentes de entropía, que es el calor no compensado de Clausius. De esta forma nace un nuevo campo de la Física: la termodinámica de procesos irreversibles.

Actualmente existen cuatro grandes escuelas en las que la Termodinámica de procesos irreversibles se ha dividido; TI Clásica, T Racional, TI Hamiltoniana y la TI Extendida. Como el nombre lo sugiere la Termodinámica Irreversible Clásica (TIC) fue la primera que fue formalmente establecida gracias a los trabajos de Onsager, Eckart, Meixner y Prigogine la cual ha tenido un gran expansión desde 1940 siendo exitosamente aplicada a fenómenos físicos, biofísicos y químicos.

A pesar de este éxito la TIC tiene algunas limitaciones y varios fenómenos se escapan de su rango de validez. Como respuesta han existido varios esfuerzos para extender el rango de aplicación de la Termodinámica Irreversible Clásica. Esta reformulación de la teoría fue denominada por sus autores como Termodinámica Racional TR este formalismo fue principalmente desarrollado por Coleman, Truesdell y Noll a finales de los años 60 [6].

De forma paralela a la aproximación de la TR también se desarrolló una estructura Hamiltoniana de la Termodinámica del No Equilibrio, originalmente fue propuesta como una generalización del formalismo del bracket de Poisson y posteriormente Grmela y Öttinger en 1997 llegaron a un marco teórico conocido como Ecuación General para el acoplamiento Reversible-Irreversible de No Equilibrio, GENERIC por sus siglas en inglés. El merito fundamental es imponer restricciones en la parte reversible de las ecuaciones de evolución mientras que en la TIC y la TR únicamente imponen restricciones a la parte irreversible.

La última formulación en aparecer (1995) y por ende la más moderna es la Termodinámica Irreversible Extendida desarrollada por D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon. La formulación surge como respuesta al intento de generalizar las ecuaciones de transporte clásicas: Ley de Fourier, Ley de Fick y la Ley de Newton para fluidos viscosos, al introducir estas ecuaciones a las ecuaciones de balance como resultado se tienen ecuaciones diferenciales parciales parabólicas las cuales implican que las perturbaciones en el sistema se propagarán con velocidad infinita, lo cual carece de sentido físico. Para evitar dicha situación se consideran tiempos de relajación finitos no desvanecientes de los flujos respectivos (flujos de momento, calor, energía etc.) los cuales son generalmente denominados como flujos disipativos.

Como consecuencia de la inserción de los flujos disipativos, los cuales son la extensión del formalismo y de ahí el nombre, se tienen ecuaciones que no son compatibles

con la TIC pues implican condiciones de producción de entropía negativa y uno de los corolarios básicos de las hipótesis de la TIC es que la producción es una cantidad positiva, como se verá en la siguiente sección.

El presente trabajo se desarrolla en el formalismo la Termodinámica Irreversible Clásica en particular en el régimen no lineal por dos razones fundamentales: El problema a desarrollar satisface las hipótesis de la TIC (validez de la ec. de Gibbs en particular) y porque los trabajos hechos por I. Prigogine sobre sistemas disipativos, los cuales están basados en la TIC, son de suma utilidad.

Los sistemas disipativos son sistemas abiertos operando alejados del equilibrio termodinámico en un ambiente en el cual intercambian energía y materia, muchas veces estos sistemas se encuentran en el estado estacionario¹ y son analizados en la TIC por su producción de entropía.

La termodinámica fuera del equilibrio clásica provee una herramienta para hacer una descripción macroscópica de los procesos irreversibles. La formulación de la termodinámica fuera del equilibrio clásica se basa en la hipótesis de equilibrio local, es decir, para regiones muy pequeñas del espacio a las que se les aplican ecuaciones de balance de entropía. Dicha ecuación expresa el hecho de que la entropía en un elemento de volumen cambia en el tiempo por dos razones; 1) debido a que hay un flujo de entropía hacia en elemento de volumen, 2) hay una fuente de entropía debida a procesos irreversibles que ocurren dentro del volumen, la fuente es siempre una cantidad no negativa (la entropía sólo se crea y no se destruye).

Para transformaciones reversibles o cuasi-estáticas de un sistema, la fuente de entropía desaparece, ésta es la formulación local de la Segunda Ley de la Termodinámica Clásica². La meta principal de la termodinámica fuera del equilibrio es relacionar de forma explícita la producción de entropía, la cual es la formulación de la Segunda Ley de la Termodinámica para procesos irreversibles en sistemas abiertos, con los procesos irreversibles que ocurren en el sistema.

La primera aproximación que se usa para resolver problemas en la termodinámica fuera del equilibrio, es que los flujos termodinámicos son funciones lineales de la fuerzas termodinámicas. La Ley de Fick para difusión, la Ley de Fourier para la conducción de calor y la regla de Ohm para la conducción eléctrica son ejemplos de relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas o generalizadas ver Tabla 1.

Considerando la fuerza generalizada X como causa y el flujo generalizado J como efecto, resulta que pueden presentarse efectos cruzados entre varios fenómenos

¹No siempre, sólo bajo circunstancias que se detallan en la sección TIC régimen lineal.

²En la termodinámica clásica la segunda ley establece que en el equilibrio la entropía tiene un valor máximo. Fuera del equilibrio no se puede hablar de un máximo en la función entropía, en sustitución se tiene una producción de entropía distinta de cero.

irreversibles, debido a que cada flujo puede ser, en principio, una función lineal de todas las fuerzas termodinámicas que son necesarias para caracterizar la producción de entropía.

El efecto Soret es un ejemplo de dichos efectos cruzados, en este caso el gradiente de temperatura no sólo da origen a un flujo de calor sino también a un flujo de materia, este tipo de entrelazamiento de fenómenos irreversibles resultará sumamente relevante en los procesos prebióticos que se analizarán en las secciones subsecuentes.

1.2. TIC régimen lineal

La termodinámica clásica o termodinámica del equilibrio es la rama de la Física que estudia procesos idealizados que se llevan a cabo a tazas infinitamente lentas, procesos cuasi estáticos, que se consideran una secuencia de estados en equilibrio; donde sólo se comparan los estados iniciales y finales del sistema, pero el proceso mismo es ignorado. Para abordar fenómenos que ocurren en la naturaleza y que no se pueden describir desde este formalismo (pues se llevan a cabo a velocidades finitas y bajo efectos inhomogéneos) se necesita una extensión de la termodinámica del equilibrio; La termodinámica irreversible (o fuera del equilibrio) clásica.

Como primera aproximación se tiene la formulación de Prigogine (termodinámica irreversible clásica), en la cual se toman prestadas las herramientas de la termodinámica y se trasladan a escala local. El objetivo es abordar situaciones en no equilibrio donde las cantidades intensivas y extensivas del sistema no sólo pueden cambiar de lugar a lugar sino también en el tiempo.

La hipótesis básica de la termodinámica fuera del equilibrio clásica es la hipótesis de equilibrio local, la cual establece que: *las relaciones locales e instantáneas entre cantidades termodinámicas de un sistema fuera del equilibrio son las mismas que para un sistema uniforme en equilibrio*. Es decir, que se hace una partición espacial del sistema en celdas, cada una de estas celdas es lo suficientemente pequeña como para que exista equilibrio dentro de ella, pero es lo suficientemente grande como para que las fluctuaciones microscópicas sean despreciables.

Cada una de estas celdas es un sistema abierto en el cual se satisface la Ecuación de Gibbs ec. (1) localmente. Está hipótesis establece que cada punto material (o celda) en un instante dado se tiene un estado de equilibrio, sin embargo cada celda tiene un estado de equilibrio distinto la una de la otra, como el intercambio de masa o energía entre celdas está permitido los flujos generalizados originados por una fuerza generalizada se pueden propagar en el sistema de celda en celda.

Para tener noción del concepto de instantaneidad de la hipótesis, se hace referencia al intervalo de tiempo entre dos colisiones sucesivas dentro de la celda, apro-

ximadamente 10^{-12} s en condiciones experimentales estándares, pues depende de la densidad, temperatura y presión del sistema.

Existen dos consecuencias importantes de la hipótesis de equilibrio local que son: 1) Todas las variables definidas en el equilibrio como entropía, temperatura, potencial químico, etc. están unívocamente definidas fuera del equilibrio, sin embargo pueden variar tanto temporal como espacialmente. 2) Las variables locales de estado están relacionadas por las mismas ecuaciones de estado que en el equilibrio, en particular la ecuación de Gibbs (1)

$$ds = T^{-1}du + T^{-1}pdv - T^{-1} \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k. \quad (1)$$

Con s la entropía específica (por unidad de masa), u es la energía interna específica, T es la temperatura, p es la presión, v es el volumen específico, c_k es la fracción de la masa de la sustancia k y μ_k es el potencial químico de la sustancia k y se tienen n sustancias distintas.

1.2.1. Balance de entropía

Para un sistema o medio continuo de masa total m y volumen V rodeado por una superficie Σ que se encuentra fuera del equilibrio, su entropía total en el tiempo t es S . El cambio de esta variable extensiva es debida a dos contribuciones: el intercambio de entropía con el exterior y a la producción de entropía interna del sistema; la producción de entropía es siempre una cantidad positiva³ y debida a procesos irreversibles

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}. \quad (2)$$

El cambio de la entropía debida al intercambio con el exterior se debe a un flujo J_s de entropía a través de la frontera del sistema por unidad de área y de tiempo, la producción de entropía σ , es la entropía producida por unidad de volumen y por unidad de tiempo dentro del sistema, así el balance de entropía gracias a los teoremas de Gauss y de Reynolds se puede reescribir como

$$\int \rho \frac{ds}{dt} dV = - \int_V \nabla \cdot J_s dV + \int_V \sigma dV. \quad (3)$$

³El teorema H de Boltzmann es la prueba más completa de esta aseveración, ver [59].

Suponiendo que la expresión (3) es válida para todo el volumen V y que los integrandos son continuos, se tiene

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sigma - \nabla \cdot J_s. \quad (4)$$

En la formulación clásica (formulación de Clausius) se establece que en sistemas aislados los únicos procesos admisibles son aquellos en los cuales la entropía del estado final, el de equilibrio, es mayor o igual que la del estado inicial. La termodinámica fuera del equilibrio impone una restricción aún mayor para los sistemas aislados; la entropía debe incrementarse en todos lados y para todo tiempo es decir $dS/dt \geq 0$. Para sistemas tanto cerrados como abiertos para procesos irreversibles se tiene:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} > 0, \quad (5)$$

y para procesos reversibles o en equilibrio:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = 0. \quad (6)$$

1.2.2. Producción de entropía

La ecuación (4) del balance de entropía tiene la forma típica que tiene cualquier ecuación de balance, entonces virtualmente se puede sustituir cualquier cantidad sujeta a balance en lugar de la entropía. Al sustituir las variables de la ecuación de Gibbs (1) resulta en una ecuación explícita para la evolución de entropía, la cual al ser comparada con la ecuación de balance de entropía, permite identificar a J_s y a σ . También se puede identificar que la producción de entropía está dada por la suma de los productos de lo que se denominan fuerzas X y flujos J termodinámicos o generalizados, de forma tal que la producción de entropía queda:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = \sum_i J_i X_i \geq 0. \quad (7)$$

Donde el subíndice i representa cada una de las fuerzas generalizadas en el sistema que originan un flujo generalizado.

Las fuerzas termodinámicas no son fuerzas en el sentido mecánico, son cantidades relacionadas a gradientes de variables intensivas, mientras que los flujos son flujos de masa, energía, momento, etc. Las fuerzas y los flujos termodinámicos pueden ser cantidades escalares, vectoriales o tensoriales y el producto que da origen a la producción de entropía debe ser el producto adecuado, es decir si son cantidades escalares el producto debe ser un producto escalar, si son cantidades tensoriales el producto debe ser

tensorial. Es importante señalar que así como la producción de entropía se desvanece cuando los procesos reversibles alcanzan el equilibrio, también las fuerzas y los flujos termodinámicos tienden a cero.

1.2.3. Relación lineal entre flujos y fuerzas

Las ecuaciones como la Ley de Fourier, la Ley de Fick y la regla de Ohm (Tabla 1), entre muchos otros fenómenos irreversibles, se denominan ecuaciones fenomenológicas porque fueron establecidas al estudiar tales fenómenos de forma experimental; en dichas ecuaciones se pueden identificar gradientes y flujos, los que, en el formalismo de la termodinámica fuera del equilibrio se identifican con las fuerzas y los flujos termodinámicos (para sistemas cercanos al equilibrio). Otra observación importante que se puede hacer es que los flujos son función lineal de las fuerzas. Este es el argumento más simple que se puede dar para asegurar que la producción de entropía es un cantidad positiva. Así los flujos varían de forma lineal respecto a las fuerzas y están relacionados por una constante denominada constante fenomenológica $L_{\alpha\beta}$:

$$J_{\alpha} = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} X_{\beta}. \quad (8)$$

Los coeficientes fenomenológicos $L_{\alpha\beta}$ generalmente dependen de las variables intensivas. El coeficiente $L_{\alpha\alpha}$ relaciona el flujo J_{α} con su fuerza conjugada X_{α} , mientras que $L_{\alpha\beta}$ describe el acoplamiento entre dos procesos irreversibles α y β . Por ejemplo, en termoelectricidad $L_{\alpha\beta}$ es el acoplamiento entre una corriente eléctrica y el gradiente de calor.

Las fuerzas termodinámicas típicamente tienen la forma

$$X_i = \nabla \Gamma_i \quad (9)$$

con Γ_i alguna variable intensiva escalar:

Ley	Fuerza Generalizada	Flujo
Fourier	$-k\nabla T$ gradiente de Temperatura	q de calor por unidad de superficie
Fick	$-D\nabla c$ gradiente de concentración	j de materia
Ohm	$\frac{1}{R}\Delta V$ diferencia de potencial	I de carga

Tabla 1: Leyes fenomenológicas que exhiben una relación lineal entre flujos y fuerzas.

Existen restricciones para el acoplamiento de distintos procesos que se deben a las simetrías materiales. En principio, en la ecuación (8) se puede acoplar cualquier flujo

con cualquier fuerza, sin embargo esto no es así. La restricción debida a la simetría material se llama Ley de Curie⁴ y refleja el hecho de que la causa tiene menos elementos de simetría que el efecto que origina. Es decir, que para un sistema isotrópico, los fenómenos que se describen de forma tensorial deben tener causas que se describen de forma tensorial de la misma dimensión.

Dado que la producción de entropía es una cantidad definida positiva, al sustituir la expresión (8) en la ecuación de producción de entropía (7) se tiene:

$$\sigma = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} X_{\alpha} X_{\beta} \geq 0. \quad (10)$$

Para que se satisfaga $\sigma > 0$, de acuerdo al álgebra, es una condición necesaria y suficiente que el determinante $|L_{\alpha\beta} + L_{\beta\alpha}|$ y sus menores principales sean no negativos, por lo tanto:

$$L_{\alpha\alpha} \geq 0, \quad (11)$$

Mientras que los coeficientes cruzados deben satisfacer:

$$L_{\alpha\alpha} L_{\beta\beta} \geq \frac{1}{4} (L_{\alpha\beta} + L_{\beta\alpha})^2 \quad (12)$$

Dadas las restricciones anteriores, todos los coeficientes de transporte deben ser positivas.

En 1931 Onsager estableció restricciones de simetría para los coeficientes fenomenológicos, estas últimas son consecuencia de la reversibilidad temporal; es decir, la invariancia de las ecuaciones microscópicas de movimiento. Basándose en este hecho, y con la ayuda de teoría de fluctuaciones, es como Onsager fue capaz de demostrar que existe simetría entre los coeficientes cruzados:

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha} \quad (13)$$

Dicha expresión tiene un régimen de validez limitado, para el caso de variables impares los coeficientes son antisimétricos, como lo demostró Casimir en 1945 [2]:

$$L_{\alpha\beta} = -L_{\beta\alpha} \quad (14)$$

⁴Por ejemplo no se puede asociar el flujo velocidad de reacción química (cantidad escalar) a la fuerza gradiente de temperatura (cantidad vectorial).

1.2.4. Estados estacionarios y mínima producción de entropía

Los estados estacionarios están definidos por variables de estado que permanecen sin cambio a lo largo del tiempo, es decir condiciones a la frontera constantes. El ejemplo típico es un sistema térmico donde se suministra calor a un extremo del sistema y se extrae a la misma tasa en el extremo opuesto⁵, la temperatura en cada punto del sistema permanecerá constante en el tiempo pero será distinta de posición a posición. Dicho estado no es un estado de equilibrio, ya que en el equilibrio nunca se habrá flujo alguno y no había producción de entropía, lo cual difiere del sistema descrito. Dado que en un estado estacionario la entropía no cambia con el tiempo se tiene:

$$\frac{dS}{dt} - \left| \frac{d_i S}{dt} \right| + \left| \frac{d_e S}{dt} \right| = 0. \quad (15)$$

Como la producción de entropía es una cantidad positiva, la entropía entregada por el sistema a los alrededores debe ser mayor que la entropía que entra al sistema. Los estados estacionarios se caracterizan por principios extremales demostrados por Prigogine en 1961 [2], el más significativo de dichos principios es el principio de mínima producción de entropía que estableció Prigogine [1].

Considérese un proceso fuera del equilibrio, por ejemplo la transferencia de materia y calor entre dos secciones de un sistema aislado a diferentes temperaturas, cuya producción de entropía por unidad de tiempo de acuerdo con ec. (7) es:

$$\sigma = J_Q X_Q + J_m X_m > 0 \quad (16)$$

y las leyes fenomenológicas son:

$$\begin{aligned} J_Q &= L_{11} X_Q + L_{12} X_m \\ J_m &= L_{21} X_Q + L_{22} X_m \end{aligned} \quad (17)$$

En el estado estacionario se supone que las variables de estado a_1, a_2, \dots, a_n satisfacen:

$$\rho \frac{\partial a_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (18)$$

⁵Imagínese una barra de metal calentada en un extremo y enfriada en el otro.

Procesos de este tipo, caracterizados por la ausencia de una velocidad global, se denominan procesos puramente disipativos. Para el ejemplo, donde la fuerza generalizada (que es el gradiente de temperatura X_Q) se considera fija, se tiene que el estado estacionario está caracterizado por:

$$J_m = L_{21}X_Q + L_{22}X_m = 0. \quad (19)$$

Ahora se mostrará cómo la producción de entropía es un mínimo para un valor dado de X_Q , usando las ecuaciones (17) y las relaciones de reciprocidad de Onsager ec. (13) se tiene:

$$\sigma = L_{11}X_Q^2 + 2L_{21}X_QX_m + L_{22}X_m^2 > 0. \quad (20)$$

Ahora derivando la expresión anterior respecto X_m con X_Q constante, se tiene:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = 2(L_{21}X_Q + L_{22}X_m) = 2J_m = 0. \quad (21)$$

Por lo tanto:

$$J_m = 0 \text{ ó } \frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = 0 \quad (22)$$

la cual es la condición esperada en la ecuación (19). Notemos que la producción de entropía es una cantidad cuadrática definida positiva, por lo tanto la condición (22) implica un mínimo en la producción de entropía.

Típicamente se había aplicado el principio de Prigogine (PP) a procesos biológicos, tal como él lo hizo en el capítulo 6 de [1] lo que indujo a pensar que el PP era el criterio de evolución de los sistemas biológicos, incluso ser exclusivo para analizarlos, por esta razón a muchos, aún, toma por sorpresa encontrar un incremento de producción de entropía en los sistemas biológicos, tal como ocurre en los procesos descritos en las secciones 3.2 y 8.1.

La mínima producción de entropía en el estado estacionario sólo se satisface cuando se cumplen las siguientes cuatro condiciones:

1. Leyes fenomenológicas lineales.
2. Validez de las relaciones de reciprocidad de Onsager.
3. Coeficientes fenomenológicos constantes.
4. Condiciones a la frontera constantes.

1.3. TIC Régimen no lineal

1.3.1. Generalidades

El objetivo primordial de la Termodinámica Irreversible Clásica (TIC) es describir la dinámica y la evolución de sistemas al cuantificar la producción de entropía y el flujo de entropía partiendo de la ecuación de Gibbs (1). Dicho método está justificado por el formalismo de la Mecánica Estadística de los Procesos Irreversibles [1]. Aunque la expresión de Gibbs fue establecida para condiciones de equilibrio, se ha convertido en un postulado básico en el que recae la termodinámica fuera del equilibrio clásica. Al igual que las otras formulaciones el régimen no lineal de la TIC tiene un sustento teórico en la teoría cinética de los gases (o la mecánica estadística de procesos irreversibles) y de está se desprende que el dominio de validez de la TIC está restringido al dominio de validez de las leyes fenomenológicas lineales, sirva esto a modo de ejemplo de las limitaciones de la TIC en el régimen lineal, además los fenómenos analizados desde la TIC lineal pueden ser analizados sin problema alguno desde la bien conocida Termodinámica del Equilibrio lo cual la hace una herramienta menos útil.

Incluso en el rango de validez de la expresión de Gibbs es posible y de hecho bastante común, que la relación entre flujos y fuerzas no sea lineal; es decir, que la ecuación (8) ya no se satisface pues fue destruida la ecuación fenomenológica o la ecuación macroscópica en cuestión fue cambiada en una no lineal, el presente trabajo exhibe un claro ejemplo de como el flujo termodinámico se transforma de una relación lineal a una cuadrática convirtiéndose en un elemento de la termodinámica clásica no lineal.

En el caso de reacciones químicas o leyes fenomenológicas lineales la TIC lineal es una aproximación insuficiente. Un caso en donde la aproximación lineal entre flujos y fuerzas es insuficiente son los procesos de transporte, ya que es necesario considerar también la variación de los coeficientes fenomenológicos. El régimen no lineal de la termodinámica fuera del equilibrio muestra cómo estudiar los procesos que no satisfacen una relación lineal entre flujos y fuerzas.

En ambos regímenes de la termodinámica fuera del equilibrio, la producción de entropía está determinada por la suma de los productos de las fuerzas generalizadas y los flujos generalizados del sistema ecuación (7), pero para establecer una diferencia, meramente conceptual entre ambos regímenes, la producción de entropía en el régimen no lineal se denota como \mathcal{P} aunque es idénticamente la misma relación:

$$\mathcal{P} = \frac{d_i S}{dt} = \sum_i J_i X_i \geq 0. \quad (23)$$

Descomponiendo el cambio de producción de entropía en sus dos causas, se tiene:

$$d\mathcal{P} = d_X\mathcal{P} + d_J\mathcal{P} = \sum_{\alpha} J_{\alpha}dX_{\alpha} + \sum_{\beta} X_{\beta}dJ_{\beta} \quad (24)$$

Prigogine estableció el criterio general de evolución [1], el cual se satisface en todo el dominio de validez de la termodinámica de procesos irreversibles y este principio establece que: *bajo constricciones externas constantes la contribución del cambio de las fuerzas generalizadas a la producción de entropía es negativa o cero:*

$$\frac{d\mathcal{P}}{dX} \leq 0. \quad (25)$$

donde X son las fuerzas libres, es decir, no están fijas en el sistema y pueden cambiar con el tiempo.

Los sistemas con constricciones constantes, eventualmente alcanzan el estado estacionario:

$$\frac{d\mathcal{P}}{dX} = \frac{d\sigma}{dX} = 0. \quad (26)$$

1.3.2. Reacción autocatalítica

Las reacciones autocatalíticas pueden ser descritas desde la termodinámica fuera del equilibrio para procesos irreversibles establecida por I. Prigogine, la presente sección contiene el formalismo desarrollado por él en el capítulo 6 de [1]. La producción de entropía está dada por el producto de flujos y fuerzas generalizadas (23).

$$\mathcal{P} = \frac{d_i S}{dt} = \sum_l J_l X_l \geq 0.$$

La producción de entropía para reacciones químicas está dada por:

$$\mathcal{P} = \sum_{\gamma} \frac{A_{\gamma}}{T} v_{\gamma}, \quad (27)$$

con v_{γ} la velocidad de la reacción y A_{γ} la afinidad química, la condición de Gibbs para el equilibrio químico es que la afinidad química A_{γ} sea cero, en este caso la fuerza generalizada es la afinidad química dividida por la temperatura y el flujo generalizado es la velocidad de reacción:

$$A_{\gamma} = - \sum_i \mu_i \nu_{i\gamma} = 0. \quad (28)$$

donde μ_i es el potencial químico del i -ésimo componente y $\nu_{i\gamma}$ el coeficiente estequiométrico del i -ésimo componente de la reacción γ .

Notando que $d_X \mathcal{P} = d\mathcal{P} - d_J \mathcal{P}$, se tiene:

$$d_X \mathcal{P} = d \left(\sum_{\gamma} \frac{A_{\gamma}}{T} v_{\gamma} \right) - \sum_{\gamma} \frac{A_{\gamma}}{T} dv_{\gamma} = 0. \quad (29)$$

Si se considera la reacción del siguiente esquema, cuyas concentraciones c_{γ} son Y, Z, B y C . Con B, C concentraciones fijas.



Se tiene que debido a que los cambios, tanto en las fuerzas como en los flujos generalizados, obedecen únicamente a los cambios en las concentraciones químicas, y se tiene que la ecuación (29) se puede reescribir como:

$$\sum_j \left(d_j \sum_{\gamma} \frac{d_i S}{dt} - \sum_{\gamma} \frac{A_{\gamma}}{T} \frac{\partial v_{\gamma}}{\partial c_j} \right) = 0$$

si se toman las tasas constantes de reacción y (sin pérdida de generalidad) las constantes de equilibrio $k = A \exp(-E_a/RT)$ se toman como 1, se tienen las siguientes velocidades de reacción:

$$v_1 = B - Y \quad (31)$$

$$v_2 = Y - C$$

$$v_3 = Y - Z$$

Usando las velocidades de reacción en términos de las concentraciones, aplicando la expresión (29) y notando que la variación depende únicamente de los cambios en las concentraciones, se tiene:

$$d_Y \mathcal{P} + \frac{1}{T} (A_1 - A_2 - A_3) = 0, \quad (32)$$

$$d_Z \mathcal{P} + \frac{A_3}{T} = 0 \quad (33)$$

No hay expresiones en términos de las concentraciones B y C pues son constantes, además la condición para un estado independiente del tiempo es:

$$\sum_{\rho} v_{\rho} dA_{\rho} = 0 \quad (34)$$

Haciendo álgebra con las tres ecuaciones anteriores, se obtienen las siguientes expresiones para las velocidades de reacción:

$$v_1 = v_2, v_3 = 0 \quad (35)$$

Para considerar el efecto de que uno de los productos tiene efecto catalítico en la reacción, se toman las siguientes velocidades:

$$v_1 = (1 + \alpha Z)(B - Y) \quad (36)$$

$$v_2 = Y - C \quad (37)$$

$$v_3 = Y - Z \quad (38)$$

Utilizando las velocidades de reacción y las condiciones encontradas en (35), se tiene:

$$(1 + \alpha Z)(B - Z) = Z - C$$

donde ya se usó que $Y = Z$ ⁶, de esta forma se encuentran dos soluciones para las concentraciones de C , pero sólo se toma una solución por ser la que conlleva el significado físico, de tal forma se obtiene:

$$Y = Z = \frac{1}{2\alpha} \left[\alpha B - 2 + (4 + 4\alpha B(1 - \gamma) + \alpha^2 B^2)^{1/2} \right] \quad (39)$$

Donde $\gamma = 1 - \frac{\Delta}{\Omega}$ y se interpreta como una medida de qué tan “lejos” se está del equilibrio. Para analizar la ecuación se toma el caso donde $\alpha \rightarrow 0$ es decir donde la reacción no tiene comportamiento autocatalítico y se recupera la velocidad de la reacción (31):

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} Y = \frac{1}{2}(B + C) \quad (40)$$

⁶Obtenido como solución del sistema de ecuaciones.

Esta es la concentración que se espera para la reacción (36), ahora se toma el caso donde el componente Z es un fuerte catalizador $\alpha \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} Y = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} Z = B \quad (41)$$

Es decir que rápidamente el componente Z toma la concentración del componente B. Si existen más secuencias dentro de la reacción de la forma $B \rightleftharpoons Y_1 \rightleftharpoons Y_2 \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons Y_i \rightleftharpoons C$. Donde Y_i además presenta $Y_i \rightleftharpoons Z$, el incremento de la concentración Z toma “rápidamente” concentraciones de B.

1.3.3. Orden y disipación

De los fenómenos disipativos “lejos” del equilibrio que se describen en el régimen no lineal, en general, existen dos tipos de estructuras. Estructuras en equilibrio (como cristales) y estructuras de no equilibrio o disipativas, como huracanes. Cuando se disminuye la temperatura la contribución a la energía debida a la energía libre de Helmholtz a presión y volumen constante

$$F = E - TS \quad (42)$$

es cada vez más dominante y aparecen estructuras debidas a la menor energía libre y por ende son estructuras con menor entropía. Este surgimiento de estructuras obedece a una pérdida de entropía, así el proceso disipativo puede conllevar un incremento en la organización. El aspecto más fascinante de este tipo de estructuras es que presentan un rompimiento de simetría.

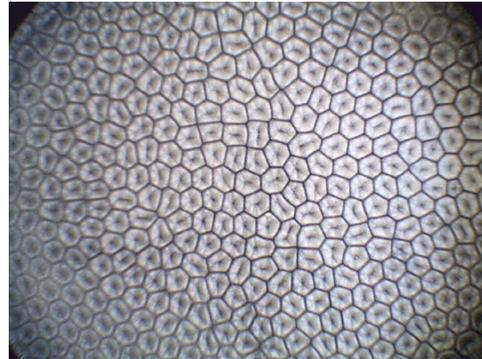


Figura 1: Vista superior de las celdas de Bénard.

El ejemplo más usado por su sencillez y claridad para las estructuras disipativas es el de las celdas de Bénard, el cual es un problema de hidrodinámica clásica. Se calienta una capa no muy gruesa de un fluido de forma horizontal desde abajo, y se enfría por arriba debido a que está en contacto con el medio, se crea un gradiente de temperatura en la capa de fluido. Para valores pequeños del gradiente, caracterizado por el número de Rayleigh (Ra), el fluido permanece en reposo, pero para un cierto valor crítico del número Ra

ocurre un surgimiento abrupto de convección, entonces se tienen dos procesos uno disipativo y otro convectivo, así la producción de entropía es:

$$\mathcal{P} = (\text{proceso disipativo}) - (\text{proceso convectivo}) \quad (43)$$

Donde cada paréntesis representa una contribución positiva, cuando no hay convección sólo hay disipación de calor por conducción térmica el cual es un proceso fuera del equilibrio pero no tan “alejado” del equilibrio como cuando hay convección. Cuando el fluido está en movimiento también se tiene disipación viscosa. El incremento de la constricción conlleva a una situación en la que toda la energía está en movimiento térmico, lo que permite un estado mucho más organizado y en el cual parte de la energía está en movimiento macroscópico, lo que resulta en un fenómeno cooperativo que está mucho más organizado.

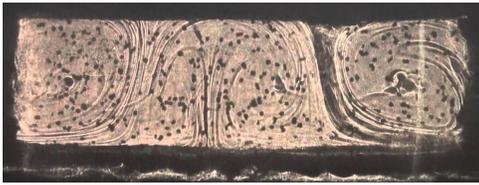


Figura 2: Vista lateral celdas de Bénard.

El estado del fluido en la región de convección térmica es considerado una estructura disipativa, su entropía es menor que la de un sistema en el que sólo se presentara la conducción térmica; si bien ambos fenómenos se encargan de disipar el gradiente de temperatura, en el caso de las celdas de Bénard la estructura disipativa permite una mayor producción

de entropía, aunque la entropía del sistema mismo es menor. La correspondiente pérdida de entropía en el sistema es del orden de:

$$\Delta S = -\frac{E_{kin}}{\bar{T}} \quad (44)$$

con \bar{T} la temperatura característica del sistema y E_{kin} la energía cinética. La estructura disipativa es originada y mantenida por el flujo de energía asociado al gradiente de temperatura. Es importante notar que la producción de entropía debida a la disipación se incrementa en una forma discontinua durante la transición de Bénard. Así pues, el surgimiento de las celdas de Bénard representa un rompimiento de las simetrías espaciales y temporales del sistema, sin embargo éstas también conllevan un incremento en la disipación del gradiente y la producción de entropía, mientras que reducen la entropía del sistema mismo.

2. Bioquímica

2.1. Aminoácidos, péptidos y proteínas

Las proteínas son las macro-biomoléculas más abundantes, tienen un gran número de funciones y se encuentran en todas las células y en todas las partes de las células, son componentes esenciales de todos los seres vivos. Las proteínas son el resultado de un complicado proceso que comienza con el DNA, pues en él están las secuencias de nucleótidos que determina el orden de ensamble de los aminoácidos que forman las proteínas así pues son los instrumentos moleculares con los que se expresa la información genética.

Todas las proteínas presentes en cualquier organismo vivo se componen de eslabones básicos llamados aminoácidos, existen 22 de estos eslabones y cada uno de ellos tiene una representación en codones. Es sumamente destacable cómo una célula puede crear proteínas con características y funciones radicalmente diferentes al juntar los 22 aminoácidos en diferentes secuencias de combinación. La estereoquímica es la ciencia que estudia estas propiedades tanto físicas como químicas que adquieren las moléculas, con exactamente los mismos componentes, pero distintas estructuras.

De la combinación de los aminoácidos se pueden tener diversos productos como: enzimas, hormonas, anticuerpos, transportadores, fibras musculares, las proteínas de los lentes oculares, plumas, tela de arañas y cuernos de rinocerontes, entre otros. De estos productos de proteínas los más especializados y variados son los catalizadores llamados enzimas, prácticamente todas las reacciones celulares se llevan a cabo en presencia de estos catalizadores.

2.1.1. Aminoácidos

Las proteínas son polímeros de aminoácidos en los que cada aminoácido se adhiere al siguiente mediante un tipo específico de enlace covalente, el enlace peptídico, durante dicho enlace se pierde agua. Las proteínas pueden ser separadas (hidrolizadas) en los aminoácidos que las componen, el cual es el proceso inverso de la polimerización de proteínas.

De los 22, sólo veinte son los aminoácidos comúnmente encontrados en proteínas. El primero en ser descubierto fue la aspargina en 1806, de los veinte más comunes, el último en ser descubierto fue la treonina en 1938 y posteriormente se descubrieron la selenocisteína en 1986 y la pirrolisina en el 2002, que a su vez son los menos comunes.

Los veinte aminoácidos más comunes son α -aminoácidos, tienen un grupo carboxilo y un grupo amino enlazado al mismo átomo de carbón (el α -carbón), tal como se muestra en la figura 3. El tercer componente es la cadena lateral o grupo R, que varían en estructura, tamaño y carga eléctrica, lo cual influencia la solubilidad de los aminoácidos en agua y les confiere distintas propiedades entre si. En los aminoácidos el α -carbón está unido a tres grupos: un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo R y un átomo de hidrógeno, esto convierte al α -carbón en un centro de quiralidad, debido al arreglo tetraédrico de los orbitales de enlace alrededor del α -carbón átomo. Los cuatro grupos pueden ocupar sólo dos configuraciones espaciales, así los aminoácidos tienen dos posibles estereoisómeros, levógiros o dextrógiros.

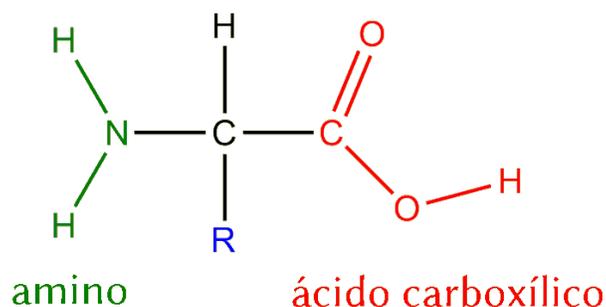


Figura 3: Estructura general de un α -aminoácido. Determinada por la presencia de un carbono central (α -carbono) unido a un grupo carboxilo, un grupo amino y un grupo R. Esta es la estructura de casi todos los aminoácidos, excepto por la prolina que es un aminoácido cíclico. El grupo R o cadena lateral es distinto en cada aminoácido.

A los aminoácidos comunes se les han asignado abreviaciones de tres letras y un símbolo de una letra, las cuales son usadas como abreviaturas para indicar la composición y la secuencia de los aminoácidos polimerizados en proteínas, ver tabla 2. La abreviatura de las tres letras es transparente y se puede ver que consiste en las primeras tres letras del nombre del aminoácido. El código de una letra fue acuñado por Margaret Oakley Dayhoff (1925-1983), considerada por muchos la fundadora de la bioinformática [7].

Conocer las propiedades químicas de los aminoácidos es de vital importancia para comprender su función en los procesos biológicos que se llevan a cabo tanto en la actualidad como en el origen de la vida. Como se puede ver de la tabla 2 están clasificados en cinco grupos basados en las propiedades de sus grupos R, en particular su polaridad o tendencia a interactuar con el agua a pH biológico (cerca de 7.0). La polaridad de los grupos R varía ampliamente de no polar e hidrófobo hasta altamente polar e hidrófilo.

Aminoácido	Abreviación	Símbolo	Porcentaje de ocurrencia en proteínas
No polares con grupo R alifático (Hidrófobos)			
Glicina	Gly	G	7.2
Alanina	Ala	A	7.8
Prolina	Pro	P	5.2
Valina	Val	V	6.6
Leucina	Leu	L	9.1
Isoleucina	Ile	I	5.3
Metionina	Met	M	2.3
Grupo R aromático (ligeramente hidrofóbicos)			
Fenilalanina	Phe	F	3.9
Tirosina	Tyr	Y	3.2
Triptófano	Try	W	1.4
Grupo R polar sin carga			
Serina	Ser	S	6.8
Treonina	Thr	T	5.9
Cisteína	Cys	C	1.9
Asparagina	Asn	N	4.3
Glutamina	Gln	Q	4.2
Grupo R cargado positivamente			
Lisina	Lys	K	5.9
Histidina	His	H	2.3
Arginina	Arg	R	5.1
Grupo R cargado negativamente			
Aspartato	Asp	D	5.3
Glutamato	Glu	E	6.3

Tabla 2: Aminoácidos comunes en proteínas, clasificados por las propiedades, hidrofobia y por su carga electrostática. También se muestra la abreviación y su símbolo.

El grupo aromático, debido a sus cadenas laterales, es relativamente no polar y por ende hidrófobo. El grupo hidroxilo de la tirosina puede formar enlaces de hidrógeno y es un importante grupo funcional de algunas enzimas. El triptofano y la tirosina son significativamente más polares que la fenilalanina debido al grupo hidroxilo de la tirosina y al nitrógeno del anillo indólico del triptofano. Los tres aminoácidos aromáticos (la fenilalanina en mucho menor grado) absorben luz ultravioleta ver figura 4.

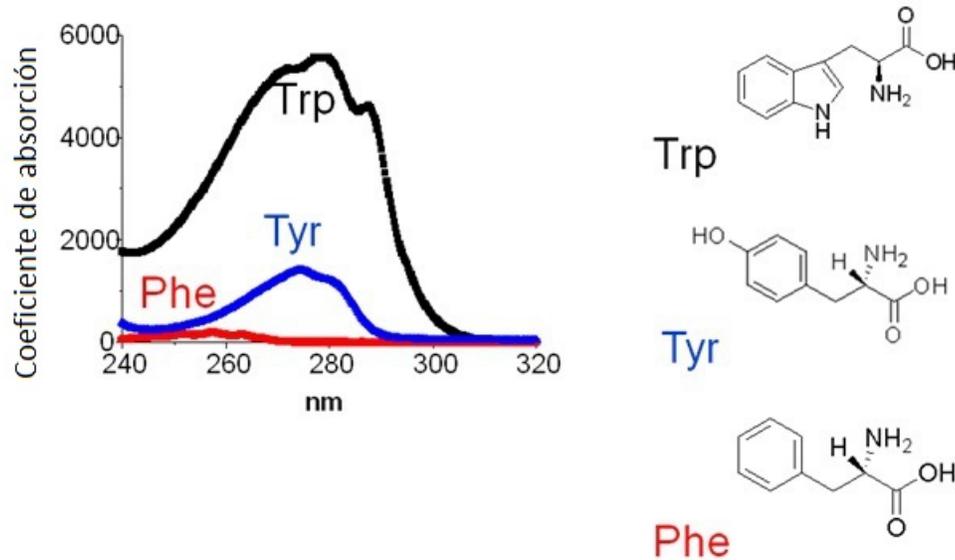


Figura 4: Absorción de luz ultravioleta por los aminoácidos aromáticos, comparación de la absorción de luz del triptofano y la tirosina con pH 7.0 en agua. Todos están bajo las mismas condiciones experimentales. La absorción del triptofano es cuatro veces mayor que la de la tirosina. Ambos presentan un pico de absorción a 280 nm.

2.1.2. Proteínas

Para macromoléculas como las proteínas, la descripción y el análisis se hace en varios niveles jerárquicos. Existen cuatro niveles comúnmente usados en la estructura de las proteínas. La primera descripción es la estructura primaria que establece la secuencia en la que los aminoácidos son unidos mediante enlaces peptídicos o enlaces disulfhídricos.

La estructura secundaria hace referencia a arreglos estables de aminoácidos que dan origen patrones estructurales. La estructura terciaria describe todos los aspectos del doblado tridimensional de un polipéptido. Cuando una proteína tiene dos o más

subunidades polipeptídicas, su configuración espacial se denomina estructura cuaternaria.

2.2. Nucleótidos y ácidos nucleicos

Los nucleótidos juegan diversos papeles en la biología celular, son importantes intermediarios en los procesos metabólicos, son enlaces químicos esenciales en la respuesta de las células a hormonas y otros estímulos extra celulares, también son componentes estructurales en cofactores enzimáticos, pero su función más relevante para nuestros fines es que son constituyentes de los ácidos nucleicos; el ácido desoxirribonucleico DNA y el ácido ribonucleico RNA que son considerados como los repositorios de la información genética.

La estructura de cada proteína, cada biomolécula y componente celular, incluyendo los ácidos nucleicos, son resultado de la información contenida en la secuencia de nucleótidos en los ácidos nucleicos de cada célula. La habilidad de almacenar y transmitir información genética de una generación a otra es una condición fundamental para la vida.

Un segmento de la molécula de DNA que contiene la información necesaria para la síntesis para un producto biológico funcional se denomina gen. Una célula típica tiene varios miles de genes, las únicas funciones conocidas del DNA son el almacenamiento y la transmisión de información genética [7].

El RNA tiene una amplia gama de funciones, distintos tipos de esta molécula se hallan en las células. Los RNAs ribosomales (rRNA) son los componentes de los ribosomas y son los encargados de sintetizar proteínas, los RNAs mensajeros (mRNAs) son los intermediarios entre los genes y el ribosoma, los RNAs de transferencia (tRNAs) son los encargados de conducir los aminoácidos al ribosoma; existe un tRNA específico para cada aminoácido, estos son los ejemplos más relevantes pero existen entre otros tipos de RNAs que tienen otras funciones específicas.

Un buen ejemplo de la variedad de funciones del RNA son los denominados riboswitches los cuales son segmentos regulatorios de mRNA, esta molécula se une a una más pequeña lo cual resulta en un cambio en la producción de proteínas codificadas por el mRNA.

2.2.1. Nucleótidos

Los nucleótidos tienen tres componentes característicos 1) una base nitrogenada puede ser purínica o pirimidínica, 2) una pentosa; ribosa para el RNA y desoxirribosa

para el DNA y 3) un fosfato H_3PO_4 . La molécula sin el grupo fosfato se denomina nucleosido.

La base de un nucleótido es unida covalentemente en un $N - \beta$ -glicosil enlace al carbón 1' (uno prima) de la pentosa y el fosfato es esterificado al carbón 5'. El enlace $N - \beta$ -glicosil es formado al remover elementos de agua, un grupo hidroxilo de la pentosa e hidrógeno de la base. Los nucleótidos son moléculas con mucha energía acumulada en los enlaces del grupo fosfato.

Tanto el DNA como el RNA contienen dos bases purínicas; la adenina A y la guanina G, y las bases pirimidínicas son tres; la timina T, la citosina C y el uracilo U, la timina y la citosina están presentes en el DNA y en el RNA están la citosina el uracilo.

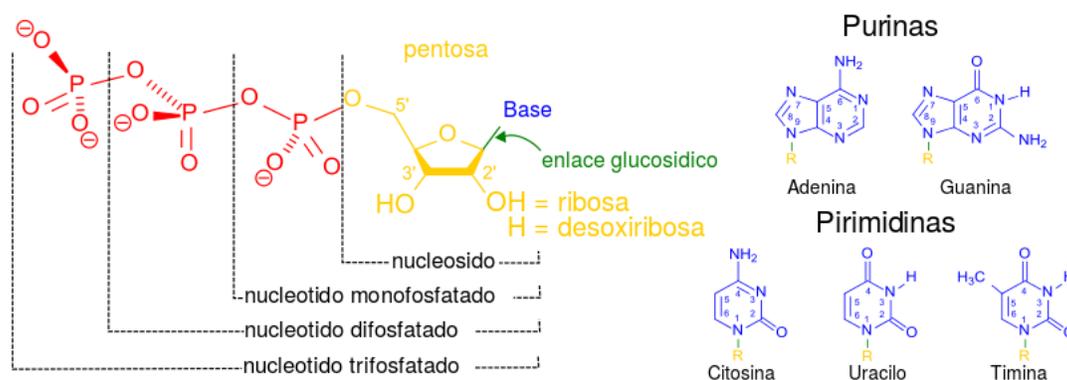


Figura 5: Estructura de los nucleótidos y de bases nitrogenadas, éstas últimas clasificadas por pirimidínicas o purínicas.

Los nucleótidos sucesivos, tanto en el DNA como en el RNA, están ligados covalentemente a través de los puentes del grupo fosfato, esto forma la columna vertebral de ambas moléculas. El grupo fosfato 5' de un nucleótido se une al grupo hidroxilo 3' del siguiente nucleótido creando un enlace fosfodiéster. El grupo fosfato, con un pK cercano a cero, están completamente ionizadas y negativamente cargados en un pH de 7. Las columnas vertebrales de DNA-RNA son hidrofílicas y de carga negativa. Un ácido nucleico corto es referido como oligonucleótido, por corto entiéndase menos de 50 nucleótidos, usualmente un ácido nucleico más largo se denomina polinucleótido.

Las purinas y las pirimidinas comunes en el DNA y el RNA son moléculas aromáticas, lo cual es una propiedad con importantes consecuencias para la estructura, la distribución electrónica y la absorción de luz de los ácidos nucleicos además de la disipación de energía de excitación electrónica en calor. Un resultado es que las pirimidinas son moléculas planas y las purinas son muy cercanas a ser planas. Todos los nucleótidos absorben luz ultravioleta en particular tiene una fuerte absorción de luz a longitudes de onda cercanas a 260 nm, figura 6. Las bases de purina y pirimidina son

hidrofóbicas y relativamente insolubles en agua con pH neutro. En pH ácido o básico las bases adquieren cargas y su solubilidad en agua se incrementa. El apilamiento hidrofóbico, en el cual dos o más bases se posicionan con los planos de sus anillos paralelos, es uno de los dos modos importantes de interacción entre bases en los ácidos nucleicos. El apilamiento es una combinación de interacciones de Van der Waals y dipolo-dipolo, el acoplamiento ayuda a minimizar el contacto de las bases con el agua y también es muy importante en la estabilización de la estructura tridimensional de los ácidos nucleicos.

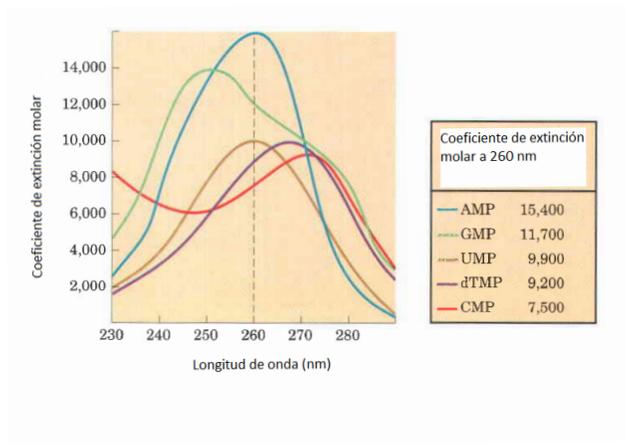


Figura 6: Extinción de las cinco bases nitrogenadas.

Las bases nitrogenadas están unidas mediante enlaces de hidrógeno, los patrones de enlaces de hidrógeno más comunes son los definidos por Watson y Crick en 1953, en los cuales A se enlaza específicamente a T (o U para RNA) y G se enlaza específicamente a C, estos dos tipos de pares de bases predominan en el DNA y el RNA. El DNA fue descubierto, aislado y caracterizado, por Friedrich Miescher en 1868, quien lo llamó la sustancia nucleica contenedora de fósforo.

La estructura del DNA fue descubierta por Watson y Crick basados en buena medida en los trabajos de Rosalind Franklin, el descubrimiento se hizo en 1953. El DNA consiste en dos cadenas helicoidales enrolladas al rededor de un mismo eje formando una doble hélice. La columna vertebral hidrófila de ribosas y grupos fosfatos alternantes está en el exterior de la doble hélice en contacto con el agua que la rodea. Las bases purina y pirimidina de ambas hebras están apiladas dentro de la doble hélice, con sus anillos casi planos e hidrófobos muy cercanos entre sí y perpendiculares al eje de la molécula. Cada base nitrogenada de cada hebra está apareada en el mismo plano con la base de la segunda hebra, el enlace se logra mediante enlaces de hidrógeno, G con C y A con T estos son los que encajan mejor, entre G y C existen tres enlaces de hidrógeno mientras que entre A y T sólo hay dos, por esta razón entre mayor sea la proporción de pares de bases de G-C será más difícil desnaturalizar

(separa sus hebras) el DNA. De este modo las hebras del DNA son complementarias, lo que proporciona al DNA una de sus más notables características: la capacidad de replicarse, al separar las dos hebras y sintetizar una hebra complementaria a cada hebra.

2.2.2. Transcripción

La forma en que se expresa la información genética que contiene el DNA es mediante el RNA, la segunda forma principal de los ácidos nucleicos en las células. En las células eucariontes el DNA está contenido en el núcleo celular mientras que la síntesis de las proteínas se efectúa en el citoplasma, de forma tal que otra molécula distinta a la del DNA debe llevar la secuencia de las bases nitrogenadas que constituyen la información para la síntesis de la proteína. En 1950 el RNA era considerado el candidato lógico dado que se encuentra presente tanto en el núcleo como en el citoplasma. En 1961 Francois Jacob y Jaques Monod presentaron una acertada descripción de este proceso; ellos propusieron el nombre de RNA mensajero (mRNA) para el RNA que cumple la función de llevar la información del DNA a los ribosomas, donde los mensajeros proveen los templetos que especifican la secuencia de aminoácidos en las cadenas polipéptidicas, aunque los mRNA de distintos genes pueden variar mucho en tamaño, los mRNA de un gen en particular tienen un tamaño definido.

2.2.3. Desnaturalización y renaturalización del DNA

Una solución de DNA con pH 7.0 en un cuarto a temperatura de 25°C es altamente viscosa, cuando dicha solución está sujeta a pH extremos o temperaturas superiores a 80°C y su viscosidad decae drásticamente, lo que indica que el DNA ha experimentado un cambio físico. Dicho cambio es la desnaturalización o fusión de la doble hélice del DNA, es decir la separación de los enlaces de hidrógeno entre los pares de bases lo que desdobra la doble hélice formando dos hebras independientes.

La renaturalización de la molécula de DNA es un rápido proceso de un paso, siempre que un segmento de la doble hélice permanezca unida (una docena de pares). Cuando la temperatura o el pH regresa a las condiciones en las que la mayoría de los seres viven, los segmentos desunidos espontáneamente se enrollan y unen. Sin embargo si dos segmentos están completamente separados la renaturalización ocurre en dos pasos; en el primer paso, relativamente lento, las dos hebras se “encuentran” la una a la otra mediante colisiones azarosas y forman un segmento de doble hélice complementario, el segundo paso es mucho más rápido: las bases restantes que no están enlazadas sucesivamente se “reconocen” como pares de bases y las hebras se unen como un cierre de ropa para formar la doble hélice. Una condición importante

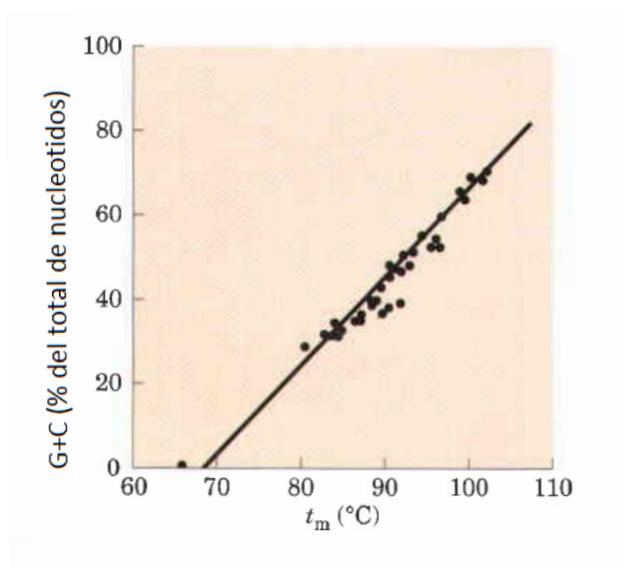


Figura 7: Temperatura de desnaturalización del DNA para distintas especies con distintas proporciones de pares C-G.

para la renaturalización de DNA es que lleve a cabo en una concentración salina alta ([NaCl] entre 0.15 y 0.5 M) para eliminar la repulsión entre los grupos fosfato de las dos hebras.

La fuerte interacción entre pares de bases apiladas en un ácido nucleico tiene el efecto de disminuir a absorción de luz UV, pues hay un efecto de “shadowning”, es decir que las bases se impiden entre sí la disipación de los fotones. Relativo a una solución con exactamente la misma concentración de cadenas sencillas, la absorción es menor cuando dos hebras de ácido nucleico complementarias están apareadas. A este efecto de mayor absorción de luz del DNA desnaturalizado se denomina hiper-cromismo. De este modo la desnaturalización del DNA puede ser monitoreada por la absorción de luz UV a 260 nm.

El DNA puede ser desnaturalizado al calentar lentamente la solución en la que se encuentra. El DNA de cada especie tiene una temperatura de desnaturalización típica t_m , esta temperatura de desnaturalización es a la que la mitad del DNA se encuentra separado en hebras, entre mayor sea la proporción de pares de bases de C-G, mayor será la temperatura de desnaturalización.

Dupletes de RNA o híbridos de DNA-RNA también pueden ser desnaturalizados, sin embargo en general es más difícil desnaturalizar los dupletes de DNA en un pH neutro, un DNA de doble hélice requiere una temperatura mayor que la requerida para una molécula de RNA con una secuencia comparable.

DNA de distintas especies puede renaturalizarse o hibridizarse (por tratarse de distintos DNAs), en este proceso la temperatura juega un papel muy importante; si la

temperatura es muy baja secuencias cortas coincidirán impidiendo que las hebras se renaturalicen por completo y temperaturas demasiado altas favorecerán la desnaturalización impidiendo la formación de la molécula.

En la actualidad se sintetiza el DNA por métodos muy complicados pero el conocerlos arroja a la luz los procesos esenciales que pudieron haberse llevado a cabo en situaciones prebióticas. La síntesis es llevada a cabo con la hebra creciente adherida a un soporte sólido de sílice, se agrega un nucleótido a la vez, en una secuencia de reacciones químicas con los nucleótidos precursores debidamente protegidos. Primero se adhieren a la base de silicio en el grupo hidroxilo 3' y es protegido en el hidroxilo 5', después el grupo protector DMT (dimetoxitriil) es removido mediante un lavado con ácido. El siguiente nucleótido tiene un reactivo de fosforamidita en su posición 3', uno de los oxígenos de la fosforamidita es enlazado a la desoxirribosa y el otro es protegido por un grupo cianocetil; la tercera posición es ocupada un grupo amino disopropilo; en el cuarto paso el enlace de fosfito es oxidado con yodo para producir un enlace fosfodiéster; seguidamente se remueven los grupos protectores remanentes y finalmente el ácido oligonucleico es separada de la base de sílice y purificado.

2.2.4. Propiedades fotodinámicas del DNA/RNA

Debido a que los nucleótidos conformantes del DNA/RNA son buenos absorbedores de la luz UV-C los ácidos nucleicos heredan esta propiedad. Cuando un fotón de alrededor de 260 nm es absorbido por el DNA/RNA excita los orbitales moleculares y es rápidamente disipado mediante vibraciones de las moléculas, una vez la molécula es excitada por la luz, tanto las bases individuales como el polímero completo, decaen al estado base en tiempo del orden de cientos de femtosegundos debido a la conversión interna de energía que existe en dichas moléculas. La conversión interna es favorecida por la intersección cónica que existe entre las superficies de energía potencial del estado base y del estado excitado de los orbitales moleculares.

En el proceso de desexcitación subsecuente a la excitación por la absorción de un fotón UV-C, las pirimidinas presentan dos vías principales de desexcitación; el 60% de las moléculas se desexcita directamente al estado base mientras que el resto pasa por un estado intermedio tardando entre 10 y 150 ps más [26]. Las moléculas cuya desexcitación no es directa al estado base presentan una energía vibracional que no está en equilibrio térmico con el solvente que las rodea, lo que permite que se depositen aproximadamente 4 eV de energía al solvente. La energía se deposita en el solvente mediante el denominado enfriamiento vibracional, el cual consiste en la transmisión de la energía vibracional al solvente mediante los enlaces de hidrógeno.

3. Teoría termodinámica disipativa del origen de la vida

Científicos como Boltzmann en 1886 o Schrödinger en 1944 notaron que debía haber una estrecha relación de la vida con la termodinámica, en particular con la producción de entropía. También fueron de los primeros en detectar la aparente contradicción que existe entre un sistema de baja entropía, como un ser vivo, y un universo que tiene una entropía cada vez mayor. Sin embargo, con el desarrollo de la termodinámica fuera del equilibrio fue cada vez más claro que no había contradicción alguna, como se ejemplifica claramente con las estructuras disipativas; estructuras que tienen baja entropía en aras de una producción de entropía mayor. Son tan parecidos los fenómenos biológicos con los fenómenos de estructuras disipativas que describe el formalismo de la termodinámica fuera del equilibrio, que si uno observa las celdas de Bénard, Fig. (1) fácilmente las podría identificar como las células de algún ser vivo.

Así pues, el análisis desde el formalismo de la termodinámica fuera del equilibrio de procesos físicos, químicos y fisicoquímicos en procesos prebióticos y bióticos se denomina *Teoría Termodinámica Disipativa del Origen de la Vida* (TTDOV) publicada en 2009 por Karo Michaelian [27, 30]. Esta teoría propone que la vida, como todo proceso termodinámico irreversible, obedece al formalismo de la termodinámica fuera del equilibrio y a la producción de entropía y la disipación de algún gradiente, es decir alguna fuerza generalizada.

El proceso irreversible más importante productor de entropía, tanto hoy día como en el origen de la vida, es la interacción de la luz solar con el planeta Tierra y la conversión de la energía luminosa en calor. La TTDOV postula que la vida comenzó y se mantiene hoy como un catalizador en la disipación del potencial fotónico solar; es decir que las moléculas orgánicas fundamentales de la vida, se formaron como sistemas disipativos microscópicos capaces de favorecer la conversión de luz solar en calor y su existencia permitió un incremento de la producción de entropía terrestre en la superficie de los océanos del Arcaico. Desde este punto de vista el origen de la vida, junto con otros procesos irreversibles como el ciclo del agua, puede ser entendido como resultado del imperativo natural de incremento de producción de entropía en el planeta Tierra en su interacción con el medio fotónico solar.

La producción de entropía se puede apreciar en varias etapas del proceso de disipación, por ejemplo el cambio de frecuencia de la luz al interactuar con materia ya conlleva de por sí un incremento en la entropía, pues al convertirse un cierto número de fotones de alta energía a un número mayor de fotones con menor energía y calor, se tiene un incremento de entropía; posteriormente se puede apreciar que este calor propicia el ciclo del agua, lo cual es un proceso irreversible y por supuesto conlleva un mayor incremento en la producción de entropía del planeta. Este ejemplo se puede llevar un poco más cerca a las estructuras disipativas macroscópicas, pues dicho

calor y una serie de circunstancias especiales dan origen a tornados o huracanes, que no son más que estructuras disipativas (de baja entropía) que son originadas por el gradiente de temperatura presente en la atmósfera terrestre y que éste, a su vez, es debido al gradiente de potencial fotónico solar que llega al planeta Tierra. Guardando las similitudes con el ejemplo anterior, la TTDOV busca precisar la “serie de circunstancias” que junto al gradiente de potencial fotónico solar dan origen a estructuras disipativas o procesos termodinámicos fuera del equilibrio, que podemos identificar como procesos biológicos.

En el párrafo anterior se mostraron ejemplos de sistemas disipativos de muy diferentes escalas, desde lo microscópico hasta lo macroscópico, tal cual como vida misma se manifiesta, y lo que permite hacer esta basta descripción radica nuevamente en la termodinámica fuera del equilibrio. Onsager mostró que diversos procesos irreversibles se pueden acoplar para permitir una producción de entropía mayor, tal como ocurre en algunas reacciones químicas denominadas reacciones acopladas. En dichas reacciones, algunos procesos químicos se realizan en sentido opuesto al que indica su potencial químico, esto motivado por una producción de entropía mayor [1, 2]. Michaelian muestra que el principio de Onsager ha sido exitoso al describir sistemas disipativos, tanto bióticos como abióticos, basado en los trabajos de: Lorenz (1960), Paltridge (1979), Ulanowicz y Hannon (1987), Swenson (1989), Kleidon y Lorenz (2005), Michaelian (2005), Martyusheva y Seleznev (2006) y Kleidon (2009)[30, 29, 31, 62].

El principal baluarte de la TTDOV es una hipótesis sobre la replicación-disipación abiogénica de moléculas básicas como DNA/RNA y proteínas, la replicación abiogénica es un problema central en todas las teorías del origen de la vida pues muchas veces implican problemas del tipo del huevo y la gallina, que en el caso particular de la replicación del DNA y la síntesis de proteínas se denominó Dogma Central de la Biología. La hipótesis de la TTDOV que describe la replicación no enzimática del DNA/RNA es la replicación asistida por temperatura y luz ultravioleta (UVTAR por sus siglas en inglés) ver [31], la cual es desarrollada bajo las condiciones del planeta en el origen de la vida en el Arcaico, es decir hace 3.8 Ga.

3.1. Condiciones en el Arcaico

Las condiciones específicas en las que se desarrolló el origen de la vida son un factor primordial en el análisis a desarrollar. Se considera que la vida comenzó hace aproximadamente 3.8 mil millones de años (Ga) [8, 9], aunque en la actualidad se pueden encontrar intentos por ubicarla unos 500 millones de años más atrás. Los mares primitivos del eón Arcaico eran sopas calientes de entre 80 y 90°C de material orgánico [10], pero carentes de ser vivo alguno. Basados en las ideas de Oparin, Miller y Urey, que en 1959 demostraron que se podían generar moléculas orgánicas

mediante luz y reacciones químicas junto con el impacto de relámpagos en las aguas de los mares, todo esto en condiciones similares a las de una atmósfera Arcaica rica en hidrógeno, el cual se encontraba principalmente en forma de amoníaco NH_3 y metano CH_4 .

De entre las moléculas fundamentales de la vida, Oró y Kimball en 1962 demostraron que todas las bases de los ácidos nucleicos pueden ser creadas al mezclar cianuro de hidrógeno y cianoacetileno en una solución acuosa, estas cianomoléculas, precursoras de importantes biomoléculas, son productos comunes de la atmósfera reductiva al interactuar con luz ultravioleta.

De los compuestos orgánicos más importantes encontrados en la sopa primitiva son los proteínoides que son polímeros de aminoácidos formados espontáneamente a partir de moléculas orgánicas y tienen propiedades similares a las enzimas y por lo tanto son capaces de catalizar reacciones químicas. Los proteínoides sirven como modelos de las proteínas primitivas y son fácilmente sintetizados con varias composiciones de aminoácidos [47].

La atmósfera de la Tierra tenía una densidad similar a la actual, aunque pudo haber sido hasta el doble de densa [11, 12, 13] y es posible que tuviera una concentración de nitrógeno similar a la que tiene hoy día, pero con una concentración mucho mayor de dióxido de carbono y vapor de agua. La composición de la atmósfera y su densidad afectan el espectro de luz solar que podía alcanzar la superficie del planeta Tierra, ya que el CO_2 tiene una alta extinción de radiación electromagnética a longitudes de onda corta aproximadamente 220 nm. Para longitudes de onda mayores se tiene una dispersión de Rayleigh (leve), además el agua absorbe fuertemente en el ultravioleta (debajo de los 170 nm) y en el infrarrojo (arriba de los 1000 nm), pero es esencialmente transparente en las longitudes intermedias.

La Tierra primitiva tenía mucho más actividad volcánica que en la actualidad debido a la acreción que experimentaba y a una mayor radiactividad interna. Como consecuencia de esta alta actividad volcánica había compuestos como CO_2 , SO_2 y vapor de agua que absorbían luz solar, por ejemplo el dióxido de sulfuro tiene una alta absorción de fotones a 225 nm y un segundo pico de absorción a 290 nm. Reacciones fotoquímicas con estos compuestos pueden producir ácido sulfúrico que es capaz de condensarse en la atmósfera superior y producir una fina capa de aerosol que es altamente reflectiva en la región visible de espectro solar, sin embargo estas nubes de ácido no reflejan en la región ultravioleta. La actividad volcánica también es capaz de alterar la temperatura del planeta, en la actualidad una fuerte erupción volcánica puede hacer descender la temperatura del planeta hasta en 0.7°C por algunos años debido al incremento en el albedo planetario [14].

También se tenía un sol mucho más activo debido a una tasa de rotación mayor y probablemente era un sol más intenso en la región de ultravioleta [15] y entre

un 20% y 30% menos intenso en el visible que en la actualidad [16]. Se tenía un campo magnético terrestre más intenso debido a una tasa de rotación mayor lo que implica que los rayos X y rayos gamma provenientes del sol que incidían en él eran más fácilmente degradados y contribuían a la cantidad de radiación UV que alcanzaba la superficie del planeta. A consecuencia estas condiciones una parte importante del espectro solar que alcanzaba la superficie de la Tierra Arcaica estaba entre los 200 nm y los 300 nm [17].

Se han hecho cuidadosas simulaciones de la absorción y la dispersión de fotones para varios posibles escenarios del Arcaico [18], los modelos consideran distintas concentraciones de CO₂ y diferentes presiones y también hacen estimados sobre la emisión de un sol más joven, sus conclusiones son que en la superficie de la Tierra Arcaica incidía radiación electromagnética de entre 200 nm y 300 nm 10³¹ veces más intensa que en la actualidad. Es de resaltar que el DNA/RNA absorben fuertemente a 260 nm.

Todas estas condiciones, en particular la alta radiación de luz ultravioleta, eran las condiciones en las que la vida surgió; ahora bien, ¿estas condiciones eran propicias para la vida? o ¿fueron obstáculos que la vida tuvo que sortear? Comúnmente se piensa que la luz ultravioleta es nociva para la vida pues daña las moléculas, incluso, en la actualidad es asociada con un incremento de las mutaciones genéticas perjudiciales para los organismos. La TTDOV propone que estas condiciones no eran obstáculos para la vida sino motores importantes para su surgimiento, ya que bajo estas condiciones se postula una hipótesis de replicación de DNA-RNA sin necesidad de proteínas, es decir, una posible explicación al Dogma Central de la Biología.

3.2. Replicación asistida por calor y luz ultravioleta UVTAR

La hipótesis se desarrolla en la superficie de los mares primitivos, para ser precisos, en una delgada capa de unas 50 micras de espesor, esta capa alberga un gran ecosistema y tiene una alta densidad de material orgánico, aproximadamente 10⁴ veces más rica en material orgánico que el agua apenas un poco más profunda. El material orgánico está compuesto por cianobacterias, diatomeas, virus y moléculas de DNA y RNA flotando libremente, además de lípidos, aldehídos y clorofila. Se plantea que en la superficie de los mares del Arcaico se tenía una riqueza similar o incluso mayor en cuanto a compuestos orgánicos y en particular oligonucleótidos de algunas decenas de pares de bases, debido a las reacciones fotoquímicas con luz UV-C [30, 62].

Existen diversas hipótesis acerca del por qué esta capa es tan rica en material orgánico y por qué se puede suponer que la superficie de los mares antiguos era igualmente rica. Uno de ellos es que las burbujas de aire, causadas por la lluvia o por el rompimiento de olas, son capaces de llevar y mantener a flote las moléculas

orgánicas. En particular para la molécula de DNA se tiene que puede interactuar con diversos pigmentos (orgánicos o no), como la quinacrina que se puede intercalar en los bucles de la molécula permitiendo que se mantengan en la interfaz de agua-aire debido a las propiedades hidrófilas e hidrófobas que presenta [44].

La delgada capa superficial de los mares, llena de moléculas orgánicas, experimenta fuertes variaciones de temperatura, tanto en la actualidad como en el eón Arcaico (debida a la absorción de luz) y variaciones de salinidad causadas por el ciclo circadiano. También presenta variaciones de pH y de las concentraciones de las moléculas orgánicas como resultado de interacciones fotoquímicas y foto-bioquímicas en la interfaz agua-aire.

Bajo cielos nublados o atmósferas con alta concentración de vapor de agua, tal como se suponen los cielos primitivos, la luz infrarroja es bloqueada y debido a que los nucleótidos, Fig. (6) como la mayoría de los pigmentos orgánicos absorben fuertemente en el ultravioleta, los compuestos orgánicos tienen un efecto bastante significativo ya que permiten un incremento en la energía absorbida (durante el día) por la capa superficial de los mares en hasta un 400 % [30, 29]. En la actualidad la absorción de luz en la superficie de los mares les permite un incremento promedio de 2.5 K, pero puede llegar a ser de hasta 4.0 K para mares calmos y sin vientos, respecto a la temperatura constante de las aguas a 10 metros de profundidad: por otra parte la temperatura de la superficie en la noche se reduce en promedio 0.5 K con picos de hasta 0.8K debido a la evaporación, radiación y conducción hacia la atmósfera más fría.

Por otro lado se ha mostrado que la polimerización de oligonucleótidos ocurre bajo la acción de luz ultravioleta en una solución acuosa de nucleósidos fosfatos [19], dichas reacciones fotoquímicas acopladas son procesos irreversibles fuera del equilibrio que se acoplan para permitir una producción de entropía mayor, este tipo de procesos seguramente eran comunes en el origen de la vida debido a la gran cantidad de luz ultravioleta que alcanzaba la superficie terrestre.

Así pues, la TTDOV postula una polimerización espontánea nocturna de oligonucleótidos activados por luz ultravioleta durante el día y gobernada por la producción de entropía. Durante el día las hebras de DNA o RNA son altamente eficientes al disipar la energía que absorben de los fotones cuando se encuentran suspendidas en agua, es decir que en el orden de pico segundos disipan un fotón de luz UV-C en varios más (entre 30 y 40) fotones o fonones de menor energía, si la conversión es a fonones, éstos le confieren energía vibracional al DNA/RNA.

Existen dos ejemplos que apoyan una síntesis de moléculas orgánicas basadas en radiación electromagnética a longitudes de onda correspondientes al ultravioleta [19, 20]; la producción de pirimidina ribonucleotida usando luz UV a 254 nm y un calentamiento y enfriamiento cíclico, el segundo ejemplo es la detección de pequeñas

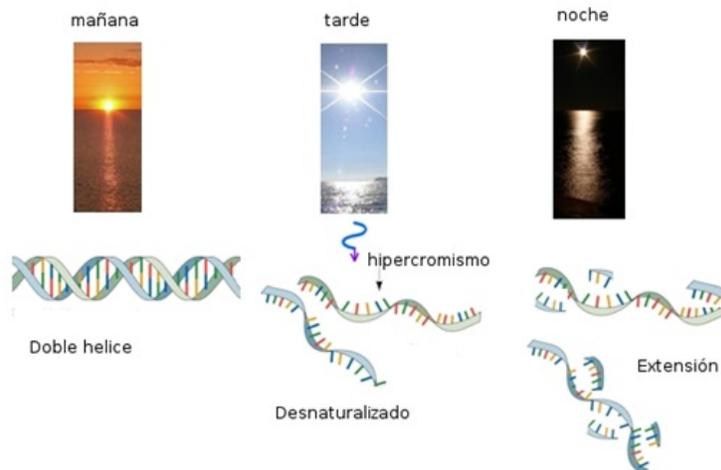


Figura 8: Esquema de la replicación de los ácidos nucleicos UV-TAR en un ciclo circadiano. Imagen tomada de [62]

cantidades de adenosina cuando una solución de adenina, ribosa y fosfato es irradiada con luz UV. Así que las condiciones del Arcaico: intensa luz UV y un ciclamiento de temperatura alta son condiciones propicias para la síntesis de los elementos de las moléculas de DNA y RNA [30].

Es comúnmente aceptado que el RNA precede al DNA en la historia evolutiva, lo cual se denomina mundo del RNA (RNA World por Gilbert en 1986 [21]), esta hipótesis se basa en la gran cantidad de funciones que tiene el RNA en las células; sin embargo, el RNA típicamente se halla en una sola hebra y es mucho menos estable que el DNA, por lo que de forma natural se encuentra en hebras mucho más cortas que las del DNA, el RNA se puede doblar y enrollar en formas parecidas a las proteínas que bajo ciertas circunstancias incluso puede tener funciones de catalizador.

Por el otro lado, el DNA es menos polifacético y debido a sus características puede presentar una estructura tridimensional bien definida que encaja mejor en organismos eucariontes más reciente, éste es otro argumento para presentar el RNA como precursor del DNA. Sin embargo, ambas moléculas se producen bajo los mismos procedimientos abiogénicos y ambos tiene la misma absorción del ultravioleta y lo disipan igual de bien, por estas razones en el presente trabajo se considerará que ambas moléculas se sintetizaban de igual forma y al mismo tiempo en los procesos prebióticos debido a la función inicial o fundamental de disipar fotones, catalizar el ciclo del agua y, por ende, catalizar la producción de entropía del planeta al absorber y disipar luz UV. Posteriormente el DNA y RNA (entre otros pigmentos orgánicos) pudieron haber formado una simbiosis para incrementar aún más la disipación de fotones y dar origen a los procesos biológicos.

En la delgada y caliente capa de la superficie de los mares del Arcaico, los nucleótidos flotaban libremente con muy pocas probabilidad de apilarse los unos con los otros a través de los puentes de hidrógeno, ya que el movimiento browniano respecto a las interacciones de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno son débiles y se los impedían. Sin embargo, poco a poco el planeta se fue enfriando hasta alcanzar una temperatura menor a la temperatura de desnaturalización del DNA o del RNA, es decir unos 80°C que coincide con la del Arcaico hace 3.8 Ga y que descendió hasta 70°C hace 3.5-3.2 Ga [62, 30]. La temperatura en el origen de la vida es muy parecida a la temperatura de desnaturalización de oligonucleótidos de DNA/RNA.

Durante el día la superficie del mar absorbía luz y debido a que hay una fuerte contribución de las moléculas orgánicas en la absorción de luz UV y un poco en el infrarrojo, la temperatura de las aguas se incrementaba, en particular en la vecindad de las moléculas capaces de absorber y disipar luz UV (moléculas aromáticas). Este incremento de temperatura local permite la desnaturalización del DNA/RNA haciendo que las hebras floten libremente. Esto se muestra de forma experimental en [62, 26].

Una vez desnaturalizado el DNA/RNA y dejar expuestas sus hebras, éstas se ven excitadas por fotones UV-C y al quedar excitadas las hebras de las moléculas vibran y se acoplan a los modos vibracionales del agua que las rodean, para así poder regresar al estado base. Esta característica de rápida disipación de la energía de la luz UV absorbida por las moléculas, las convierte en excelentes catalizadoras de la producción de entropía bajo las condiciones del Arcaico.

Después, durante la noche, no hay luz qué absorber y la temperatura de la superficie de los mares se ve reducida por procesos de evaporación, radiación y conducción, lo que disminuye la temperatura a la que se encuentran las moléculas; entonces, las hebras que antes estaban sueltas y disipaban luz UV ahora se convierten en templetes para la renaturalización del DNA/RNA. Así pues, las secuencias de bases en una molécula de DNA/RNA se duplican, mediante nucleótidos o pequeños oligonucleótidos activados por luz UV durante el día, dando origen a dos moléculas con la misma secuencia.

Al unirse las bases nitrogenadas con su base complementaria, G con C y A con T o U, se replica la secuencia original. La unión se hace gracias a los puentes de hidrógeno que hay entre las bases, dicha unión puede ser base por base o por oligonucleótidos cortos, siempre que tengan la secuencia adecuada. Este proceso de replicación se debe llevar a cabo en presencia de iones de magnesio para neutralizar la electro negatividad de las hebras y de iones de yodo, que permiten la oxidación de los enlaces fosfite entre las ribosas que dan origen al enlace fosfodiéster [3]. Este proceso consiste pues, en la desnaturalización del DNA/RNA durante el día y una síntesis de nuevas moléculas durante la noche; a este proceso que no recurre a proteínas ni catalizadores se le denomina replicación asistida por temperatura y luz UV (UVTAR por sus siglas en Inglés [31]).

II

Desarrollo

4. Afinidad entre aminoácidos y DNA/RNA

Los aminoácidos no tienen ningún contacto físico con las bases o con los codones con los que están relacionados, ni siquiera durante el proceso de traducción, pues existe un paso intermedio denominado transcripción que separa los nucleótidos de los aminoácidos, tampoco las bases del mRNA tienen contacto directo con los aminoácidos ya que el ribosoma es el encargado de estructurar las proteínas siguiendo la secuencia del mRNA.

Una pregunta que surge de forma inmediata es: ¿cómo es que se originó tan estrecha (e importante) relación entre bases nitrogenadas y aminoácidos?. La TTDOV propone que una afinidad primordial entre aminoácidos y nucleótidos existió y, siguiendo un incremento en la producción de entropía evolucionó hasta los procesos de transcripción y traducción que hoy conocemos. La hipótesis que se desarrollará⁷ yace en que existe una afinidad natural entre los nucleótidos (donde son de particular interés los codones) y los aminoácidos, primeramente se exhibirá evidencia de que dicha afinidad existe y posteriormente se justificará que la afinidad conlleva a un incremento en la producción de entropía debida a las propiedades disipativas de los ácidos nucleicos y de algunos aminoácidos en particular. Las relaciones primordiales entre aminoácidos y ácidos nucleicos que pudieron haber dado origen a dicho proceso son las siguientes:

4.1. Afinidad estereoquímica entre aminoácidos y nucleótidos

Mediante la combinación de cristalografía y técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) estructural aplicadas al enlazamiento de RNA con aminoácidos dentro de riboswitches y aptámeros, se dedujeron algunos principios químicos que gobiernan las interacciones de las bases nitrogenadas del RNA con aminoácidos [35]. Las propiedades encontradas se engloban en el término “perfil polar” lo cual permite hacer una descripción de los sitios de enlace en el RNA descubiertos para aminoácidos. La investigación que se mostrará a continuación fue hecha principalmente de forma experimental y sólo estudió la molécula de RNA, sin embargo las conclusiones que arroja están exclusivamente basadas en las propiedades de los α -aminoácidos y de los nucleótidos, por lo tanto cualquier aseveración hecha sobre la interacción entre

⁷En la sección de resultados se plantea la hipótesis denominada codificación por Disipación-Replicación

aminoácidos y codones puede ser extrapolada a la molécula de DNA sin dificultad alguna.

En la investigación llevada a cabo por Yarus et al. en el 2009 [35], usando secuencias para 337 sitios de enlace independientes dirigidos a 8 aminoácidos, que contienen 18 551 nucleótidos en total, son capaces de mostrar una robusta conexión entre aminoácidos, sus codones codificadores y sus sitios de unión en el RNA, es decir que hay una tendencia de los aminoácidos a unirse con los codones que los codifican en el proceso de traducción.

La probabilidad aparente P de que tripletes afines cercanos a estos sitios no estén relacionados a los sitios de enlace es $\cong 5.3 \times 10^{-45}$ para los codones en general, y $\cong 2.1 \times 10^{-46}$ para anticodones afines. Por lo tanto, algunos aminoácidos están unívocamente localizados cerca de sus tripletes. Sin embargo la aparición de tripletes afines en el RNA es escasa ya que sólo el 21 % del total de codones posibles son observados.

Históricamente han habido teorías sobre el origen del código genético que se han descartado debido a la supuesta falta de evidencia de afinidad entre dichas moléculas, tal como le ocurrió a los primeros experimentos sobre RNA de Paul Doty [35, 36]. Pero ahora se tiene mucha más evidencia de la real existencia de una afinidad esteoquímica entre aminoácidos y codones.

Una de las formas en que el aminoácido y el codón se unen es mediante una interacción polar, dada por grupos de átomos cargados o parcialmente cargados. Los elementos polares pueden ser fácilmente identificados al dirigir enlaces de hidrógeno o cargas parciales hacia ellos. Los grupos polares son muy abundantes en el RNA por lo que resulta muy razonable que las interacciones con los aminoácidos sean establecidas de esta forma [35, 34].

La principal consecuencia de esta aseveración es que todos los aminoácidos afines pueden enlazarse al RNA debido a que los grupos α -amino y α -carboxil siempre están presentes, aportando buenos complementos de los receptores y donadores de los enlaces de hidrógeno, por ejemplo los pares de bases y los tripletes de bases. Si el aminoácido tiene una cadena lateral polar, entonces el centro del sitio de enlace puede ser el grupo de la cadena lateral, los aminoácidos de cadena lateral polar son mostrados en la Tabla 2. Un ejemplo de este tipo de enlace es de un sitio de enlace centrado en sólo la cadena lateral, este es el tipo de enlace en el aptámero de citrulina-arginia [34].

Otra característica fundamental a partir de la cual el perfil polar puede ser determinado son los anillos aromáticos, debido a que la separación de los electrones π de las cargas nucleares, incluso si son simétricas, producen momentos cuadripolares. Esto les permite a los anillos aromáticos interactuar como elementos polares y formar

enlaces. Así pues los anillos aromáticos son elementos polares y como característica esencial de estos es la propiedad forma enlaces π -cationes.

La interacción π -cación es una interacción molecular no covalente entre la cara de un sistema π , rico en electrones, por ejemplo el anillo bencénico o el etileno, con un catión adyacente. Es esta interacción es poco común y es un ejemplo de enlace no covalente entre un monopolo (el catión) y un cuadripolo (sistema π) Figura 9. La magnitud de la energía de interacción catión- π es del orden de la del enlace de hidrógeno o del puente salino.

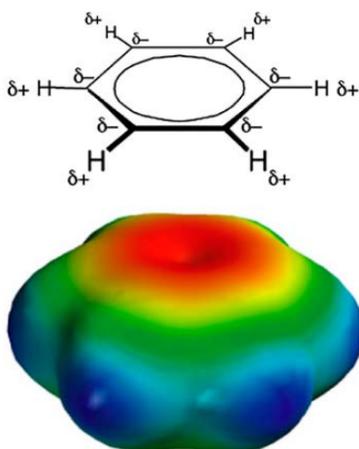


Figura 9: Cuadripolo bencénico (Dougherty 2007), los seis C-H dipolos crean el campo electrostático, se esquematiza en rojo la carga negativa y en azul la positiva.

extendida, su longitud puede se medida por los contactos con los grupos polares en los extremos. Esto es suficiente para distinguir lisina de aminoácidos similares como la ornitina, cuya cadena lateral es un metileno más corta y por lo tanto su enlace es marcadamente más débil que el de la lisina [38]. Sin embargo estas interacciones purínicas base planas-alifáticas son relativamente laxas y no específicas. Por ejemplo la lisina no se engancha por completo en los sitios de enlazamiento y se ha observado que tolera variaciones polares e incluso sustituciones de media cadena mientras que la longitud de la cadena permanezca del la longitud correcta.

A continuación se resumen los perfiles polares basados en complejos de Met-RNA, Lis-RNA y Arg-RNA.

1. El RNA fija características polares de sus ligandos, muchas veces restringidos por la inserción de múltiples enlaces direccionales, dichas restricciones incluyen anillos aromáticos y heteroaromáticos.

Otra de las formas principales de interacción entre aminoácidos y ácidos nucleicos, son las interacciones de apilamiento que existen entre los aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptofano) y las bases nitrogenadas. Cuando las cadenas laterales de los aminoácidos contienen sitios cargados una gran cantidad de grupos de RNA son capaces de interactuar con dichas cadenas laterales, por ejemplo el aptámero del riboswitch de lisina.

Las secciones alifáticas de las cadenas laterales pueden interactuar con las bases nitrogenadas mediante fuerzas de Van der Waals y por sus propiedades hidrófilas. La parte alifática interior del grupo R de la lisina está en forma de tandem entre bases planas de las purinas cercanas [37, 39] y de esta forma es

2. El RNA puede “medir la distancia” entre las características polares, permitiendo una libertad sustancial en los enlaces apolares constituyentes del apilamiento.
3. El RNA puede limitar estéricamente el tamaño, configuración y/o la forma de los grupos apolares cercanos a los elementos de los sitios específicos de enlazamiento.

Poco después de que se descubriera por Yarus et al. en 1988, que algunos aminoácidos específicos se enlazan a sitios del RNA [32], se volvió claro que había un enlazamiento de arginina asociado a los codones de aginina [34]. Tal interacción conllevó a una forma de relacionar los tripletes del RNA y aminoácidos afines lo que permitió el origen de una teoría estereoquímica del código genético, la cual era parcial hasta que se combina con la TTDOV para ahora si ser una teoría por si misma del origen del código genético.

Una de las predicciones más importantes del trabajo de Yarus, es que los tripletes afines son inesperadamente frecuentes en los sitios de enlace de los aminoácidos con sus codones afines en el RNA. Como primera aproximación se supone que los codones afines tienen una distribución de probabilidad homogénea tanto dentro como fuera de los sitios de enlace del RNA. Los nucleótidos esenciales para la función de unión con aminoácidos incluyen un número poco probable de tripletes afines como se muestra en la Tabla 3. Resultados similares se han obtenido usando distintos métodos estadísticos [35] y por lo tanto este análisis es robusto ante un cambio en el análisis.

Aminoácido	Codón	$P_{\text{Codón}}$	Anticodón	$P_{\text{Anticodón}}$
Arginina	CGU	1	ACG	1
	CGC	0.017	GCG	0.022
	CGA	1	UCG	3.4×10^{-5}
	CGG	4.0×10^{-3}	CCG	1
	AGA	1	UCU	1
	AGG	1.5×10^{-19}	CCU	1
Glicina	CAA	0.16	UUG	1
	CAG	-	CUG	1
Histidina	CAU	1	AUG	0.039
	CAC	0.40	GUG	6.4×10^{-8}
Ileleucina	AUU	4.8×10^{-109}	AAU	1
	AUC	1	GAU	1
	AUA	1	UAU	1.9×10^{-130}
Leucina	UUA	1	UAA	-
	UUG	0.30	CAA	1
	CUU	-	AAG	1
	CUC	1	GAG	0.97
	CUA	0.99	UAG	0.07
	CUG	0.99	CAG	-
Fenilalanina	UUU	1	AAA	0.047
	UUC	1	GAA	2.2×10^{-4}
Triptofano	UGG	1	CCA	5.5×10^{-13}
Tirosina	UAU	0.10	AUA	2.4×10^{-5}
	UAC	0.016	GUA	8.0×10^{-3}

Tabla 3: Probabilidad de que un aminoácido libre se encuentre en la vecindad de su codón o anticodón afín, las líneas punteadas indican que el triplete no ocurrió en la muestra experimental. Ver [35]

De esta forma se tiene una clara evidencia de que existe una afinidad estereoquímica entre aminoácidos y nucleótidos, pero no sólo eso, se tiene evidencia de que hay una afinidad particular entre aminoácidos y sus codones codificadores, si bien no es para todos los codones si es para la mayoría. Es de resaltar como el cuadrupolo generado por los anillos aromáticos juega un rol central en la afinidad descrita.

Las fuerzas moleculares involucradas entre proteínas y ácidos nucleicos son electrostáticas, de apilamiento y de enlaces de hidrógeno sin embargo las energías de enlace para interacciones electrostáticas son de un orden mayor que las otras dos. Estas interacciones tienen una cierta especificidad debida a su naturaleza pero las interacciones moleculares no pueden explicar por si mismas la alta especificidad de enlaces observados entre ciertas proteínas y ácidos nucleicos, por lo tanto es lógico

suponer que la estructura tridimensional, es decir las características estereoquímicas, ayudan a ubicar los grupos funcionales en una geometría correcta para una interacción favorable entre las dos moléculas. En [40] muestran los estudios de resonancia magnética nuclear 2D-FT en los oligonucleótidos GGATCCGGATCC de forma experimental. Y teóricamente hicieron cálculos cuánticos para estimar las energías de enlace de las proteínas y los ácidos nucleicos mediante sus grupos funcionales para mostrar la existencia y relevancia de la afinidad estereoquímica.

Las proteínas y los ácidos nucleicos se reconocen a través de interacciones no enlazantes; interacciones electrostáticas de los aminoácidos con los grupos fosfatos en la columna vertebral de los ácidos nucleicos; apilamiento de los aminoácidos aromáticos con las bases nitrogenadas y con los pares de bases; enlaces de hidrógeno entre las cadenas laterales o la estructura peptídica con las bases de los ácidos nucleicos o con pares de bases. Estas interacciones también pueden establecerse mediante interacciones hidrofóbicas, iones metálicos y puentes de hidrógeno.

Para los cálculos de las energías intermoleculares usaron teoría de perturbaciones a segundo orden. Siendo E_t la energía de enlace entre las dos moléculas, así $E_t = E_e + E_p + E_d + E_r$ donde E_e es la contribución electrostática, E_p es debida a la polarización, E_d es debida a la dispersión y E_r es por la repulsión. La interacción electrostática se calculó determinando la distribución de carga en términos de una expansión multipolar multicentrada y se expresó E_e como la suma de las interacciones monopolo-monopolo, monopolo-dipolo y dipolo-dipolo.

	Arg	Lys	His
A-RNA	96.4	130.4	114.8
A-DNA	98.6	128.9	112.2
B-DNA	92.5	122.6	107.0

Tabla 4: Energías [Kcal/mol] de enlace para los aminoácidos básicos. Ver [40]

En particular calcularon las energías de interacción entre fragmentos de DNA/RNA y algunos grupos R de aminoácidos particulares. La geometría del fragmento de RNA se fijó en su usual forma A, mientras que para el DNA usaron tanto configuraciones A y B. Las geometrías relativas de los nucleótidos y de los restos de los péptidos se optimizaron mediante minimización de energía usando rotaciones y traslaciones apropiadas. Es de resaltar que el 90 % de la energía de interacción proviene de E_e .

En el estudio muestran que Lys y His tienen una afinidad para RNA mayor que para DNA. Por otro lado la interacción de Arg con DNA es mas fuerte que la interacción con A-RNA y como se observa de la Tabla 4 las afinidades relativas de los péptidos básicos con los ácidos nucleicos tiene el siguiente orden Lys>His>Arg. Sorprendentemente Arg, que puede formar dos enlaces de hidrógeno con los grupos fosfato, tiene menor energía de enlace que Lys.

Complejos que tiene dos o más enlaces de hidrógeno pueden llevar a reconocimiento específico entre proteínas y ácidos nucleicos debido a la naturaleza direccional

de los enlaces de hidrógeno [47, 45, 40]. Los aminoácidos con grupos R que pueden formar un par de enlaces de hidrógeno bases de ácidos nucleicos y con pares de bases son Asp, Glu, Asn y Gln.

Los posibles esquemas de reconocimiento para residuos cargados son limitados, por ejemplo Glu y Asp sólo pueden interactuar con G en ácidos nucleicos de una sola hebra. Así Glu y Asp pueden selectivamente reconocer a G en ácidos nucleicos de una sola hebra mientras que Arg puede reconocer el par de bases G-C en ácidos nucleicos de doble hebra.

	His	Trp	Tyr	Phe
G	12.5	11.5	9.4	9.1
A	8.7	8.2	7.1	6.3
C	12.8	10.7	8.7	8.3
T	8.8	8.3	7.1	7.5
U	9.4	8.2	6.7	6.8
G-C	14.3	14.5	12.6	10.8
A-T	12.4	14.2	12.1	10.0
A-U	12.1	13.7	11.9	9.8

Tabla 5: Energías [Kcal/mol] de apilamiento para aminoácidos aromáticos y bases nitrogenadas. Ver [40].

Por otro lado para los aminoácidos aromáticos (Trp, Tyr, Phe) se pueden enlazar a las bases nitrogenadas y las pares de bases mediante interacciones de apilamiento. Debido a una contribución favorable de los efectos hidrofóbicos, el apilamiento es de mucho mayor importancia en soluciones acuosas, como las superficies de los mares, además de la interacción catión-cuadrupolo antes descrita. Los grupos aromáticos R de los componentes se superponen de forma parcial apoyando la teoría del “book mark” [35, 36], la cual establece que las secuencias de los nucleótidos pueden ser reconocidas por las cadenas laterales de los aminoácidos como marcas de libro.

En el análisis llevado a cabo por Girjesh et al. [40] se exhibe que G entre las purinas y C entre las pirimidinas tienen las energías de enlace mayores. Así en interacciones reales de proteínas-ácidos nucleicos, regiones ricas en G-C serán preferidas en ácidos nucleicos tanto en hebra simple como doble. En general la preferencia de enlace tiene el siguiente orden Trp > Tyr > Phe.

Otras cadenas laterales además de las enlistadas anteriormente pueden interactuar con los ácidos nucleicos mediante interacciones de Van der Waals e hidrofóbicas que son relativamente débiles. Sin embargo en dichos casos se recurre a un modo alternativo de interacción que incluye enlaces de hidrógeno entre los nucleótidos y la columna vertebral del péptido [40].

4.2. Sustitución de nucleótidos por aminoácidos

Existe evidencia de que hay una afinidad estereoquímica entre los aminoácidos y las moléculas del DNA/RNA [35, 40], otra expresión de la relación estereoquímica entre aminoácidos y nucleótidos es la relación que existe entre los grupos funcionales de los aminoácidos y lo huecos se crean al remover una base nitrogenada de la estructura de los ácidos nucleicos exhibida en [45].

Es una gran incógnita es porqué los ácidos nucleicos se expresan para codificar sólo veinte unidades estructurales: los aminoácidos. Muchos investigadores han tratado de establecer bases fisicoquímicas y estereoquímicas para el código genético desde los primeros intentos de Gamov's (en 1954) con pocos casos de éxito.

En el trabajo [45] desarrollado por Lawrence y sus colegas se muestra como hay similitudes estructurales de los grupos R de los aminoácidos con las bases de purina y pirimidina, de hecho que estas “encajan” estereoquímicamente en los huecos que quedan al remover una base nitrogenada mediante los modelos de Corey-Pauling-Kotuln (CPK). Lawrence et.al. propusieron que hay relaciones estereoquímicas entre los ácidos nucleicos y los aminoácidos después de encontrar, con modelos de ocupación de huecos CPK, que los grupos R de algunos aminoácidos podían alinearse con los grupos funcionales de las bases de los ácidos nucleicos por intercalación [46]. En la Figura 10 se muestra la comparación estructural de los aminoácidos y los nucleótidos.

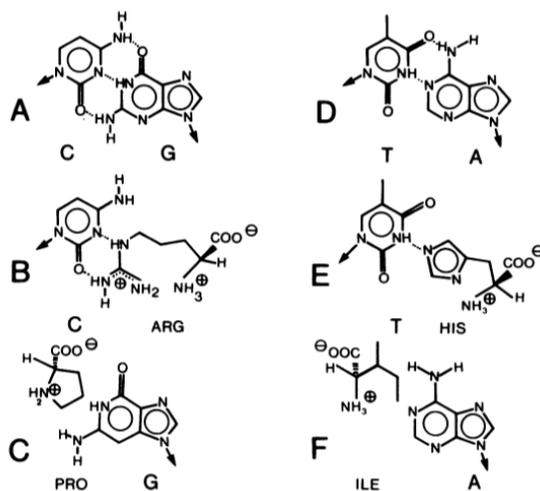


Figura 10: Analogías estructurales entre L aminoácidos y bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos. (A) Citosina(C) Guanina (G) par de bases; (B) Citocina-Arginina (ARG) par ; (C) prolina Guanina-(PRO) par; (D) Timina par (T)-Adenina (A) par; (E) timina-histidina (HIS) par; (F) isoleucina (ILE)-adenina par. Figura tomada de [43].

El perfil de la L-histidina puede tomar una configuración que le permite parecerse al perfil de G. También el L-triptofano y el L-glutamato pueden establecerse en configuraciones que tienen similitudes con los perfiles y los enlaces de hidrógeno de G y A respectivamente. En dicho estudio también se reporta que en el caso de aminoácidos que no poseen grupos R con potencial de enlazamiento por hidrógeno, las posibles conformaciones que se pueden crear son similares en tamaño a un perfil de base dado, por ejemplo isoleucina para T y prolina para C.

Simulaciones donde se sustituyen bases por aminoácidos en modelos de doble hebra de ácidos nucleicos, muestran que al remover una sola base (T,C,A o G) algunas configuraciones de los perfiles de cada aminoácido pueden ocupar el lugar de la base removida de forma tal que cada nitrógeno α -amino se une covalentemente a la C-1 desoxirribosa. La sustitución de la base por un aminoácido (o varios) no deforma en forma evidente la doble hélice en particular si el aminoácido es ubicado con una configuración similar al perfil de la base en cuestión, por ejemplo la glutamina puede ser sustituida por A, histidina por A, arginina y triptofano por G isoleucina por T y prolina por C. En algunos casos ninguna configuración de un aminoácido encaja en el tamaño de una cavidad dada.

Algunos de los aminoácidos no tienen una clara similitud estructural a ninguna de las bases. Aunque el grupo R de la fenilalanina es similar en tamaño a A o G, no parece ser complementario a ninguna base adyacente. La cistina es más parecida en tamaño a T que a G o A. Las relaciones de la tabla 6 son aproximaciones iniciales que requerirán más desarrollo pero son lo suficiente mente buenas como para exhibir una afinidad estereoquímica entre nucleótidos y aminoácidos. Es de resaltar que la isoleucina, leucina y la valina “encajan perfectamente” en la superficie de A presente en la cavidad.

Para establecer las restricciones estereoquímicas es necesario considerar: 1) la estabilidad (relativa) de las varias conformaciones de los aminoácidos, 2) variaciones de las conformaciones de los restos de desoxirribosa, 3) la posibilidad que modificaciones en la estructura del ácido nucleico ocurran como resultado de la inserción de aminoácidos en la doble hélice del DNA, 4) las relaciones de los aminoácidos insertados con las bases vecinas, 5) la quiralidad absoluta de los aminoácidos, 6) interacciones hidrofóbicas de los aminoácidos en los complejos, 7) la direccionalidad y la intensidad de los enlaces de hidrógeno, 8) las energías relativas de los complejos, por ejemplo se usó una aproximación similar con el grupo carboxil de los aminoácidos unidos vía un enlace éster al OH 2' en la vecindad de la ribosa 5' en la base de la cavidad, en lugar del enlace de los grupos α -amino al carbón C-1 de la ribosa. La relación de los aminoácidos a los huecos de las bases son similares.

L-aminoácido	Comparación de tamaño con la cavidad				Complementariedad con la base adyacente				Base tentativa a sustituir	Derivación heterocíclica de la Base
	C	T	A	G	C	T	A	G		
No polares con grupo R alifático (Hidrofóbicos)										
Alanina	-	<	<	<	-	-	-	=	C	Pirimidínica
Prolina	-	-	<	<	-	-	-	=	C	Pirimidínica
Valina	>	-	<	<	-	-	=	-	T	Pirimidínica
Leucina	>	-	<	<	-	-	=	-	T	Pirimidínica
Isoleucina	>	-	<	<	-	-	=	-	T	Pirimidínica
Metionina	>	-	-	-	-	-	=	-	T	Pirimidínica
Grupo R aromático										
Fenilalanina	>	>	-	-	-	-	-	-	-	
Tirosina	>	>	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Triptófano	>	>	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Grupo R polar sin carga										
Serina	-	-	<	<	-	-	-	=	C	Pirimidínica
Treonina	-	-	<	<	-	-	-	=	C	Pirimidínica
Cisteína	>	-	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Asparaginina	-	-	-	-	-	=	=	=	T,C,A	
Glutamina	>	>	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Grupo R cargado positivamente										
Lisina	>	>	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Histidina	>	>	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Arginina	>	>	-	-	=	-	-	-	G	Purínica
Grupo R cargado negativamente										
Aspartato	-	-	-	-	=	-	-	-	A	Purínica
Glutamato	>	>	-	-	-	=	-	-	A	Purínica

Tabla 6: Similitudes estructurales entre aminoácidos y bases nucleicas. El tamaño de cada aminoácido es comparado con el tamaño de la cavidad formada al remover una base en una molécula de doble hélice de mano derecha. > denota que grupo R del aminoácido es mas grande que la cavidad, < indica que es menor y si el aminoácido “encaja” en la cavidad y es complementaria a la base adyacente se denota un =. Tabla basada en la información de la tabla II de [45]

Debido a la relación que hay entre aminoácidos y codones resulta fundamental las asignaciones de los codones con el modelo establecido. Hay una buena correlación entre las asignaciones mostradas en la Tabla 6 y la segunda base de los codones de muchos aminoácidos el diagrama de esta asignación se muestra en la Figura 11. De los aminoácidos a los cuales se les pudo asignar una única base, la base asignada es la segunda base en 40 y 5 de los 51 codones atribuidos a dichos aminoácidos. Las asignaciones de aminoácidos que fueron inconsistentes con la segunda base de sus

codones fueron la fenilalanina y la serina. La serina (asignada a C) tiene dos bases distintas (C y G), que ocurren en la segunda posición en sus codones. La fenilalanina tiene a U como su segunda base mientras que se le asignó A, si bien la asignación no coincide perfectamente con todos los codones, si tiene un alto grado de precisión lo que permite presumir que las suposiciones son lo suficientemente adecuadas.

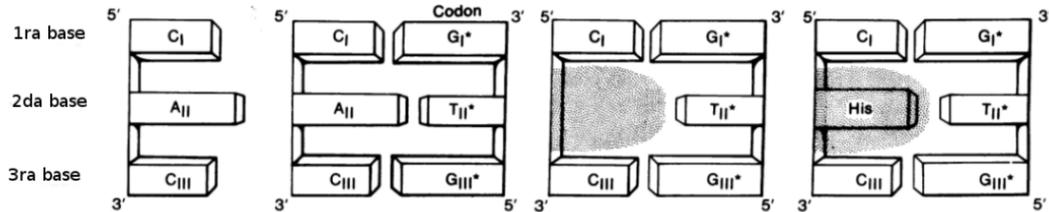


Figura 11: Ilustración de la remoción de remover la segunda base de un codón de DNA/RNA y de la sustitución fisicoquímica de un aminoácido que encaja en la cavidad creada en la remoción. En la figura se muestra el ejemplo concreto de la sustitución de A por His.

Estudios de la estructura de proteínas y de síntesis de proteínas sugieren que la segunda base es la de más influencia en la determinación las características químicas de los aminoácidos codificados por los tripletes [43], las cadenas laterales de los aminoácidos no sólo pueden interactuar con el DNA/RNA al forma enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales del las bases nitrogenadas sino también se pueden intercalar y formar complejos de apilamiento hidrofóbicos estereoespecíficos entre las bases [45].

4.3. Afinidad entre codones y aminoácidos por propiedades hidrofílicas

Weber y Lacy han hecho varios esfuerzos por determinar una base físico-química para el origen del código genético su trabajo incluye estudios de complejos moleculares de mononucleótidos con con prolilisina [48], complejos de proteínoides termales con polinucleótidos [49], sin embargo el análisis mostrado por los autores en [47] está basado primordialmente en las propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas que presentan los aminoácidos y los nucleótidos que les confiere propiedades de afinidad mutua más allá de la afinidad estereoquímica presentada previamente.

Woese et al. [50] recabaron la información sobre la hidrofobicidad de los aminoácidos y fueron los primeros en proponer que las propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas de los aminoácidos y nucleótidos son fundamentales en el origen del código genético. En 1975 Fendler et al.[51] realizaron estudios sobre la afinidad de aminoácidos con micelas, de sus datos se puede inferir una relación general anticodónica de propiedades de aminoácidos y nucleótidos.

Experimentos con proteínoides termales y polinucleótidos han mostrado que: 1) Se requiere una concentración de entre 15 y 20 % mol de lisina en el polímero para iniciar un enlazamiento electrostático, 2) Precipitación preferencial de un proteinoide rico en lisina con polipirimidinas y para un proteinoide rico en arginina con polipurinas [52] 3) Precipitación preferencial de un protenoide rico en fenilalanina con ácido poliadelínico (poli A) [53], 4) Un preferencia de los proteínoides ricos en lisina por el ácido poliuridílico (poli U) especialmente en presencia de Mg^{2+} [49].

También se tiene como evidencia de dicha afinidad el trabajo de Dimicoli y Heléne [54] que muestran que hay una interacción de los grupos R hidrofóbicos del triptofano, tirosina y fenilalanina con poli A, todos estos aminoácidos tienen adenosina en sus anticodones.

Weber y Lacey hacen un estudio experimental en [47] de las afinidades de los 20 aminoácidos comunes con sus codones principales en soluciones que buscan tener significado ya sea geológico o biológico, es decir con alta concentración de sales. Para ello utilizaron aminoácidos y mononuceotidos obtenidos de Sigma Chemical Co. Monofosfatos dinucleosidos con enlace 5' → 3' con enlace fosfodiéster ApA, UpA, ApG, CpG, ApC, GpC, CpC, UpC, CpU y UpU (obtenidos de la misma compañía), el análisis se hizo con cromatografía mediante la técnica descendente con papel 3MM Whatmann. El solvente tenía mezclas de sulfato de amonio saturado y 1 M de acetato de amonio con un pH de 7.0. Los aminoácidos fueron detectados mediante cromatografía con spray de ninidrina y los nucleótidos mediante extinción de luz ultravioleta.

De los valores relación de frentes (factor de retención) R_f obtenidos de sus análisis mediante cromatografía se desprende los siguientes resultados:

1. Los derivados de guanina y adenina se separan bien los unos de los otros, y de los derivados de pirimidina, pero los derivados de uridina se sobreponen a los de citosina. Sólo en las más altas concentraciones de sal los derivados de uridina muestran valores significativamente mayores de R_f que los de los derivados de citidina.
2. Dada una familia, por ejemplo la familia adenina, entre más altamente fosforilados este la molécula mayor será su valor R_f . Cuando se hace cromatografía a altas concentraciones de sal, los compuestos más efectivos pueden competir con las sales del eluyente por asociación con el agua, y por lo tanto son más hidrófilos.
3. Si los aminoácidos y los nucleótidos de los anticodones (trifosfatos) tienen afinidades por los mismos sitios, entonces se puede esperar que las medidas de hidrofilia o hidrofobia mostrarán valores muy similares para su aminoácido y su anticodón.
4. Las propiedades de los derivados de citocina y uracil no son los suficientemente diferentes como para servir de base en el establecimiento de un sistema de codificación.

Mientras que las correlaciones entre la hidrofobia e hidrofilia de los aminoácidos homocodónicos y sus principales nucleótidos anticodónicos fue bastante directa, resultado ser muy complejo estimar las propiedades correspondientes de los dinucleótidos heterogéneos únicamente de los datos de los mononucleótidos. Sin embargo en la Tabla 7 se puede apreciar una clara relación entre los aminoácidos y los nucleótidos de sus anticodones vía sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas.

Par	Razón de Hidrofobicidad relativa	Razón de Hidrofilicidad relativa
phe-ATP	6.3	1.5
pro-GTP	2.3	1.4
gli-CTP	1.5	1.3
lis-UTP	0.7	1.2

Tabla 7: Razones de las hidrofobias relativas y de las hidrofilicidades relativas de los aminoácidos y de sus anticodones mononucleotidos.

4.4. Incremento en la disipación de fotones

Las principales interacciones estereoquímicas entre los aminoácidos y los ácidos nucleicos son; interacción π -catión (sólo para aminoácidos aromáticos), interacciones de apilamiento⁸, la sustitución de nucleótidos por aminoácidos y las interacciones hidrofílicas-hidrofóbicas.

En particular es relevante el rol que pudieron haber jugado los aminoácidos aromáticos, pues presentan una de las interacciones más relevantes en cuanto a la precisión del enlace con su codón afín; la interacción π -catión. También es sumamente importante que estos aminoácidos presentan espectros de extinción muy similares a los de los nucleótidos y por ende al de los oligonucleótidos.

Aminoácido	Máximo de absorbencia [nm]
Adenina	261
Guanina	243, 272.2
Fenilalanina	257.5
Tirosina	274.2
Triptofano	278
Histidina	211
Tiamina	235, 267

Tabla 8: Aminoácidos con máximo de absorbencia en el UV-C. Los tres aminoácidos aromáticos están presentes Phe, Try y Tyr. Datos de [31, 62]

En la Tabla 8 se muestran los aminoácidos capaces de disipar en el UV-C. Si además de disipar en la misma región del espectro electromagnético los aminoácidos y los ácidos nucleicos tienen una tendencia natural a atraerse, el ligando formado tiene unas mejores características disipativas de luz UV-C. Sin embargo no conforme al mero hecho de que este ligando sea mejor disipador de luz que cada molécula individual; el ligando formado puede transferir energía mediante resonancia Fröster (FRET por sus siglas en inglés) [62, 57, 58].

La transferencia de energía de Fröster es un mecanismo de transferencia de energía entre cromóforos⁹. Establece que la excitación de un cromóforo puede ser transferida a otro cercano. La desexcitación de ambos cromóforos puede ser mediante fluorescencia o enfriamiento vibracional. La reemisión de radiación electromagnética tanto de los aminoácidos como de los oligonucleótidos es el infrarrojo así que debido

⁸Justo como las que ocurren entre los nucleótidos en la estructura del DNA.

⁹En el presente trabajo una molécula orgánica capaz de disipar luz UV es considerada un pigmento orgánico, en este sentido los pigmentos orgánicos son cromóforos.

a la presencia de la FRET el ligando será mucho más eficiente en la disipación de la radiación UV-C. Las intersecciones de las secciones cónicas de los niveles energéticos de las moléculas son también responsables del incremento en eficiencia de desexcitación de las moléculas (en particular en las moléculas con enlaces dobles y singulares alternantes; como los aminoácidos aromáticos). Como ejemplo de la alta eficiencia desarrollada por el ligando para disipar luz se tiene que existen tautómeros de nucleótidos que les toma hasta 100 veces más tiempo en disipar la energía absorbida que al ligando oligonucleótido-aminoácido o nucleótido-aminoácido [62].

Un incremento en la disipación de fotones conlleva un incremento en la producción de entropía por el mero hecho de ser un proceso irreversible, en la siguiente sección se mostrará que efecto tiene un incremento en la concentración de los pigmentos orgánicos y posteriormente en la sección 8 se exhibirá cómo este incremento en la producción de entropía implica una selección termodinámica natural de los oligonucleótidos dando origen a la codificación de información en los ácidos nucleicos.

5. Potencial químico de la luz

5.1. Gas de fotones

La luz, desde el trabajo de Planck se puede aproximar como un gas ideal de Bose-Einstein de partículas de spin 1. El trabajo de Planck consistió en describir la radiación electromagnética confinada en una cavidad como partículas sin masa que son absorbidas y emitidas por la pared que se encuentra a una temperatura T , de este modo se tiene que el número de partículas N (fotones) en la cavidad no está fijo para ningún momento t . Se considerará sólo la componente eléctrica de la onda electromagnética, pues es de algunos ordenes de mayor magnitud que la componente magnética; de esta forma la onda viajera que describe el campo eléctrico está dada por:

$$E(x, t) = \sin(kx - \omega t), \quad (45)$$

donde k es el número de onda y ω es la frecuencia angular de la onda, la cual permite describir a un fotón de frecuencia ν cuya energía es:

$$\varepsilon = h\nu. \quad (46)$$

Como la onda se puede propagar en cualquiera de la dos direcciones sobre el eje x la función de onda, se debe escribir:

$$\phi(x, t) = \sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t) = 2 \sin(kx) \cos(\omega t),$$

debido a que se considera que el gas de fotones está confinado en una cavidad de volumen V y longitud L , los estados estacionarios de la onda están descritos por la condición:

$$\sin kx = 0 \quad (47)$$

para todo valor de t , así tenemos:

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$ Para hacer la consideración en tres dimensiones se utiliza la generalización:

$$E(\hat{r}, t) = \sigma \exp i(\hat{k} \cdot \hat{r} - \omega t), \quad (48)$$

nuevamente se tiene una cuantización en \hat{k} de forma idéntica a la anterior¹⁰, de

forma tal que tenemos $\varepsilon = \hbar c|\hat{k}| = \hbar ck$ y el momento $p = \hbar|\hat{k}| = \hbar k$. Para $|\hat{k}|$ tenemos:

$$k^2 = \frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (49)$$

Notemos que la expresión (49) define un esfera de radio dado por las n_i así que se puede contar el número de ondas estacionarias entre $\varepsilon + d\varepsilon$, el número de ondas estacionarias con magnitud menor que el del vector k es:

$$\Phi(k) = \frac{L^3 k^3}{6\pi^2} = \frac{V k^3}{6\pi^2} \quad (50)$$

y el número de ondas estacionarias entre k y $k+dk$ es:

$$w(k)dk = \frac{d\Phi}{dk}dk = \frac{V k^2}{2\pi^2}dk, \quad (51)$$

también se puede tener el número de ondas estacionarias en términos de la energía por fotón, considerando que hay dos polarizaciones se puede escribir:

$$w(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 c^3 \hbar^3}. \quad (52)$$

La energía total es:

$$E(\{n_k\}) = \sum_k \varepsilon_k n_k, \quad (53)$$

donde el número de partículas con energía ε_k es $n_k = 0, 1, 2, \dots$ debido a que son bosones, así se puede escribir la función de partición del sistema:

$$Q(V, T) = \sum_{\{n_k\}} \exp(-\beta E(\{n_k\})) = \sum_{\{n_k\}} \exp(-\beta \sum_k \varepsilon_k n_k). \quad (54)$$

Como N no está fijo la función de partición no tiene restricciones, así que se puede aproximar que las n_k son muy grandes (infinitas), así:

$$Q(V, T) = \sum_{\{n_k\}} \exp(-\beta \sum_k \varepsilon_k n_k) = \prod_k \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_k n) \right) = \prod_k \frac{1}{1 - \exp(-\beta \varepsilon_k)}, \quad (55)$$

Tomando el logaritmo de la función de partición se tiene:

¹⁰Se recupera la expresión unidimensional tomando la parte imaginaria de (48).

$$\ln Q = - \sum_k \ln(1 - \exp(-\beta\varepsilon_k))$$

y utilizando la expresión (52) se puede sustituir la suma por una integral:

$$\ln Q = - \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln(1 - \exp(-\beta\varepsilon)) d\varepsilon = - \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{2}{\beta^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4}. \quad (56)$$

Así se pueden calcular diversas propiedades termodinámicas del gas de fotones, por ejemplo la energía:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v = \frac{\pi^2 V (kT)^4}{15(\hbar c)^3}, \quad (57)$$

la presión:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{\pi^2 (kT)^4}{45(\hbar c)^3} \quad (58)$$

o la entropía:

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v = \frac{4\pi^2 V k (kT)^3}{45(\hbar c)^3}. \quad (59)$$

Esta deducción además de clara y poderosa exhibe la idea que debemos abatir en aras de poder calcular el efecto de la luz en reacciones químicas, pero como reactivo, no como agente catalizador. Típicamente se dice que el hecho de que N no es constante hace que no se pueda hablar del potencial químico de la luz, ya que si se calcula el potencial de Gibbs $G = E + pV - TS = \bar{N}\mu$ éste nos da cero:

$$\bar{N}\mu = \frac{\pi^2 V (kT)^4}{15(\hbar c)^3} - T \frac{4\pi^2 V k (kT)^3}{45(\hbar c)^3} + \frac{2(kT)^4}{45(\hbar c)^3} V = 0 \quad (60)$$

5.2. Asociación de la presión del gas de fotones al potencial químico luminoso

La explicación que nos ofrece A. McQuirre [59] es: dado que el número promedio de partículas no es cero, entonces el potencial químico μ es cero, (sólo para un gas ideal de fotones). En general esto es cierto para cualquier sistema en cual el número de partículas no está conservado. Supóngase una reacción química $mA \rightleftharpoons nA$ con m distinto de n , si se aplica el criterio de equilibrio $\Delta\mu = 0$, se tiene $\Delta\mu = m\mu - n\mu = (m - n)\mu = 0$. Sin embargo, esta aseveración no es del todo correcta [60], pues si se considera la reacción $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ es un ejemplo donde el número de partículas no está conservado y los potenciales químicos son distintos de cero. Decir que el potencial químico de la luz sea cero no es válido para todas las fuentes de luz: luz emitida por LEDs, pantallas de TV y láseres son ejemplos de fuentes de luz con potencial químico distinto de cero, pero fundamentalmente se tiene que un haz de luz emitido por un cuerpo negro, cuando incide en materia que está a temperatura menor que el cuerpo negro, el haz tendrá potencial químico distinto de cero.

Si bien el número de partículas no está conservado, el momento de los fotones y su momento angular sí deben estar conservados; esto impone una cota para la variación del número de fotones, esta cota conlleva a un tipo muy particular de interacción de luz con materia. Dicha interacción determina la temperatura y potencial químico de los fotones.

Estados fotónicos con potencial químico distinto de cero pueden ser creados de dos maneras: La primera es que la luz sea resultado de una reacción fotoquímica, es decir que la luz esté en equilibrio químico con las excitaciones de la materia cuyo potencial químico es distinto de cero, un ejemplo de creación de luz con potencial químico distinto de cero es la luz emitida por un LED.

La segunda manera es mediante procesos termodinámicos, se comienza con fotones con $\mu_\gamma = 0$ y se cambia el potencial químico en un proceso termodinámico, el estado resultante se conserva mientras la luz no sea absorbida por materia con potencial químico igual a cero.

Desde principios del siglo XX el trabajo de Max Planck revolucionó los estudios físicos y dio origen a nuevo tipo de Física. Esta significativa aportación fue considerar a la luz como cuantos de energía, lo que permitió a Planck resolver uno de los grandes enigmas de la Física de aquel entonces: la radiación de cuerpo negro. El considerar la luz como ente cuantizado le permitió deducir la expresión de densidad energética por intervalo de frecuencia:

$$\frac{d\rho}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (61)$$

Se puede ver cómo el potencial químico afecta la distribución de Planck:

$$\frac{d\rho}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega - \mu_\gamma)} - 1} \quad (62)$$

Donde la ec. (62) es una generalización la distribución de Planck, esta distribución se encuentra de forma análoga a la hecha para bosones por Bose-Einstein. Se puede simplificar la expresión anterior despreciado el -1 [60] sin pérdida de generalidad:

$$\frac{d\rho}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta(\hbar\omega - \mu_\gamma)} \quad (63)$$

Lo que implica que $e^{\beta\mu_\gamma}$ es un factor de escalamiento para la ley Wien, que a su vez implica que la densidad energética por intervalo de frecuencia se incrementa en cada frecuencia por el mismo factor en el que lo hace el potencial químico, esta aproximación transforma la distribución de una de Bose a una Boltzmann, el resto de las ecuaciones derivadas son sólo válidas bajo esta suposición.

Así se puede integrar la expresión (63) para obtener la densidad energética del gas de fotones, de tal forma que podemos expresar:

$$\rho(\mu_\gamma) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} e^{\beta\mu_\gamma} \int \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} d\omega = \rho_0 e^{\beta\mu_\gamma}, \quad (64)$$

con ρ_0 la densidad energética de un gas de fotones sin potencial químico.

Como la densidad energética del campo electromagnético es directamente proporcional a la presión, se tiene que la relación anterior se satisface igualmente para la presión:

$$p(\mu_\gamma) = p_0 e^{\beta\mu_\gamma}. \quad (65)$$

De esta forma el potencial químico asociado a la luz es:

$$\mu_\gamma = kT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right), \quad (66)$$

donde la presión es la descrita por la ecuación (58).

6. Reacción foto-autocatalítica

La teoría termodinámica disipativa del origen de la vida (TTDOV) utiliza el formalismo de la termodinámica fuera del equilibrio y el potencial químico de la luz para desarrollar una descripción de reacción foto-autocatalítica, que explica la gran abundancia de pigmentos en las aguas de los mares, tanto primitivos como contemporáneos [29, 31], además de dar un modelo que explique la relevancia y abundancia natural de moléculas orgánicas. El formalismo de las dos secciones anteriores nos permiten ahondar en las reacciones foto-autocatalíticas.

Igualmente se considera un estado estacionario entre la fuente de luz que fungirá como concentración Y y Z es la concentración de materia con potencial químico distinto de cero con la que interactúa la luz representada por Y . Son de especial interés las reacciones foto-autocatalíticas en el planeta Tierra como consecuencia de la interacción con la luz solar, durante todo el desarrollo se hará el paralelismo con este sistema en particular; sin embargo el desarrollo es válido para cualquier sistema que satisfaga (23) y (25). Se toma la reacción (30). Así pues, considerando el estado estacionario y el criterio general de evolución, partimos de la ecuación (29):

$$d_X \mathcal{P} = d \left(\sum_{\gamma}^3 \frac{A_{\gamma}}{T} v_{\gamma} \right) - \sum_{\gamma}^3 \frac{A_{\gamma}}{T} dv_{\gamma} = 0$$

Donde A_1 representa la afinidad de conversión de energía de espectro fotónico solar al espectro fotónico de la superficie de la Tierra, A_2 representa la afinidad de conversión de energía del espectro fotónico de la superficie de la Tierra a la energía del espectro fotónico de la cima de las nubes y finalmente A_3 es la afinidad para una reacción fotoquímica que produce pigmentos orgánicos en la superficie del mar.

De la ecuación (66) sabemos la relación entre potencial químico y presión electromagnética, aquí no es necesario hablar de coeficiente estequiométrico pues como se mostró anteriormente no hay conservación de partículas (fotones), que están únicamente acotados, de forma que la afinidad queda definida como:

$$A = -\mu_1 - \mu_2 = kT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (67)$$

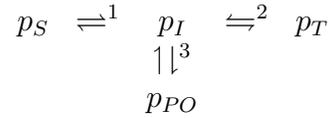
Donde la presión está dada por la ecuación (58) y la velocidad de la reacción v_{γ} es la velocidad de conversión de energía, o la tasa de disipación energética del planeta Tierra. Para hacer explícita la catálisis de los componentes orgánicos al disipar la luz solar, se hace en completa analogía a la ec. (36) la siguiente ecuación para las velocidades de reacción (disipación):

$$v_1 = (1 + \alpha p_{PO})(p_S - p_T) \quad (68)$$

$$v_2 = p_T - p_I \quad (69)$$

$$v_3 = p_T - p_{PO} \quad (70)$$

El análogo a la reacción (30) es:



Donde cada una de las presiones corresponde a la presión de espectro solar p_S considerado como cuerpo negro a temperatura de 5778 K, presión de espectro terrestre p_T es la radiación que reemite el planeta aproximadola como cuerpo negro a 287 K, la presión intermedia p_I correspondiente a la interacción del espectro solar con material orgánico que convierte el espectro a un espectro intermedio de alta temperatura $T_I = 2000K$, esta temperatura corresponde aproximadamente a la temperatura de una molécula después de absorber un fotón de luz UV-C y la presión asociada la taza de formación de los pigmentos orgánicos p_{PO} [62], la cual se establece debido a que se supone que parte de la energía libre disponible en el espectro intermedio se utiliza para crear pigmentos orgánicos, los cuales asumen un papel foto-autocatalítico. Así como a una presión electromagnética se le puede asociar un potencial químico, a un potencial químico se le puede asociar una presión. Nuevamente se normalizaron a 1 los valores de las constantes de equilibrio. De forma completamente análoga al procedimiento en la sección 2; es decir, utilizando el criterio general de evolución aplicado a estado estacionario (26) e identificando las fuerzas generalizadas como las afinidades sobre la temperatura se llega a la condición (35):

$$v_1 = v_2, v_3 = 0.$$

Debido a la no linealidad entre flujos y fuerzas, se tienen nuevamente dos soluciones para las presiones (análogo de las concentraciones), donde se utiliza la más representativa:

$$p_{PO} = p_T = \frac{1}{2\alpha} \left[\alpha p_S - 2 + \left(4 + 4\alpha p_S(1 - \gamma) + \alpha^2 p_S^2 \right)^{1/2} \right] \quad (71)$$

con

$$\gamma = 1 - \frac{p_S}{p_N} \quad (72)$$

que es un parámetro de que tan “alejado” de equilibrio se está. Si se toma el límite de $\alpha \rightarrow 0$, se está considerando el caso donde la presión en la reacción 3 no tiene efecto catalítico en la reacción 1.

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} p_{PO} = \frac{1}{2}(p_S + p_N) \quad (73)$$

Pero si los productos de la reacción 3 tienen efecto catalizador sobre la disipación de energía solar, tenemos la siguiente situación¹¹:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} p_{PO} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} p_T = p_S \quad (74)$$

Este resultado muestra que la concentración de pigmentos orgánicos se ve fuertemente incrementada debido a su capacidad de disipar el potencial fotónico solar. Esto ofrece una posible explicación de su gran concentración en las aguas de los mares y por ende en la sopa primitiva.

Para observar el incremento de producción de entropía, se utiliza la ecuación (23) y sustituyendo los valores para los flujos generalizados (velocidades de reacción) y las fuerzas generalizadas (afinidades químicas sobre temperatura) de las ecuaciones de velocidad de la reacción en términos de las concentraciones, se tiene que para el caso estacionario $v_E = (p_S - p_T)$ y de la ec. (68) para la reacción auto-catalítica $v_A = (1 + \alpha p_{PO})(p_S - p_T)$, así:

$$v_A > v_E$$

$$(1 + \alpha p_{PO})(p_S - p_T) > (p_S - p_T) =$$

$$(1 + \alpha p_S)(p_S - p_T) > (p_S - p_T)$$

$$kT \ln \left(\frac{p_S}{p_T} \right) (1 + \alpha p_S)(p_S - p_T) > kT \ln \left(\frac{p_S}{p_T} \right) (p_S - p_T)$$

¹¹En la sección 7.2 se puede ver gráficamente el comportamiento exhibido en los límites.

∴

$$\mathcal{P}_A > \mathcal{P}_E \quad (75)$$

El subíndice A hace referencia a un proceso autocatalítico, la ec (75) muestra cómo un proceso de esta índole presenta un incremento de producción de entropía respecto a un proceso que no lo es. En el caso de una reacción foto-autocatalítica, este incremento se debe a la no linealidad que se presenta en las velocidades de reacción, esta no linealidad es aportada por un término cuadrático de p_S que no aparece en una reacción no foto-autocatalítica.

III

Resultados

7. Hipótesis sobre las concentraciones de los pigmentos orgánicos

7.1. Ejemplo de reacción foto-autocatalítica

Uno de pasos fundamentales en la replicación del DNA y en la generación del RNA es la polimerización de los nucleótidos para formar las hebras de los ácidos nucleicos, sin embargo los nucleótidos disueltos en agua no se polimerizarán espontáneamente debido a que se necesita una gran cantidad de energía para formar el enlace fosfodiéster entre el grupo fosfato y la pentosa de dos nucleótidos adyacentes.

La polimerización de las hebras de ácidos nucleicos se puede dar gracias a los llamados nucleótidos activados los cuales tienen un grupo difosfato adherido y mediante la formación de un trifosfato por ejemplo ATP, adquieren la energía necesaria para formar el enlace fosfodiéster. En [63] se reportan los experimentos que muestran como la luz ultravioleta es capaz de activar los nucleótidos en un solvente rico en fosfato.

En un solvente acuoso los nucleótidos activados se apilan los unos sobre los otros debido a las interacciones hidrofóbicas y de Van der Waals permitiendo que los azúcares y los grupos fosfatos se acerquen para que la hidrólisis de los dos grupos fosfatos provea la energía necesaria para formar el enlace fosfodiéster y así poder polimerizar los nucleótidos.

Otra evidencia experimental que da sustento al mecanismo denominado UVTAR, es que los oligonucleótidos pueden ser sintetizados a partir de un template y una suspensión de oligonucleótidos cortos e incluso simplemente nucleótidos activados [64], un ejemplo del mecanismo utilizado para la activación de los nucleótidos es el siguiente:



Este es un caso donde un nucleótido absorbe luz UV para poder obtener una molécula más energética. La molécula adenosin di-fosfato, al interactuar con luz UV y un fosfato más se convierte en ATP adenosin trifosfato una molécula orgánica de gran importancia en la vida. Este ejemplo muestra que es posible sintetizar una molécula

sin las complejas rutas metabólicas que hoy día se dan en las células y en un ambiente prebiótico.

Así pues se plantea una replicación de oligonucleótidos, supóngase un oligonucleótido de hebra simple de unas 10 bases inmerso en una solución de ribonucleótidos cortos y nucleótidos activados por luz UV, entonces se tiene



Diez fotones de luz UV ($10h\nu_{u.v.}$) permiten que se activen y polimericen 10 nucleótidos (N_A) en un oligonucleótido de diez pares de bases (ON_{10N}), como el oligonucleótido que sirve de templete está presente tanto en los reactivos como en los productos entonces es una reacción autocatalítica y por el hecho de que está involucrado un fotón UV es una reacción foto-autocatalítica. Lo anterior entendido en el contexto que provee la replicación asistida por luz ultravioleta y temperatura (UVTAR). Para un ejemplo más detallado sobre la reacción foto-autocatalítica considerada en la UVTAR ver [62].

7.2. Análisis gráfico de efecto foto-autocatalítico

Considerando una temperatura de la superficie solar de 5778 K, una temperatura de la tierra de 287.2 K y usando la ecuación (58) se les asocia las siguientes presiones a los pigmentos orgánicos, al sol y a la tierra, desde luego bajo la suposición de la radiación de cuerpo negro y con los valores de las constantes de $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ y $\hbar = 1.0545 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$:

$$p_S = 0.2810 \text{ [Pa]} \quad (78)$$

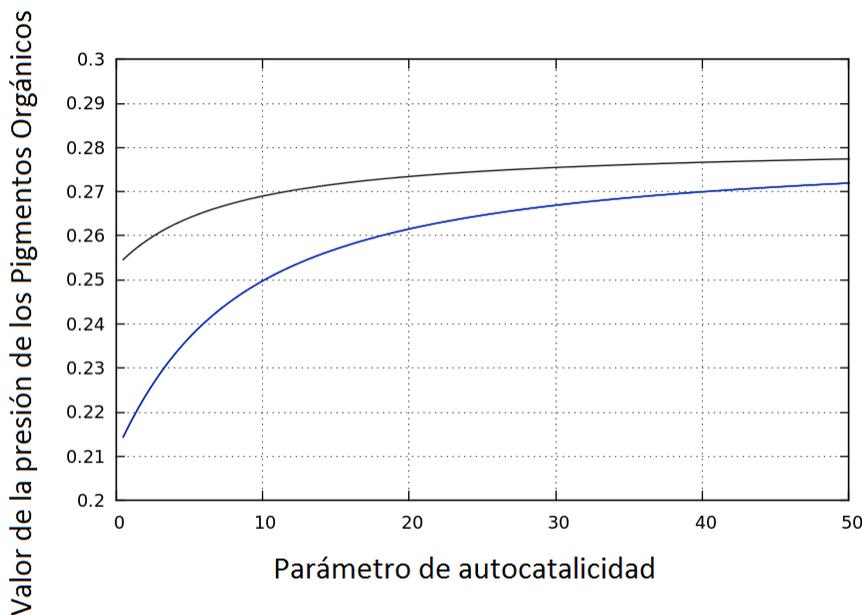
$$p_T = 1.7158 \times 10^{-6} \text{ [Pa]} \quad (79)$$

Así se puede graficar la ecuación (71) para ver el comportamiento de las concentraciones de las presiones de los pigmentos orgánicos en la superficie del planeta como función de su capacidad autocatalítica α y también se puede conocer el valor de γ el cual define que tanto se aleja el proceso del equilibrio; si los valores de las presiones son muy parecidos, es decir el gradiente es pequeño, γ es igual a cero pues el cociente en la expresión (72) será muy cercano a uno, y si por el contrario si el gradiente es muy grande γ será igual a 1. En el caso del gradiente de presiones de gas de fotones entre el sol y el planeta Tierra se tiene

$$\gamma = 0.9999 \quad (80)$$

Lo que nos indica que es un proceso “muy alejado” del equilibrio, lo cual era de esperarse pues se tuvo que recurrir al régimen no lineal del termodinámica fuera del equilibrio.

Gráfica 1 Comportamiento de la presión de gas de fotones de los pigmentos orgánicos (análogo a las concentraciones de los productos de una reacción autocatalítica) en función del valor del parámetro α el cual cuantifica el efecto autocatalítico del reactivo en una función foto-autocatalítica. En negro se tiene un valor de $\gamma \approx 1$ y en azul $\gamma \approx 0.5$.



De la gráfica (1) se puede apreciar lo establecido en los límites mostrados en las ecuaciones (73) y (74) es decir, para una reacción con poco efecto autocatalítico, $\alpha \approx 0$ el valor de la presión de los pigmentos orgánicos tiene al promedio de los valores de la presión solar p_S y la presión intermedia p_I . Y si la reacción tiene un comportamiento fuertemente autocatalítico, por ejemplo $\alpha = 40$ el valor de la presión de los pigmentos orgánicos p_{PO} tiende de forma asintótica al valor de la presión solar p_S , y como era de esperarse si hay un gradiente grande de presiones y por ende un situación “muy alejada” del equilibrio, también se observa que para un mismo valor de α se tiene un valor de la presión p_{PO} mayor que para un proceso llevado a cabo en un gradiente de potencial fotónico menor .

7.3. Moléculas orgánicas en el espacio

Un ejemplo donde la reacción foto-autocatalítica puede ser exitosa para explicar la concentración de moléculas orgánicas sin la existencia de procesos biológicos que las sinteticen, es la existencia de moléculas orgánicas en el espacio.

En el presente trabajo se denomina pigmento orgánico a cualquier molécula orgánica que sea capaz de absorber luz en alguna cierta longitud de onda¹² y la disipe en fotones menos energéticos o calor, de forma tal que disipen la variable termodinámica conservada (la energía) sobre los grados de libertad microscópicos disponibles y así conlleve una producción de entropía.

Que los pigmentos orgánicos en el UV-B y UV-C sean disipadores de luz solar los convierte en reactivos de la reacción autocatalítica y de este hecho se deslinda que su concentración en la superficie terrestre sea tan alta. Es importante resaltar que la relación, que muchos damos de forma casi axiomática, entre luz y procesos biológicos es justamente la reacción foto-autocatalítica gobernada por un incremento de producción de entropía.

El ejemplo más dramático de que efectivamente las reacciones foto-autocatalíticas son responsables de las altas concentraciones de las moléculas orgánicas, es la alta concentración de pigmentos orgánicos presente en cometas, meteoritos y otros cuerpos celestes. Estos cuerpos no guardan mayor similitud con el planeta Tierra más que un gradiente de potencial fotónico, los elementos básicos de las moléculas orgánicas y posiblemente un solvente¹³ para efectuar la disipación pero la cantidad de moléculas orgánicas que están presentes en ellos es asombrosa y más considerando que la química del equilibrio asigna a estas moléculas una probabilidad prácticamente nula de existencia en las condiciones del espacio [62].

Los meteoritos son objetos que caen al planeta tierra desde el espacio y nos brindan información acerca de las condiciones existentes allá afuera, pero lo más relevante es que permiten saber que efectivamente hay agua y moléculas orgánicas en el espacio y estos dos componentes, gracias a nuestra propia experiencia, sabemos que son ingredientes esenciales de la vida.

Es ampliamente aceptado que los meteoritos provienen del cinturón de asteroides, y que los que tienen composición de hierro formaban parte de un planeta lo suficientemente grande como para tener un núcleo fundido [66]. Los meteoritos al interceptar la órbita planetaria caen al planeta Tierra y al avanzar en contra de la atmósfera se calientan a una temperatura tan alta que generan una gran cantidad de

¹²Aunque en particular para este trabajo son relevantes las moléculas orgánicas que disipan luz de longitud de onda entre 280 y 100 nm, UV-C.

¹³Incluso se puede prescindir del solvente pues hay evidencia de que los aminoácidos y los ácidos nucleicos pueden disipar sin solvente alguno [26, 62].

luz y calor, provocando que su superficie se derrita, pero su núcleo apenas incrementa su temperatura.

De todos los tipos de meteoritos que alcanzan la superficie terrestre, las condritas carbonáceas son de especial interés, estos meteoritos rocosos se dividen en tres tipos; Tipo I está compuesto por silicatos hidratados amorfos, sulfuros (sulfato del magnesio), 20% de agua y carbón orgánico (3-5%). Tipo II principalmente compuestos por silicatos hidratados de magnesio-hierro, sulfuros, entre el 10% y 15% de agua y carbón orgánico (2-4%). Tipo III es principalmente olivino, aproximadamente 2% de agua y hasta el 2% de carbón orgánico.

La primera condrita carbonácea en causar revuelo entre la comunidad científica fue una Tipo II que cayó cerca de Murchison, Australia el 28 de septiembre de 1969, algunas piezas del meteorito fueron recolectadas ese mismo día y posteriormente más muestras fueron recolectadas durante febrero y marzo de 1970. Se encontraron muestras orgánicas al hidrolizar la muestra con ácido hipoclorhídrico y después realizar un análisis para aminoácidos. Los aminoácidos fueron desalados mediante cromatografía de intercambio de iones y analizados por cromatografía de gas, los más abundantes fueron identificados mediante un espectrómetro de masas. En el primer análisis se reportaron glicina, alanina, sarcosina, ácido α -aminoisobutírico (2-metilalanina), valina, prolina, y ácido glutámico [66], en un análisis posterior se encontraron los siguientes compuestos:

Aminoácido	$\mu\text{g/g}$ de meteorito
Glicina	6
Alanina	3
Valina	2
Norvalina	2
Isovalina	0.3
Prolina	1
Ácido aspartámico	2
Ácido glutámico	3
Sarcosina	1
N-etilglicina	1
N-metilalanina	1
β -amino-n-butírico	0.1

Tabla 9: Aminoácidos presentes en el meteorito Murchison. Datos tomados de [66].

Existen dos buenas razones para creer que estos aminoácidos no son contaminantes terrestres; primeramente los aminoácidos con carbonos asimétricos están presentes en las mezclas racémicas en las formas L y D y los aminoácidos terrestres están

primordialmente en la forma levógira (L) y como el meteorito fue recolectado el mismo día que cayó y fue manejado con cuidado no hubo oportunidad de que ocurriera racemización, por otro lado los compuestos N-etilglicina, Isovalina, N-metilalanina y β -amino-n-butírico no ocurren (o muy raramente) en sistemas biológicos. Así pues el análisis de este meteorito implica que:

1. Existe material orgánico y agua en cuerpos fuera del planeta tierra.
2. Existe un método abiótico para sintetizar los compuestos.

El agua encontrada en las condritas seguramente se encontraba en forma sólida y por ende no pudo servir de solvente pero los aminoácidos, las moléculas aromáticas y otros pigmentos orgánicos no sólo son capaces de disipar luz UV al formar coloides, de hecho preservan dicha capacidad en otros solventes (hasta gases) o incluso sin ellos [26] y debido a que lo más probable es que estos meteoritos provengan del cinturón de asteroides implica que estaban sujetos a una radiación solar muy similar a la que está sometida el planeta Tierra. Es razonable pensar que la presencia de las moléculas orgánicas en el espacio obedece el imperativo de incremento de producción de entropía (ya que son buenos disipadores de luz UV) y su abundancia es consecuencia de una reacción foto-autocatalítica y está, a su vez responde a un incremento en la producción de entropía también.

Sobre la concentración de pigmentos orgánicos en el planeta se tiene exactamente la misma explicación y más aún, si el mecanismo foto-autocatalítico fue exitoso en un ambiente tan poco favorable para su desarrollo, es razonable que sea tan abrumadoramente exitoso en el planeta Tierra ya que ofrece más características propicias como; abundancia de un solvente que favorece la disipación, un gradiente de potencial fotónico solar importante y una gran cantidad de elementos químicos disponibles para la formación de los pigmentos orgánicos.

En [62] hay una colección de referencias importantes en cuanto a los descubrimientos de polímeros orgánicos y compuestos aromáticos se refiere. Entre las que destacan la hipótesis de bacterias en el espacio, un idea verdaderamente controversial. Holey y Wickramasinghe, considerados pioneros en la astrobiología, basaron su hipótesis de la existencia de bacterias en el espacio en su intento de dar una explicación a las bandas de absorción observadas en la extinción de la luz de fondo de las estrellas que pasaban a través de las nubes interestelares, basados en los valores promedio de extinción en el visible de varios miles de estrellas estudiadas por Nandy en 1964 y posteriormente confirmadas por Schild [67]. Diversos intentos fueron hechos para explicar el espectro observado pero no fueron exitosos [68]

Al considerar granos bacteriales huecos (coberturas de esporas) con índices de refracción bajos $n = 1.167$ cuyos tamaños promedios puede ser bastante amplio, Hoyle y Wickramasinghe lograron hacer un muy buen ajuste al espectro observado [69].

Otro dato importante encontrado en [62] son los descubrimientos de moléculas orgánicas complejas en el disco protoplanetario que rodea una estrella joven la MWC 480 a 445 años luz de distancia de la tierra. El descubrimiento fue realizado con el telescopio Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) en el desierto chileno. Las regiones exteriores más frías del disco rotatorio de gas contiene grandes cantidades de cianuro de hidrógeno HCN y metil cianuro CH_3CN . Los cianuros y en particular el metil cianuro son importantes en la formación de los ácidos nucleicos ya que contienen enlaces de carbón-nitrógeno esenciales para la formación de ácidos nucleicos y aminoácidos. Entonces pues, se tiene evidencia de una alta concentración de moléculas orgánicas en el espacio, tan cercanos como los del cinturón de asteroides o lejanos como 480 años luz de distancia en nubes protoplanetarias.

8. Codificación de información en DNA/RNA

En la contemporaneidad, la información genética es el paradigma de la genética, en el sentido más vasto y vago que la palabra paradigma puede representar. Thomas Kuhn en su libro de *La Estructura de las Revoluciones Científicas* utiliza hábilmente el concepto de paradigma para hacer referencia a prácticamente cualquier característica o propiedad de la ciencia, ya sea propia o heredada. Así pues la información genética es el paradigma de genética pues engloba los conceptos herencia, codificación, identidad, almacenamiento, tecnología, mutación, seres vivos y en última instancia representa la vida misma.

Esta versatilidad conceptual resalta la importancia que tiene la información genética. En el presente trabajo se tiene por objetivo encontrar el origen de la codificación entre aminoácidos y las secuencias de las bases nitrogenadas en los ácidos nucleicos, el origen de la capacidad de almacenamiento de secuencias de bases nitrogenadas que pudieran ser asociadas a los aminoácidos y por ende a las proteínas y finalmente la causa de este proceso. A estos aspectos es a los que se quiere hacer referencia con la palabra “información”, más allá de un concepto de información referente a datos, su transmisión y su procesamiento es decir información de Shannon. Y desde luego más allá del concepto de información genética, pensada en términos de los procesos de replicación (almacenamiento de las secuencias genéticas i.e información), transcripción (transmisión de la información) y traducción (expresión de la información).

Así pues en las siguientes subsecciones se presenta la hipótesis que busca resolver las preguntas; ¿cómo se origina la información en los ácidos nucleicos? ¿cómo se almacena o preserva la información generada? y ¿para qué se origina y preserva la información?

8.1. Método de la codificación Disipación-Replicación

Una vez establecido el modelo de reacción foto-autocatalítica para ácidos nucleicos UVTAR y exhibido que existe una afinidad entre ácidos nucleicos y aminoácidos, la hipótesis del presente trabajo yace en la conjunción de ambos procesos, ya que se exhibirá que la afinidad entre aminoácidos y bases nitrogenadas altera la reacción foto-autocatalítica considerada en la UVTAR y esta alteración culminará en una distinción y selección de oligonucleótidos, lo cual permite la codificación de información. Basándose en los trabajos del profesor Michaelian [31, 62] se establece que la relación entre aminoácidos, los ácidos nucleicos y los nucleótidos (codones) y por ende la codificación, surgió ante el imperativo físico de incremento en la producción de entropía.

En la sopa primitiva del Arcaico en la cual se lleva a cabo la replicación prebiótica no enzimática UVTAR siguiendo un esquema de reacción foto-autocatalítica y

considerando la afinidad de enlazamiento que existen entre los codones y los aminoácidos o los nucleótidos y los aminoácidos en cualquiera de sus formas; interacción cuadrupolo-catión, interacciones de apilamiento, hidrofóbicas y de Van der Waals además de sustitución de estereoquímica de una base por un aminoácido en la secuencia del ácido nucleico, se tiene que algunos aminoácidos (en particular los aromáticos), por su capacidad de absorber y disipar luz UV, fungen como ligandos “antenas”.

Un oligonucleótido con aminoácidos adheridos, aprovechando la intersección cónica de un oligonucleótido para la disipación rápida, tendrá la capacidad de absorber y disipar mayor cantidad de fotones que exactamente las mismas moléculas pero separadas, esto conlleva a un incremento de en la disipación del potencial fotónico solar que alcanza la superficie del planeta tierra y también en la producción de entropía asociada a está disipación.

Si una cantidad mayor de fotones es disipada por el conjunto oligonucleótido-aminoácido, la cantidad de fotones en el infrarrojo resultantes de la disipación de fotones UV-C también será mayor, esto implica que la temperatura local del conjunto, debida a enfriamiento vibracional, será mayor que la de un oligonucleótido sólo, pues cada fotón UV de 260 nm tiene una energía de 4.77 eV o 110 Kcal/mol. Este incremento de temperatura local incrementa la probabilidad de desnaturalización del ácido nucleico y también incrementa la cantidad de nucleótidos activados disponibles para la polimerización de nuevos oligonucleótidos sirviendo como templete las hebras simples del oligonucleótido desnaturalizado.

Así pues la probabilidad de replicación de una secuencia de ácidos nucleicos que es afín a aminoácidos se ve incrementada en comparación a una secuencia que no tiene afinidad alguna con los aminoácidos. Si bien ambos tipos de ácidos nucleicos, los que son afines y los no son afines a aminoácidos, están sujetos a una reacción foto-autocatalítica los ácidos nucleicos que tienen una afinidad a aminoácidos tienen una constante de autocatalicidad α_A mayor que los ácidos nucleicos que no son afines α .

Es decir que el efecto de que los aminoácidos sean pigmentos que disipan en el UV-C, al igual que entre los ácidos nucleicos y los aminoácidos exista una afinidad de enlace tiene como consecuencia que su efecto autocatalítico en la reacción foto-autocatalítica se incrementa $\alpha_A > \alpha$ y como podemos ver en la Gráfica 1 un incremento en α tiene implícito un incremento en la concentración de los pigmentos orgánicos.

Así pues los oligonucleótidos que presentan una secuencia afín a aminoácidos tendrán mayores probabilidades de replicación mediante la replicación UVTAR. Esto es una selección termodinámica natural de oligonucleótidos donde el criterio de

selección es la producción de entropía, entre mayor producción exista mayor será la probabilidad de replicación.

Esta selección natural de oligonucleótidos preserva las secuencias afines a aminoácidos lo cual denominamos el origen de la codificación existente entre aminoácidos y ácidos nucleicos. Es claro que este es sólo el primer paso para llegar al complejo sistema de traducción y transcripción llegado hoy día, sin embargo es claro que el concepto básico de la biología juega un rol fundamental: la evolución. No es difícil dilucidar que, partiendo de esta codificación de aminoácidos y ácidos nucleótidos, se evolucione hasta el mecanismo moderno y seguramente es guiado por el incremento en la producción de entropía del sistema.

Una vez que se tiene un oligonucleótido que tiene afinidad con los aminoácidos este se replicará bajo el proceso UVTAR en ciclo circadiano sin restricción alguna, pero es de notar que una vez que se dio esta secuencia particular de nucleótidos y que ésta secuencia es resultado de un proceso estocástico la secuencia se preserva mediante la relación Disipación-Replicación, esta secuencia no solo se preserva sino que tiene un sin número de copias que aseguran que su secuencia se mantenga a lo largo del tiempo, incluso si el oligonucleótido original ya no existe.

En cuanto a la producción de entropía original del oligonucleótido, vemos que no sólo se preserva sino que se incrementa con cada una de las copias realizadas. Así es como el proceso de Disipación-Replicación es capaz de preservar las secuencias, almacenando las secuencias afines a aminoácidos. Está es pues la forma en la que se almacena información en los ácidos nucleicos, nuevamente se observa que este proceso responde a un incremento de producción de entropía del sistema.

8.2. Otras características del RNA/DNA que favorecen la codificación

Es necesario contar con condiciones muy particulares para que la teoría UVTAR haga sentido, pero también es fundamental que los pigmentos orgánicos tengan propiedades, ya sean físicas, químicas o ambas, que le permitan ser elementos de una reacción foto-autocatalítica, por ejemplo, las excelentes propiedades foto-dinámicas de los ácidos nucleicos, vitales para que se pueda efectuar la UVTAR, no serían de ninguna utilidad si se decantaran al fondo del mar en lugar de permanecer en la superficie y tampoco podría establecerse la relación Disipación-Replicación pues es básico para ambos procesos que las moléculas orgánicas estén expuestas a luz UV-C.

Como se vio en secciones previas, las moléculas de DNA y RNA tienen componentes hidrofílicas e hidrofóbicas, siendo los nucleosidos las partes hidrofóbicas y las pentosas y los grupos fosfatos las secciones que pueden estar en contacto directo con el agua, desde esta perspectiva los ácidos nucleicos son moléculas anfipáticas, por

está razón tienen una tendencia natural a estar atrapadas en la interfaz agua y aire. Con su sección hidrófila inmersa en el agua de mar y su sección hidrófoba fuera del agua.

En si mismo el DNA tiene las propiedades anfipáticas necesarias para permanecer en la interfaz agua-aire, sin embargo hay compuestos químicos (pigmentos) capaces de aumentar este atrapamiento. En [44] exhiben un modelo de atrapamiento de DNA en la interfaz de agua y aire el cual es analizado de forma experimental detalladamente. En el experimento encontraron que la adición del colorante quinacrina de baja fuerza iónica a una solución de DNA es capaz de saturar los sitios altamente afines del DNA y esto resultará en la acumulación de la molécula en la interfaz de la solución.

Existen otros colorantes capaces de intercalarse con DNA y que también pueden causar el atrapamiento, siempre y cuando tengan un brazo lateral lo suficientemente largo como para ocupar uno de los surcos del DNA. La espermidina es una poliamina simple que se enlaza al surco menor del DNA pero que no tiene un cromóforo de intercalamiento es capaz de generar este intercalamiento. Así pues este es un método en el cual uno (o ambos) surcos hidrofóbicos del DNA se convierten en un agente de superficie activa como consecuencia de la asociación de varios ligandos y de la neutralización de la carga.

La segunda característica relevante en la codificación, heredada nuevamente de las propiedades hidrofóbicas de los ácidos nucleicos, es la interacción de secuencias de purinas y pirimidinas con los aminoácidos hidrófilos e hidrófobos; la hipótesis establecida por L. Orgel [72] da por sentado la existencia de un sistema de replicación de los polinucleótidos, una replicación de los oligonucleótidos que respete las reglas de apareamientos de bases (estás dos serían la replicación UVTAR y la relación Disipación-Replicación) y una alta concentración de aminoácidos en la solución¹⁴. Es de resaltar que Orgel considera que el proceso de codificación en DNA pudo haber tenido un origen azaroso, pero su continuación de ninguna manera lo puede ser, debe obedecer algún tipo de imperativo físico o químico, lo cual hace mucho sentido.

Analizando las características de los aminoácidos y los codones se tiene que los aminoácidos especificados por los codones que tienen U en la posición central (denominado grupo U) tienen grupos R hidrofóbicos (Phe, Leu, Ileu, Met y Val) ver Tabla 2. Así pues, parece razonable buscar características en los grupos (A, C y G) y dichas características han sido exhaustivamente descritas por Woese en 1967 y Dickerson en 1971 [50, 73].

Los aminoácidos del grupo A tienen cadenas laterales hidrófilas (Asp, Glu, Asp, Glu, Try, Lys y Hist) y prácticamente es la única característica que comparten. Los aminoácidos de los grupos C y G son intermedios entre los de los grupos U y A; el

¹⁴Está sería consecuencia de la reacción foto-autocatalítica que pueden efectuar los pigmentos orgánicos, tal como se plantea en la sección 7.

grupo C es, tal vez, más hidrófobo que el grupo G, estas reglas no son perfectas y aquí la generalización de Dickerson es sugestiva [72].

Se especula que el código más primitivo podía discriminar entre dos aminoácidos o grupos de aminoácidos basándose en las características hidrófobas o hidrófilas determinadas por las cadenas laterales de los aminoácidos ya que todos los otros patrones de discriminación son mucho más difíciles.

Pero ¿qué característica estructural podría diferenciar las secuencias alternantes de los residuos hidrófobos e hidrófilos de las secuencias aleatorias? Estudios con rayos X han mostrado que las láminas- β son elementos estructurales muy comunes de las proteínas globulares, además existe una tendencia de los residuos hidrofílicos e hidrofóbicos para formar partes de las láminas- β . La hipótesis es que el propósito inicial del código era producir péptidos que tienden a formar láminas- β con una superficie hidrofóbica y una hidrofílica, ya que esta estructura es muy común en moléculas orgánicas, y también se puede especular que este tipo de estructura hidrofílica-hidrofóbica favorece la replicación por reacción foto-autocatalítica, por ejemplo, manteniendo a flote las moléculas y exponiéndolas a luz UV-C.

Se cree que esta discriminación de aminoácidos por los ácidos nucleicos basada en un criterio hidrófilo se debe a que en una solución acuosa, regiones de láminas- β se juntarían con sus caras hidrofóbicas de forma opuesta, solas o asociadas con lípidos, podrían formar agregados coloidales con un interior hidrofóbico y un exterior hidrofílico formando un compuesto precursor de las moléculas anfipáticas que son de esencial importancia en las membranas celulares y otros elementos orgánicos básicos de los seres vivos.

8.3. Fin último de la codificación de información

Debido a que el planeta tierra está inmerso en un gradiente de potencial fotónico solar da origen procesos disipativos que conllevan una producción de entropía y como el planeta es un sistema abierto no se obedece una maximización de entropía sino un incremento en la producción de entropía.

Una vez hechos de posibles respuestas a las preguntas de ¿Como se codifica información en el DNA/RNA? y ¿Cómo se almacena información en los ácidos nucleicos? y al resolver éstas se desveló a si mismo la causa de la existencia de este proceso, el fin último del proceso el *quid* del origen de la codificación, la necesidad que satisface y esta no es otra el incremento en la producción de entropía. También es de resaltar que la preservación de las secuencias de oligonucleótidos que guardan afinidad con los aminoácidos, preserva el estado de producción de entropía.

Es decir que la codificación de los aminoácidos en los oligonucleótidos es dirigida por un incremento de producción de entropía y la preservación o almacenamiento de las secuencias corresponde a la preservación de los estados de producción de entropía mayor.

Es relativamente axiomático para la mayoría de las personas, que sin agua y sin sol no habría vida, pero ahora se le puede poner nombre y apellido a porqué no habría vida sin luz solar; si no hay sol, no hay gradiente de potencial fotónico solar, no hay producción de entropía y por lo tanto no hay estructuras disipativas, como la vida. Así no hay necesidad de la existencia de los pigmentos orgánicos ni mucho menos de codificación y preservación de información en ellos.

9. Fuerza generalizada en la producción de entropía de un haz luminoso

Una forma de refinar la teoría y por lo tanto su aplicabilidad al análisis de la vida en el planeta, es mejorar la cuantificación de producción de entropía en el planeta Tierra y así poder compararla con la producción de entropía de los procesos irreversibles que ocurren en su superficie (procesos biológicos en gran medida). Ya que la producción de entropía planetaria se debe únicamente a los flujos luminosos entrantes y salientes, es de gran utilidad contar con un modelo que describa el flujo de entropía asociado a los flujos luminosos, pues así se tendría la producción de entropía de un sistema que está sujeto a flujos de luz, como es el caso de nuestro planeta Tierra.

Desde la perspectiva de la termodinámica fuera del equilibrio; todo flujo asociado a una fuerza termodinámica (resultante de la disipación de un potencial generalizado) tendrá como resultado una producción de entropía. En el caso particular de la vida en la tierra, es fundamental hacer un análisis de la producción de entropía debida al proceso de disipación del potencial fotónico solar incidente en la Tierra. Este proceso de disipación se lleva a cabo mediante distintos sistemas. Puede ser mediante la mera absorción de la luz y posterior emisión, el proceso contribuye significativamente a la producción, tanto de entropía como de pigmentos orgánicos, pero resultan de especial interés los procesos disipativos que ocurren en la superficie terrestre porque están íntimamente relacionados con el proceso fuera del equilibrio denominado vida.

9.1. Flujo de entropía en un haz luminoso

Para hacer este análisis lo más completo posible en la teoría termodinámica disipativa del origen de la vida, Michaelian basado en los trabajos de Wu [62], deduce la expresión del flujo de entropía del Planck, esto se hace de la siguiente manera:

Suponiendo radiación electromagnética de energía E confinada en una cavidad de longitud L y volumen V , con paredes perfectamente conductoras que funcionen como jaula de Faraday, de forma tal que el campo eléctrico toma valor cero en las paredes de la cavidad, nuevamente se toman las aproximaciones de la sección 6 para encontrar el número de modos estacionarios de la oscilación del campo eléctrico $M(\lambda)$ que se pueden tener entre λ y $\lambda + d\lambda$. El número de modos que se pueden tener se deduce de la ec. (50), pero en términos de la longitud de onda en lugar del número de onda:

$$\frac{(n_x, n_y, n_z)}{2\lambda} = L = V^{1/3}. \quad (81)$$

De modo que se identifica el número de modos estacionarios con el volumen de la esfera de radio dado por la ec.(81). De forma análoga a la ecuación (51) se tiene:

$$M(\lambda) = n_0 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{4n_0\pi}{3\lambda^3} V. \quad (82)$$

El término n_0 se agregó para considerar explícitamente el estado de polarización de la luz, n_0 toma el valor 2 para luz no polarizada y 1 en el otro caso. De forma que el número de modos dM en un intervalo $d\lambda$ es:

$$dM = \frac{-4n_0\pi}{\lambda^4} V d\lambda. \quad (83)$$

Por hipótesis, la energía total del sistema es $E(\lambda)$ de modo que debe estar repartida entre los $M(\lambda)$ modos encontrados cada uno con un valor energético definido por λ , sin embargo hay paquetes de energía (fotones) con energía $\varepsilon = hc/\lambda$ así que la energía total está dada por P de estos elementos $E(\lambda) = P(\lambda)\varepsilon$. En aras de calcular la entropía del sistema se desea calcular el conjunto $\omega(\lambda)$ el conjunto de todos los micro-estados posibles del sistema; es decir, el número de formas en las que se pueden distribuir los P elementos energéticos $P(\lambda) = E(\lambda)/\varepsilon$ en $M(\lambda)$ modos estacionarios cada uno correspondiente a un nivel energético distinto.

Para n intervalos se tienen $n+1$ particiones de forma que se tienen $M(\lambda)-1$ niveles para repartir los $P(\lambda)$ fotones. De la teoría de probabilidad se tiene la ecuación para la combinatoria de elementos lo que permite escribir el conjunto $\omega(\lambda)$:

$$\omega = \frac{(M + P - 1)!}{(M - 1)!P!}. \quad (84)$$

Como M y $P \gg 1$ se puede despreciar el 1, de forma que la entropía puede ser calculada gracias a la expresión de Boltzmann

$$S = k \ln \omega = k \ln \left(\frac{(M + P)!}{M!P!} \right) \quad (85)$$

y mediante la aproximación de Stirling se tiene

$$\begin{aligned} S &= k [(M + P) \ln(M + P) - (M + P) - M \ln M + M - P \ln P + P] \\ &= k [(M + P) \ln(M + P) - M \ln M - P \ln P], \end{aligned}$$

El número de fotones es el número de fotones por nivel $U(\lambda)/\varepsilon$ por el número de niveles $M(\lambda)$, donde $U(\lambda) = E(\lambda)/M(\lambda)$ es la energía promedio de los modos de longitud de onda λ , es $P = MU/\varepsilon$, sustituyendo el valor del número de fotones en la expresión para la entropía se tiene:

$$S = kM \left[\left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right]. \quad (86)$$

Considerando un cambio infinitesimal de λ

$$\begin{aligned} U(\lambda) &= E(\lambda)/M(\lambda) \approx \frac{dE}{dM} \\ &= \frac{dE}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dM} = -\frac{\lambda^4}{4\pi n_0 V} \frac{dE}{d\lambda}. \end{aligned} \quad (87)$$

Ahora se desea encontrar la intensidad de energía emitida por unidad de longitud de onda, dicha intensidad estará dada por

$$I(\lambda) = AvN. \quad (88)$$

El área A de la sección transversal que atraviesa el flujo energético, la velocidad v y el número de partículas con energía definida por λ . El número de partículas que atraviesan nuestra sección de interés es proporcional al número de partículas total de energía dada, y la energía es proporcional al tamaño del volumen que se considera y el número de partículas como se observa de la ec. (87) y de la definición del número de partículas $P = MU/\varepsilon$.

$$I(\lambda) = \frac{1}{4\pi} cP(\lambda) = \frac{1}{4\pi} cP = MU/\varepsilon.$$

De forma que se toma la unidad de ángulo sólido como área de interés, c la velocidad de la luz pues es radiación electromagnética y la proporcionalidad de V y P respecto a la energía. Así se tiene la expresión para la intensidad de energía

$$I(\lambda) = -\frac{1}{4\pi} \frac{c}{V} \frac{dE}{d\lambda}. \quad (89)$$

Reescribiendo la expresión (87) en términos de la intensidad de energía se tiene:

$$U(\lambda) = \frac{I(\lambda)\lambda^4}{n_0c},$$

de esta forma de la expresión para la entropía se tiene:

$$\frac{S}{M} = k \left[\left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2}\right) \ln \left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2}\right) - \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2} \ln \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2} \right].$$

Nuevamente considerando un cambio infinitesimal en λ

$$\begin{aligned} S(\lambda)/M(\lambda) &\approx \frac{dS}{dM} \\ &= \frac{dS}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dM} = -\frac{\lambda^4}{4\pi n_0 V} \frac{dS}{d\lambda}. \end{aligned} \quad (90)$$

Así:

$$-\frac{dS}{d\lambda} = \frac{4\pi n_0 V k}{\lambda^4} \left[\left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2}\right) \ln \left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2}\right) - \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2} \ln \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2} \right], \quad (91)$$

y de forma análoga a como se dedujo la expresión para la intensidad energética, se tiene para el flujo de entropía

$$j_s(\lambda) = -\frac{1}{4\pi} \frac{c}{V} \frac{dS}{d\lambda} = \frac{n_0 k c}{\lambda^4} \left[\left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2}\right) \ln \left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2}\right) - \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2} \ln \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 hc^2} \right]. \quad (92)$$

9.2. Fuerza y flujos termodinámicos en un haz luminoso

Una vez que se cuenta con la expresión del flujo de entropía para un haz luminoso arbitrario (92) se puede obtener la producción de entropía de cualquier sistema en el estado estacionario cuyo proceso disipativo esté sujeto a una conversión en la longitud de onda de la radiación electromagnética ya que la producción de entropía en el estado estacionario para un sistema con fronteras bien definidas es unicamente la

diferencia de los flujos de entropía entrantes y salientes del sistema a través de las fronteras

$$J = \int \sigma dt = \int_S (j_{\text{out}} - j_{\text{in}}) \cdot \hat{n} dS. \quad (93)$$

Donde \hat{n} es el vector unitario normal a la superficie S que representa la frontera del sistema y los flujos de entropía entrantes j_{in} y salientes j_{out} están determinados por la ec. (92). Suponiendo que el sistema ha alcanzado el estado estacionario se tiene que el flujo total de entropía puede ser dividido en las componentes emitido, reflejado y transmitido.

A continuación se muestra el desarrollo realizado por Michaelian para determinar la producción de entropía en un sistema como el del planeta tierra que absorbe luz solar y emite luz en el espectro negro correspondiente a su temperatura promedio. Para el flujo de entropía correspondiente a luz emitida por el planeta tierra se supone que la parte $a(\nu)$ de la energía incidente que no es reflejada o transmitida es convertida íntegramente a luz no polarizada de espectro de cuerpo negro a la temperatura efectiva T_E y emitida isotrópicamente en un ángulo sólido de 4π , así

$$j^e(\nu) = \frac{4}{3} \frac{a(\nu) g^i(\Omega) I(\nu)}{T_E}, \quad (94)$$

donde h es la constante de Planck, $a(\nu)$ es la fracción de fotones absorbidos dependiente de la frecuencia, $g^i(\Omega)$ es factor geométrico de captura de la luz por una superficie arbitraria cerrada y $I(\nu) = h\nu N(\nu)$ es el flujo de energía fotónica incidente, $N(\nu)$ es el número de fotones incidentes por unidad de tiempo y de área a frecuencia ν . El flujo de entropía emitido por unidad de área es obtenido al integrar el flujo normal a la superficie sobre el intervalo de frecuencias de interés y sobre el ángulo sólido en el cual la energía de cuerpo negro es radiada

$$J^e = \int_{\Omega} \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^e(\nu) d\nu \cos(\theta) d\Omega = g^e(\Omega) \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^e(\nu) d\nu. \quad (95)$$

Para el flujo incidente de entropía $j^i(\nu)$ es la ecuación 92 con los valores del albedo planetario y en términos de la frecuencia

$$j^i(\nu) = \frac{n_0 k \nu^2}{c^2} \left[\left(1 + \frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) \ln \left(1 + \frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) - \left(\frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) \ln \left(\frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) \right]. \quad (96)$$

y las unidades son $[\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}\text{sr}^{-1}]$. El flujo de entropía incidente (por unidad de

área) para una superficie dada es

$$J^i = \int_{\Omega} \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^i(\nu) d\nu \cos(\theta) d\Omega = g^i(\Omega) \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^i(\nu) d\nu, \quad (97)$$

con θ es el ángulo del vector normal a la superficie respecto la incidencia del haz y Ω es el ángulo sólido subtendido por la fuente a la superficie.

Para las radiaciones transmitidas y reflejadas se suponen que son Lambertianas es decir que son dispersadas en forma isotrópica, las partes reflejada y transmitida del flujo de entropía saliente pueden ser sumados $j^{r,t} = j^r + j^t$ así que el flujo es

$$j^{r,t}(\nu) = g^i(\Omega) j^i(I(\nu)(1 - a(\nu))) \quad (98)$$

y por lo tanto

$$J^{r,t} = \int_{\Omega} \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^{r,t}(\nu) d\nu \cos(\theta) d\Omega = g^{r,t}(\Omega) \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^{r,t}(\nu) d\nu. \quad (99)$$

Como la radiación es emitida en forma radial e isotrópica θ siempre vale 0° , también se hace la suposición de que la dispersión es independiente de la frecuencia de la luz.

Los factores geométricos $g^i(\Omega)$, $g^e(\Omega)$ y $g^{r,t}(\Omega)$ dependen del tipo de cuerpo donde se estén considerando los flujos de entropía entrantes y salientes, para el caso particular que nos concierne que es el sistema Tierra-Sol [62], los valores son:

$$g^i(\Omega) = \frac{\pi r^2}{4\pi r^2} = \frac{1}{4}, \quad (100)$$

$$g^e(\Omega) = \frac{\pi}{4}, \quad (101)$$

$$g^{r,t}(\Omega) = \frac{\pi}{4}. \quad (102)$$

Aquí se supuso que la radiación es emitida isotrópicamente en 4π y por lo tanto se supone que las temperaturas diurnas y nocturnas de la superficie terrestre son iguales. El factor geométrico $g^i(\Omega)$ está calculado bajo la suposición de incidencia paralela de los haces fotónicos.

Una vez calculados todos los componentes de los flujos de entropía entrante y saliente se puede calcular la producción de entropía por procesos de disipación, reflexión y transmisión en la Tierra obteniéndose:

$$\Delta J = J^e + J^{r,t} - J^i = g^e(\Omega) \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^e(\nu) d\nu + g^{r,t}(\Omega) \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^{r,t}(\nu) d\nu - g^i(\Omega) \int_{\nu_1}^{\nu_2} j^i(\nu) d\nu \quad (103)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[\frac{\pi}{4} \frac{4}{3} \frac{a(\nu) I(\nu)}{T_E} \right. \\ &+ \frac{\pi}{4} \frac{n_0 k \nu^2}{c^2} \left[\left(1 + \frac{c^2 I(\nu) (1 - a(\nu))}{n_0 h \nu^3} \right) \ln \left(1 + \frac{c^2 I(\nu) (1 - a(\nu))}{n_0 h \nu^3} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(\frac{c^2 I(\nu) (1 - a(\nu))}{n_0 h \nu^3} \right) \ln \left(\frac{c^2 I(\nu) (1 - a(\nu))}{n_0 h \nu^3} \right) \right] \right. \\ &\left. - \frac{1}{4} \frac{n_0 k \nu^2}{c^2} \left[\left(1 + \frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) \ln \left(1 + \frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) - \left(\frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) \ln \left(\frac{c^2 I(\nu)}{n_0 h \nu^3} \right) \right] \right] d\nu \quad (104) \end{aligned}$$

o en términos de la longitud de onda

$$\begin{aligned} &\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left[\frac{\pi}{4} \frac{4}{3} \frac{a(\lambda) I(\lambda)}{T_E} \right. \\ &+ \frac{\pi}{4} \frac{n_0 k c}{\lambda^4} \left[\left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda) (1 - a(\lambda))}{n_0 h c^2} \right) \ln \left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda) (1 - a(\lambda))}{n_0 h c^2} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(\frac{\lambda^5 I(\lambda) (1 - a(\lambda))}{n_0 h c^2} \right) \ln \left(\frac{\lambda^5 I(\lambda) (1 - a(\lambda))}{n_0 h c^2} \right) \right] \right. \\ &\left. - \frac{1}{4} \frac{n_0 k c}{\lambda^4} \left[\left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 h c^2} \right) \ln \left(1 + \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 h c^2} \right) - \left(\frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 h c^2} \right) \ln \left(\frac{\lambda^5 I(\lambda)}{n_0 h c^2} \right) \right] \right] d\lambda. \quad (105) \end{aligned}$$

Si se define $b(\lambda) = n_0 h c^2 / \lambda^5$, y el albedo planetario como $\alpha(\lambda) = (1 - a(\lambda))$ se tiene:

$$\begin{aligned}
\Delta J = & \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left[\frac{\pi}{3} I(\lambda) \frac{(1 - \alpha(\lambda))}{T_E} \right. \\
& + \frac{\pi}{4} \alpha(\lambda) \frac{k\lambda}{hc} \left[\left(\frac{b(\lambda)}{I(\lambda) \alpha(\lambda)} + 1 \right) \ln \left(1 + \frac{I(\lambda) \alpha(\lambda)}{b(\lambda)} \right) - \ln \left(\frac{I(\lambda) \alpha(\lambda)}{b(\lambda)} \right) \right] \\
& \left. - \frac{1}{4} \frac{k\lambda}{hc} \left[\left(\frac{b(\lambda)}{I(\lambda)} + 1 \right) \ln \left(1 + \frac{I(\lambda)}{b(\lambda)} \right) - \ln \left(\frac{I(\lambda)}{b(\lambda)} \right) \right] \right] d\lambda. \quad (106)
\end{aligned}$$

En [62] se muestra como debido a que existe un factor geométrico entre el radio solar R_S y la distancia entre el planeta Tierra y el Sol d , como se muestra en la ecuación para el espectro de cuerpo negro proveniente del sol que incide sobre la superficie del planeta:

$$I(\nu) = \frac{R_S^2}{d^2} \frac{n_0 h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT_S} - 1}, \quad (107)$$

donde el factor R_S^2/d^2 determina la disminución del flujo por unidad de ángulo sólido por unidad de área de los fotones, de la fuente (la estrella) al planeta, debido a la distancia de separación entre el planeta y la estrella. Para estrellas como nuestro sol, con luz sin polarizar y la mayoría de la energía emitida es a longitud de onda λ corta, el primer término en el segundo y tercer corchete de la ecuación (106) pueden ser despreciados y así se obtiene la siguiente expresión aproximada para la producción de entropía:

$$\Delta J \approx \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \pi \left[\frac{1}{3} \frac{(1 - \alpha(\lambda))}{T_E} - \frac{\alpha(\lambda) k\lambda}{4 hc} \ln \left(\frac{I(\lambda) \alpha(\lambda)}{b(\lambda)} \right) + \frac{1}{4\pi} \frac{k\lambda}{hc} \ln \left(\frac{I(\lambda)}{b(\lambda)} \right) \right] d\lambda. \quad (108)$$

En la termodinámica fuera del equilibrio, la producción de entropía de cualquier proceso está determinada por el producto de la fuerza generalizada y el flujo generalizado, tal como se muestra en la ecuación (23), si se identifica en la ecuación (108) que el flujo generalizado es la intensidad de energía de espectro de cuerpo negro incidente en el planeta

$$\mathcal{P} = \Delta J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J(\lambda) X(\lambda) d\lambda, \quad (109)$$

con el flujo generalizado $J(\lambda) = I(\lambda)$ y la fuerza generalizada $X(\lambda) = F(\lambda)$ se

tiene:

$$F(\lambda) = \pi \left[\frac{1(1 - \alpha(\lambda))}{3 T_E} - \frac{\alpha(\lambda) k\lambda}{4 hc} \ln \left(\frac{I(\lambda) \alpha(\lambda)}{b(\lambda)} \right) + \frac{1}{4\pi} \frac{k\lambda}{hc} \ln \left(\frac{I(\lambda)}{b(\lambda)} \right) \right]. \quad (110)$$

Así se obtiene una mejor aproximación, más global y precisa de la producción de entropía en el planeta Tierra debida al gradiente de potencial fotónico solar existente entre la Tierra y el Sol. En la actualidad cerca del 46 % de la radiación solar que incide en el planeta es absorbida por la superficie de la Tierra el 30 % es reflejada y el resto es absorbida por la atmósfera. Hay un correspondiente cambio de longitud de onda en la reflexión, a longitudes de onda menores, lo que implica un proceso irreversible y una producción de entropía. Del total de la radiación que absorbe el planeta el 53 % de esta radiación es re-emitida a la atmósfera en forma de calor latente mediante evaporación y transpiración, mientras que la radiación re-emitida al espacio en forma de espectro de cuerpo negro a la temperatura de la Tierra es de aproximadamente el 32 %. Estos son los constituyentes principales de los flujos de entropía en el planeta.

IV

Discusión y Conclusión

Prigogine, al aplicar el formalismo en el régimen lineal de la termodinámica fuera del equilibrio a ciertos procesos químicos que guardan mucha similitud a los procesos llevados a cabo en el metabolismo celular, encontró que se les podía dar explicación desde este formalismo [1]. Fenómenos como el flujo de compuestos en dirección opuesta a su concentración osmótica o reacciones químicas llevándose a cabo en sentido opuesto a lo indicado por su afinidad, tuvieron respuesta en la termodinámica fuera del equilibrio en el régimen lineal.

Sin embargo no todos los procesos biológicos pueden ser descritos desde esta perspectiva lineal, de hecho son mucho más abundantes los fenómenos biológicos donde no fue exitoso el formalismo, que en los cuales sí lo fue. Si se satisfacen las condiciones del Principio de Prigogine¹⁵ se tiene un mínimo de producción de entropía (y un cambio nulo en la entropía) pero así como suponer que la segunda ley de la termodinámica es aplicable a sistemas biológicos es dejar fuera el régimen de validez de la teoría y por ende terminar en sin sentidos, aplicar la aproximación lineal a los procesos biológicos es nuevamente quedarse corto en los alcances de la teoría utilizada.

El proceso biológico más relevante para éste trabajo es la formación y replicación de moléculas orgánicas en la superficie de los mares de una Tierra y un Sol arcaicos, y en este proceso ninguna de las cuatro condiciones necesarias para que se aplique el Principio de Prigogine se satisface y por lo tanto no hay razón alguna para esperar una mínima producción de entropía en el sistema Sol-Tierra.

Si bien existen intentos de establecer formalmente un principio de máxima producción de entropía [22, 61], aún no hay ningún caso verdaderamente exitoso. De lo único que se puede hablar precisamente es que en el régimen no lineal de la termodinámica fuera del equilibrio las estructuras disipativas evolucionan bajo el *principio general de evolución* hacia estados de mayor producción de entropía [5].

Tomando en cuenta lo anterior, cobra mucho sentido que los procesos biológicos cumplan dos condiciones: 1) Sean procesos termodinámicos irreversibles del régimen no lineal y 2) Que tengan una tendencia natural a un incremento de producción de entropía.

Uno de los procesos básicos en los que se basa la hipótesis del presente trabajo es la reacción auto-catalítica que si bien empieza a describirse desde el régimen lineal,

¹⁵Ver sección 1.2.4

el efecto autocatalítico le confiere propiedades no lineales y termina siendo un proceso irreversible no lineal y nuevamente, coincidiendo con lo esperado, presenta una producción de entropía mayor que una reacción química no autocatalítica.

Respecto a la reacción foto-autocatalítica que se supone que es llevada a cabo por los pigmentos orgánicos, se tiene desde luego, que la producción de entropía es mayor que la de una reacción no auto-catalítica, pero en este caso la no linealidad de las velocidades de reacción (las cuales son el flujo termodinámico) tiene un efecto directo en las concentraciones de los reactivos de la reacción; los pigmentos orgánicos.

Es de reconocerse que la alta concentración de grandes y complicadas moléculas orgánicas es una incógnita que no recibe los méritos necesarios. Si consideramos, por ejemplo, que para tener un elemento como el oro se necesitan un par de generaciones de estrellas supermasivas y su concentración el planeta es realmente baja, entonces ¿Como es posible que se de prácticamente por sentado la abundancia de las moléculas orgánicas?

Que haya una gran abundancia de moléculas orgánicas sin que su origen responda a un proceso natural abiótico, parece ser un sin sentido, es claro que su existencia y abundancia deben obedecer un imperativo natural aún más fundamental que la vida.

Es claro que debe existir un método que obedezca las leyes naturales más esenciales para sintetizar dichas moléculas orgánicas, pues no solamente deber ser exitoso en las muy poco comunes condiciones del planeta Tierra, sino también para meteoritos, cometas y nubes de polvo protoplanetarias.

El hecho de que la replicación foto-autocatalítica esté basada en una ley tan esencial como la generalización de la Segunda Ley de la Termodinámica y que dé solución a un problema tan complicado como las concentración de pigmentos orgánicos de forma tan simple, la hace un candidato muy sólido para ser el método de síntesis y replicación de los pigmentos orgánicos, elementos precursores y esenciales para lo que denominamos vida.

Al combinar la reacción foto-autocatalítica en el caso particular de ácidos nucleicos denominada UVTAR con la afinidad estereoquímica existente entre aminoácidos y ácidos nucleicos; se tiene un modelo para la codificación de información en DNA/RNA.

Es de resaltar que el modelo de codificación de información denominado relación Disipación-Replicación es un modelo que implica un incremento en la producción de entropía y es un proceso no reversible del régimen no lineal. Si bien el método está basado en que cada uno de los aminoácidos está relacionado con su codón y de la información que se presenta en este trabajo no se puede concluir irrefutablemente que esto ocurre, si se presentan cuatro diversas formas en las que la afinidad entre aminoácidos y ácidos nucleicos ocurre y también se presenta una buena cantidad de ejemplo concisos donde esta afinidad puede ser observada.

Para que una molécula orgánica sea susceptible de presentar una reacción foto-autocatalítica y así poder explicar su alta concentración es necesario que sea buena disipadora de luz, en particular luz UV-C y para que la codificación mediante la relación Replicación-Disipación sea un método viable para explicar la codificación; los aminoácidos además de disipar en la misma región que los ácidos nucleicos (en el UV-C) deben presentar una afinidad o atracción hacia los codones que los codifican.

De los 20 aminoácidos comunes sólo 7 presentan máximos de absorción en la misma región que los nucleótidos (UV-C) y de estos 7 aminoácidos, los que presentan una afinidad especialmente localizada hacia su codón afín, son los aminoácidos aromáticos, esto se debe a que su anillo benzoico les permite interactuar con su codón afín mediante la atracción π -catión.

Las posibles interacciones estereoquímicas entre aminoácidos y nucleótidos son: Interacción π -catión, interacción de apilamiento, interacción por propiedades hidrófilas e hidrofóbicas e interacciones por fluctuaciones, fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno. Entre estas, las que permiten una afinidad muy selectiva son las interacción π -catión y en menor medida las interacciones hidrófilas e hidrofóbicas, esto hace que sólo 3 de los 20 aminoácidos encajan perfectamente en la hipótesis de codificación por Disipación-Replicación.

Sin embargo existen dos grandes posibilidades para no desechar la hipótesis: 1) Los 20 aminoácidos comunes no estaban presentes en la sopa primitiva y no había necesidad de que fueran afines a los codones o fueran disipadores de luz UV-C, estos aminoácidos se incorporarían posteriormente al proceso de síntesis de proteínas. 2) Sí estaban presentes pero no se ha descubierto su método de interacción y su disipación en otras longitud de onda, lo cual es igualmente favorable para la producción de entropía.

En la actualidad la proporción de los aminoácidos aromáticos presentes en las proteínas es la menor de las cuatro clasificaciones presentadas en la Tabla 2, sin embargo son el grupo que presentan un grupo R con mayor similitud a la estructura de las bases nitrogenadas (la estructura del anillo bencénico) lo cual les confiere propiedades muy similares en cuanto a disipación de fotones, polaridad e hidrofiliidad. Es de resaltar que la hipótesis de codificación por Replicación-Disipación se plantea en las condiciones del origen de la vida (de Arcaico) y que se especula una diferencia en la aparición y/o concentración de los aminoácidos, es decir que no se descarta la posibilidad de que en tiempos Arcaicos los aminoácidos aromáticos fuesen mucho más comunes o abundantes que los demás aminoácidos y que el resto de los aminoácidos se agregarán a la codificación en etapas más evolucionadas del proceso.

En la bibliografía revisada no se encontró ningún estudio que pueda echar luz sobre esta cuestión, lo que deja la puerta abierta para la hipótesis de codificación por Replicación-Disipación. Optimistamente se supone que el hecho de que (sólo) los

aminoácidos aromáticos encajen tan bien en la teoría se toma como buen comienzo y no mal final. También marca el imperativo de implementar experimentos para determinar si la codificación los restantes 17 aminoácidos pueden ser descrita mediante un proceso similar a la codificación por Replicación-Disipación.

Cada vez hay mas evidencia de que los procesos biológicos, climáticos y físico-químicos son originados por el imperativo de incremento de producción de entropía en el sistema Tierra-Sol [22, 27, 61, 62] y aunque en la actualidad los pigmentos orgánicos, por ejemplo, presentes en las células de cada ser humano se encuentren muy alejados de las aguas de los mares y no tengan nada que ver con la producción de entropía en la disipación del potencial fotónico solar, es innegable que los humanos tenemos (todos y cada uno de los seres vivos) una participación en la producción de entropía que ocurre en el planeta, por está razón es fácil especular que el método de codificación Disipación-Replicación (originado por un incremento en la producción de entropía) evolucionó, junto con la vida misma, al complicado proceso que Crick denominó Dogma Central de la Biología.

Las relaciones de Casimir-Onsager establecen el acoplamiento de procesos irreversibles donde cada proceso corresponde a la disipación de un gradiente distinto. Al acoplarse dichos procesos, nuevamente se tiene un incremento en la producción de entropía. Es muy posible que el proceso Disipación-Replicación, a lo largo del tiempo, se acoplara con otros procesos irreversibles (respetando la Ley de Curie) para evolucionar hasta el proceso de replicación, traducción y transcripción llevado a cabo en cada una de las células de los seres vivos en este preciso momento.

En la teoría darwiniana la diversidad y la selección natural es el proceso por el cual la evolución se lleva a cabo, con el único fin preservar la vida por la vida misma y en la palabras de un célebre biólogo-molecular Jaques Monod “La vida tiene todo el derecho de existir, pero no tiene ningún motivo particular para hacerlo”, esta frase resalta y resume, un punto muy importante; no se tiene una causa de primer origen para la vida (a menos que uno sea religioso).

En el desarrollo de la hipótesis, se tienen un claro caso de selección natural al más puro ejemplo de la selección darwiniana, al seleccionar las secuencias de oligonucleótidos con afinidad a aminoácidos se está seleccionando las secuencias de oligonucleótidos que más favorecen la producción de entropía, así, en este caso, el criterio de selección no es la mejor adaptación a la supervivencia, sino los elementos que favorecen un incremento en la producción de entropía y si recordamos que la UV-TAR está fundamentada en un incremento de la producción de entropía, se concluye que los pigmentos orgánicos, la replicación de los ácidos nucleicos y la codificación de información en éstos, está originada y mantenida por el incremento de producción de entropía del sistema.

En la teoría termodinámica del origen de la vida se establece que los procesos biológicos y la vida misma está originada y mantenida por un incremento en la pro-

ducción de entropía así como su evolución. Lo cual ofrece una respuesta al origen de la vida fundamentada en una ley natural; la segunda ley de la termodinámica para procesos irreversibles en sistemas abiertos y los principios de la termodinámica irreversible no lineal. Al igual que la codificación y almacenamiento de información en los ácidos nucleicos.

La hipótesis Disipación-Replicación está sustentada en una gran cantidad de trabajos tanto teóricos como experimentales realizados por, también, una gran variedad de científicos de distintas disciplinas, este carácter multidisciplinario, a la que se tuvo que recurrir para justificar la teoría, resalta que el problema que se abordó es un problema fuertemente interdisciplinario.

Esto junto con el hecho de que la TTDOV es una teoría muy reciente hace que se cuente con muy pocos trabajos (en particular experimentales¹⁶) que estén expresamente enfocados a demostrarla o refutarla. En ese sentido el desarrollo teórico hecho para el cálculo de la producción de entropía terrestre basados en flujo neto de entropía de un haz luminoso arbitrario, tiene dos grandes implicaciones; 1) Permite hacer un cálculo más preciso de las presiones asociadas a los pigmentos orgánicos, al repetir el cálculo de reacción foto-autocatalítica pero usando este valor de producción de entropía terrestre. 2) Como es más preciso permite el diseño de experimentos basados en los flujos de luz entrantes y salientes del planeta para demostrar o refutar la teoría.

Uno de los campos donde es más utilizada la producción de entropía para hacer análisis y predicciones es el campo de la climatología, en el cual la producción de entropía planetaria juega un rol central y es de esperar que un análisis basado en la producción de entropía planetaria podría tener gran relevancia tanto para la ciencia del origen y la evolución de la vida como para el análisis climático, así el desarrollo presentado puede resultar sumamente útil.

¹⁶El trabajo experimental más relevante para sustentar la hipótesis UVTAR es el desarrollado por Michaelian y Santillán [26, 62] en cuanto a la desnaturalización del DNA por luz UV-C.

V

Bibliografía

- [1] I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics Of Irreversible Processes. Third Edition, John Wiley & Sons, 1955.
- [2] Georgy Lebon, David Jou, José Casas-Vázquez. Understanding Non-equilibrium Thermodynamics, Springer, 2008.
- [3] David L. Nelson, Michael M. Cox, Lehninger Principles of Biochemistry, 5th Edition, W.H. Freeman and Company NY, 2008
- [4] S.R De Groot, P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, Dover Publications, 1985
- [5] I. Prigogine, Non-equilibrium Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, 1962.
- [6] David Jou, José Casas-Vázquez, Georgy Lebon. Extended Irreversible Thermodynamics. Fourth Edition. Springer. 2010.
- [7] James Watson, Baker Tania, Stephen Bell, Alexander Gann, Michael Levine, Richard Losick, Molecular Biology of the Gene, 7th Edition, Pearson CSH press, 2004.
- [8] Schidlowski, M.: A 3.800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks, Nature, 333, 313–318, 1988.
- [9] Schidlowski, M., Hayes, J. M., and Kaplan, I. R.: Isotopic Inferences of Ancient Biochemistries: Carbon, Sulfur, Hydrogen, and Nitrogen, in: Earth's Earliest Biosphere its Origin and Evolution, edited by: Schopf, J. W., Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 149–186, 1983.
- [10] Knauth, L. P. and Lowe, D. R.: High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland group, South Africa, Geol. Soc. Am. Bull., 115, 566–580, 2003.
- [11] Walker, J. C. G.: Evolution of the Atmosphere, Macmillan, New York, 1977.
- [12] Walker, J. C. G.: Possible limits on the composition of the Archaean ocean, Nature, 302, 518–520, 1983.
- [13] Walker, J. C. G.: Carbon dioxide and the early Earth, Origins Life, 16, 117–127, 1985

- [14] Stothers, R. B.: The great Tambora eruption in 1815 and its aftermath, *Science*, 224, 1191–1198, 1984.
- [15] Tehrany, M. G., Lammer, H., Selsis, F., Ribas, I., Guinan, E. F., and Hanslmeier, A.: The particle and radiation environment of the early Sun, in: *Solar variability: from core to outer frontiers*, The Tenth European Solar Physics Meeting, edited by: Wilson, A., ESA Publications Division, ESA SP-506, 209–212, 2002.
- [16] Sagan, C. and Chyba, C.: The Early Faint Sun Paradox: Organic Shielding of Ultraviolet-Labile Greenhouse Gases, *Science*, 276, 1217–1221, 1997.
- [17] Sagan, C.: Ultraviolet Selection Pressure on the Earliest Organisms, *J. Theor. Biol.*, 39, 195–200, 1973.
- [18] Cnossen, I., Sanz-Forcada, J., Favata, F., Witasse, O., Zegers, T., and Arnold, N. F.: The habitat of early life: Solar X-ray and UV radiation at Earth's surface 4–3.5 billion years ago, *J. Geophys. Res.*, 112, E02008, doi:10.1029/2006JE002784, 2007.
- [19] McReynolds, J. H., Furlong, N. B., Birrell, P. J., Kimball, A. P., and Or o, J.: Polymerization of deoxyribonucleotides by ultraviolet light, in: *Prebiotic and Biochemical Evolution*, North-Holland, edited by: Kimball, A. P. and Or o, J., Amsterdam, The Netherlands, 111–121, 1971.
- [20] Middleton, C. T., de la Harpe, K., Su, C., Law, Y. K., Crespo-Hernandez, C. E., and Kohler, B.: DNA Excited – State dynamics: from single bases to the double helix, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 60, 217–239, 2009.
- [21] Gilbert, W.: The RNA World, *Nature*, 319, 618, 1986.
- [22] Axel Kleidon, Maximum entropy production and general trends in biospheric evolution, A. Kleidon (2008, accepted) Maximum entropy production and general trends in biospheric evolution. *Paleontological Journal*, special issue “Biosphere Origin and Evolution”.
- [23] Benjamin Lewin, *Genesis IX*, Jones and Bartlett Publishers, 2008
- [24] Bruce Alberts, Alexander Johnson, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts, Peter Walter, *Molecular Biology of the Cell*, 1st Edition, 2002, Garland Science.
- [25] <http://www.ehu.es/biomoleculas/an/an42.htm#r,3/02/16>
- [26] Santillán Padilla Norberto. 2016. Desnaturalización de DNA por disipación de fotones uv : Experimento para probar la teoría de disipación termodinámica para el origen de la vida. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias UNAM.
- [27] Michaelian, K.: Thermodynamic origin of life, <http://arxiv.org/abs/0907.0042>, 2009 (último acceso 22/02/16)

- [28] K. Michaelian, Oliver Manuel, Origin and Evolution of Life Constraints on the Solar Model, *Journal of Modern Physics*, 2011, 2, 587-594, doi:10.4236/jmp.2011.226068 Published Online June 2011 (<http://www.SciRP.org/journal/jmp>)
- [29] K. Michaelian, A non-linear irreversible thermodynamic perspective on organic pigment proliferation and biological evolution, *Journal of Physics: Conference Series* 475 (2013) 012010
- [30] K. Michaelian, Thermodynamic dissipation theory for the origin of life, *Earth Syst. Dynam.*, 2,37-51,2011
- [31] K. Michaelian, A. Simeonov, Fundamental molecules of life are pigments which arose and co-evolved as a response to the thermodynamic imperative of dissipating the prevailing solar spectrum, *Biogeosciences*, 12,4913-4937,2015
- [32] Yarus M, A specific amino acid binding site composed of RNA. *Science* 240:1751–1758
- [33] Yarus M (1998) Amino Acids as RNA ligands: a direct-RNA- template theory for the code's origin. *J Mol Evol* 47:109–117
- [34] Yarus M, Christian EL, Genetic code origins, 1989, *Nature* 342:349– 350.
- [35] Michael Yarus, Joseph Widmann, Rob Knight, RNA-Amino Acid Binding: A Stereochemical Era for the Genetic Code, *J Mol Evol* (2009) 69:406-429, DOI 10.1007/s00239-009-9270-1
- [36] Yarus M (1988) A specific amino acid binding site composed of RNA. *Science* 240:1751–1758
- [37] Garst AD, Heroux A, Rambo RP, Batey RT (2008) Crystal structure of the lysine riboswitch regulatory mRNA element. *J Biol Chem* 283:22347–22351
- [38] Sudarsan N, Wickiser JK, Nakamura S, Ebert MS, Breaker RR (2003) An mRNA structure in bacteria that controls gene expression by binding lysine. *Genes Dev* 17:2688–2697
- [39] Serganov A, Huang L, Patel DJ (2008) Structural insights into amino acid binding and gene control by a lysine riboswitch. *Nature* 455:1263–1267
- [40] Girjesh Govil, N. Y. Kumar, M. Ravi Kumar, R. V. Hosur, Kunal B. Roy, H. Todd Miles. Recognition Schemes for Protein-Nucleic Acid Interactions. *Proc. Int. Symp. Biomol. Struct. Interactions, Suppl. J. Biosci.*, Vol. 8, Nos 3 & 4, August 1985, pp. 645-656.

- [41] Katsushisa Kamiichi, Masaya Danshia, Naoko Minamino, Mitsunobu Doi, Toshimasa Ishida, Masatoshi Inoue. Indole Ring Binds to 7-methylguanine Base by $\pi - \pi$ Stacking Interaction. Volume 195, number 1,2. Published by Elsevier Science Publishers B. V. (Biomedical Division) 00145793/86/\$3.50 0 1986 Federation of European Biochemical Societies.
- [42] G. Arcaya, M. E. Pantoja, M. Pieber, C. Romero, J. C. Tohá. Molecular Interaction of L-Tryptophan with Bases, Ribonucleosides and DNA. *Z. Naturforsch.* 26 b, 1026—1030 [1971]
- [43] L. B. Hendry, E. D. Bransome, M. S. Hutson and L. K. Campbell, First approximation of a stereochemical rationale for the genetic code based on the topography and physicochemical properties of “cavities” constructed from models of DNA. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* Vol.78, No. 12, pp. 7440-7444, December 1981 Biochemistry.
- [44] Thomas H, Evangelos N. A Mechanism For The Entrapment Of DNA At An Air-Water Interface, *Biophysical Journal* Vol. 18. 1977.
- [45] Lawrence B. Hendry and Edwin D. Bransome, Are there Structural Analogies Between Amino Acids and Nucleic Acids?, *Origins of Life* 11 (1981) 203-221. 0302-1688/81/0113~)203
- [46] Hendry, L. B., and Witham, F. H.: 1979, *Persp. Biol. Med.* 22, 333
- [47] A. L. Weber, & J.C Lacey, Genetic Code Corelations: Amino Acids and Their Anticodon Nucleotides, *J. Mol. Evol.* 11,199–210 (1978)
- [48] Lacey, J.C., Jr., Pruitt, K.M. (1969). *Nature* 223,799
- [49] Fox, S.W., Lacey, J.C., Jr., Nakashima, T. (1971). In: *Nucleic Acid-Protein Interactions*, D.W. Ribbon and J.F. Woessner, eds., p. 113. Amsterdam: North-Holland Pub. Co.
- [50] Woese, C.R., Dugre, D.H., Saxinger, W.C., Dugre, S.A. (1966). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 55,966
- [51] Fendler, J., Nome, F., Nagyvary, J. (1975). *J. Mol. Evol.* 6,215
- [52] Yuki, A., Fox, S.W. (1969). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 36,657
- [53] Lacey, J.C., Jr., Weber, A.L. (1976). *Protein Structure and Evolution*. L. Fox et al., eds., p. 213. New York: Marcel-Dekkor
- [54] Dimicoli, J., Helene, C. (1974). *Biochem. J.* 13,714

- [55] Nikos C. Krypides, Christos A. Ouzounis. Nuclei Acid-Binding Metabolic Enzymes: Living Fossils of Stereochemical Interactions?. *J Mol Evol* (1995) 40:564-569.
- [56] Eörs Szathmáry. The Origin Of The Genetic Code. *TIG* June 1999, volume 15, No. 6 .0168-9525/99/\$ – see front matter © 1999 Elsevier Science All rights reserved. PII: S0168-9525(99)01730-8
- [57] Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Physik* 1948, 437, 55.
- [58] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plwnum Publishing Corporation, 2nd edition, 1999.
- [59] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, 1976
- [60] F.Herrman, P. Würfel, Light with nonzero chemical potential, *Am. J. Phys.* 73 717-721, DOI: 10.1119/1.1904623
- [61] L.M. Martyushev, V.D. Seleznev, Maximum entropy production principle in physics and biology, *Physics Reports* 426 (2006) 1-45
- [62] K. Michaelian, *Thermodynamic Dissipation Theory for the Origin of Life, Salient Characteristics of RNA, DNA and other Fundamental Molecules Suggest an Origin of Life Driven by UV-C Photon Dissipation*, Publicación junio 2016, Kindle Amazon.
- [63] Szostak, J.W., The eightfold path to non-enzymatic RNA replication, *J. Sys. Chem.* 2012, 3:2
- [64] James, K.D., Ellington, A.D., Surprising ...delity of template-directed chemical ligation of oligonucleotides. *Chem Biol* 4, 595-605 (1997).
- [65] Thomas S. Kuhn, *Estructura de las Revoluciones Cientificas*, Fondo de Cultura Economica, 1964.
- [66] Stanley L. Miller, Leslie E. Orgel. *The Origins of Life on the Earth*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey. 1974.
- [67] 217. Schild, R.E. (1977) Interstellar reddening law, *Astron.J.*, 82, 337-344.
- [68] Wickramasinghe, N.C., 1973. *Light scattering functions for small particles with applications in astronomy* (J. Wiley, NY).
- [69] Wickramasinghe, N.C., "Interstellar Grains: 50 years on", chapter 6 in "Vin- dication of Cosmic Biology: Tribute to Sir Fred Hoyle (1915–2001) edited by Nalin Chandra Wickramasinghe, World Scienti...c Publishing Co. 2015, ISBN: 978-981-4675-26-0.

- [70] Antonio Lazcano Araujo, Alfredo Barrera. El Origen de la Vida, Simposium Conmemorativo en homenaje a Alexander Ivanovich Oparin, Universidad Nacional Autónoma de México. 1978
- [71] Thomas H. Eickbush, Evangelios N. Moudrianakis. A Mechanism for the Entrapment of DNA at an Air-Water Interface. Biophysical Journal Volume 18. 1977.
- [72] L. E. Orgel. A possible Step in the Origin of the Genetic Code, Pag. 313 Cosmochemical Evolution & the Origins of Life Volume II. D Reidel Publishing Company Dordrecht-Holland Boston-U.S.A. 1974.
- [73] Dickerson, R. E.: 1971, J. Mol. Biol. 57, 1.