



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

**FORMACIÓN DE VESÍCULAS PREBIÓTICAS DE ÁCIDOS
GRASOS A TRAVÉS DE LA ESTRUCTURACIÓN DISIPATIVA
FOTOQUÍMICA**

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

PRESENTA:
OSCAR RODRÍGUEZ REZA

TUTOR:
KARO MICHAELIAN PAUW
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR:
FRANCISCO SEVILLA PÉREZ
INSTITUTO DE FÍSICA
PETER OTTO HESS BECHSTEDT
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CIUDAD DE MÉXICO-FEBRERO,2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Agradezco infinitamente el apoyo incondicional de mis padres Oscar y Lore, quienes han estado conmigo en todo momento durante este arduo, pero a la vez, maravilloso camino académico. Así también, mi agradecimiento franco, a mi asesor el Dr. Karo Michaelian Pauw, por su paciencia y por todas sus enseñanzas transmitidas, así como por alentarme a continuar en los momentos turbios que se hicieron presentes durante este fascinante trabajo de investigación. Por último, agradezco a la UNAM, por todas las oportunidades brindadas, por el orgullo de haber formado parte de esta máxima casa de estudios y por el apoyo financiero que se me proporcionó a través de DGAPA UNAM, PAPIIT número de proyecto IN102316.

Resumen

En este trabajo de tesis, describimos, en base a los principios establecidos por la termodinámica de no equilibrio no lineal, la estructuración fotoquímica disipativa de los ácidos grasos conjugados bajo el potencial solar de fotones de longitud de onda larga en el UV-C y en el UV-B, que prevalecieron en la superficie de la Tierra durante el eón Arcaico. Sugerimos que estos ácidos grasos fueron formados a partir de agua saturada con CO_2 y cantidades altas de iones ferrosos (Fe^{2+}). Los ácidos grasos se pueden autoensamblar para formar vesículas que son capaces de encapsular oligonucleótidos de ADN y ARN. Estas vesículas son consideradas modelos de protocélulas, por lo que sugerimos que se pudieron asociar con otras moléculas fundamentales de la vida, tales como aminoácidos y ácidos nucleicos, a los cuales consideramos cromóforos, es decir, un grupo funcional o combinación de grupos funcionales que absorben luz UV/Vis y que también pudieron haber surgido a través de estructuración fotoquímica disipativa. En particular, se postula que los primeros lípidos que surgieron en la Tierra primitiva y que por lo tanto dieron lugar a las primeras protocélulas, fueron los ácidos linolénicos conjugados (C18: 3n-3) y los ácidos parináricos (C18: 4n-3). Las vesículas formadas a partir de estos ácidos grasos conjugados, soportan temperaturas por encima de los $\sim 85^\circ\text{C}$, valores ligeramente ácidos de pH (6.0-6.5) de la superficie del océano del Arcaico, además de ser resistentes a la floculación de sal de catión divalente, permeables a iones y pequeñas moléculas cargadas, pero impermeables a ADN y ARN cortos, y lo que es más importante, altamente disipativas en las regiones UV-B y UV-C predominantes.

Contenido

1. Introducción	1
2. Propiedades generales de los ácidos grasos	6
2.1. Composición y estructura de los ácidos grasos	6
2.1.1. Ácidos grasos conjugados	8
2.2. Autoensamblaje de ácidos grasos como modelos de protocélulas . . .	11
2.2.1. Termodinámica del efecto hidrofóbico y de la formación de micelas	12
2.2.2. Propiedades fisicoquímicas que determinan el autoensamblaje de ácidos grasos	15
2.2.3. Vesículas de ácidos grasos no conjugados como modelos de protocélulas	20
3. Termodinámica y vida	24
3.1. En busca de un fundamento termodinámico para el origen y evolución de la vida	24
3.2. Una breve introducción a la termodinámica clásica irreversible	26

3.2.1.	Termodinámica del no equilibrio: el régimen lineal	30
3.2.2.	Estados estacionarios de no equilibrio y su estabilidad en el régimen lineal	31
3.2.3.	Sistema muy alejados del equilibrio y propiedades generales de la producción de entropía	34
3.2.4.	Estructuras disipativas	36
3.3.	Proliferación fotocatalítica de pigmentos orgánicos	38
3.4.	Estructuración microscópica disipativa de purinas a partir de HCN bajo luz UV-C	42
4.	Ambientes primigenios donde se pudieron haber formado los ácidos grasos conjugados	45
4.1.	Formación de ácidos grasos en respiradores hidrotermales	45
4.2.	Componentes de la Atmósfera de la tierra primitiva como moléculas primordiales para la formación de hidrocarburos	47
4.2.1.	Neblina de materia orgánica en la atmósfera de la Tierra pri- mitiva análoga a la de Titán	50
4.2.2.	Fábrica de hidrocarburos en la interfase aire/agua	52
5.	Ruta fotoquímica disipativa que conduce a la formación de ácidos grasos conjugados en condiciones prebióticas	55
5.1.	Pasos de la ruta fotoquímica que lleva a la formación de los ácidos grasos conjugados	55
5.1.1.	Paso 1: Fotoreducción del CO ₂ en agua	59
5.1.2.	Paso 2: fotopolimerización del C ₂ H ₄	62

5.1.3.	Paso 3: Formación de los ácidos grasos saturados	66
5.1.4.	Paso 4 y 5: formación y migración de enlaces dobles de carbono que conducen a los ácidos grasos conjugados	68
5.2.	Mecanismos de desactivación del estado electrónico excitado de los ácidos grasos conjuados	70
5.2.1.	Relajación electrónica de los ácidos grasos conjugados	70
5.2.2.	Propiedades espectroscópicas del ácido parinárico	73
5.2.3.	Quenching fluorescente del triptófano de una proteína por el ácido parinárico	76
5.2.4.	Replicación Asistida por Calor y Luz Ultravioleta (UVTAR)	78
6.	Protocélulas	81
6.1.	Estabilización de vesículas de ácidos grasos conjugados a través del proceso de crosslinking	81
6.1.1.	Propiedades que presentan las vesículas de ácidos grasos con- jugados sometidas al proceso de crosslinking	82
6.1.2.	Estabilidad de las vesículas de ALC a pH ácido, al agua dura	85
6.2.	Permeabilidad y estabilidad de vesículas de ácidos grasos a altas tem- peraturas	88
6.3.	Disipación de fotones UV-C de las vesículas de ácidos grasos conjugados	89
A.	Mecanismos de desactivación de la energía del estado excitado y procesos fotofísicos bimoleculares	95
A.0.1.	Procesos no radaitivos	97
A.0.2.	Procesos radiativos	97

A.0.3. Quenching, excímeros, exiplejos y complejos donador-aceptor .	98
A.0.4. Transferencia de energía	100

Durante mi juventud estaba poseído de un deseo increíble de aprender la ciencia que se llama la física; porque encontraba admirable el saber la causa de todas las cosas, de lo que las hace nacer y las hace morir y de lo que las hace ser. Y no hubo molestia que no me haya dado para examinar primeramente si es del calor o el frío, como algunos pretenden¹, que nacen los seres animados después de haber sufrido una especie de corrupción; si es la sangre la que hace el pensamiento², o si es el aire³ o el fuego⁴ o si no es ninguna de estas cosas y solamente es el cerebro⁵ la causa de nuestros sentidos, de la vista, del oído, del olfato; si de estos sentidos resulta la memoria y de la representación nace finalmente la ciencia. Quería conocer también las causas de su corrupción; llevé mi curiosidad hasta el cielo y los abismos de la Tierra para saber qué es lo que produce todos los fenómenos, y al fin me encontré tan inhábil como más no se puede ser en estas investigaciones.

— Platón, Fedón, 96b

¹Opinión de los Jonios Anaxágoras y Arquelaos.

²Opinión de Empédocles.

³Opinión de Anaximenes.

⁴Opinión de Heráclito.

⁵Opinión antigua. (Diógenes Laercio, III, 30)

Capítulo 1

Introducción

El mayor reto al que se enfrentan las diversas teorías que intentan dar respuesta a la cuestión de como se originó la vida en la Tierra, es sin duda el de tratar de entender los mecanismos fisicoquímicos subyacentes que condujeron a la formación de complejas estructuras a un nivel microscópico molecular durante el eón Arcaico, hace aproximadamente 3800 millones de años. En la actualidad, se proponen diversos escenarios geoquímicos donde pudo surgir la vida, que van desde lagos y lagunas de agua dulce, hasta los respiradores hidrotermales del fondo del océano. Sin embargo, la gran mayoría de estos ambientes no aporta la energía libre suficiente para que se formen compuestos orgánicos necesarios para la vida, ni mucho menos para que gradualmente surjan interacciones que lleven a una autoorganización entre dichas moléculas y se desencadene algún rudimentario proceso metabólico que nos arroje un indicio de que el origen de la vida pudo ser posible en estos ambientes geoquímicos propuestos.

El desarrollo de la química prebiótica en el fondo del océano alrededor de los respiradores hidrotermales —particularmente la producción de cadenas de hidrocarburos que contribuirían a la formación de los primeros lípidos— ha sido una hipótesis muy recurrente durante los últimos 30 años. Si bien las altas presiones y temperaturas que predominan en dichos respiradores, favorecen la síntesis de hidrocarburos ligeros (C_2H_5 , C_3H_8 , etc.) [1], éstos, sin embargo, debido a la alta energía libre requerida, son incapaces de conducir a la formación de lípidos sencillos, tales como ácidos grasos con por lo menos C_{18} átomos de carbono (además de que se han encontrado en sedimentos que datan de 3200 a 3700 millones de años [2]), siendo éste el número aproximado de carbonos que deberían tener las cadenas de hidrocarburos de estos lípidos para formar vesículas que soporten las altas temperaturas que caracterizan a los ambientes hidrotermales [3]. Otro problema que presentan estos ambientes geoló-

gicos del fondo del océano en la síntesis prebiótica de compuestos orgánicos, es que biomoléculas esenciales para la vida tales como aminoácidos y ácidos nucleicos, son inestables bajo condiciones de temperaturas tan altas [4]. Considerando lo termodinámicamente no favorable en condiciones abióticas estándar que resulta la reducción del dióxido de carbono en agua para producir compuestos orgánicos sencillos (ácido fórmico (HCOOH), metano (CH₄), entre otros) y pasar a formar ácidos grasos de cadenas largas, en trabajos recientes se ha planteado la posibilidad de que los gradientes de pH y temperatura que albergan en los respiradores hidrotermales, pudieron haber proporcionado la fuerza impulsora electroquímica adicional para reducir el CO₂, sin embargo, se demostró experimentalmente que dichos gradientes no lograron aportar la suficiente energía libre para que el proceso químico de reducir el CO₂ se llevara a cabo [5, 6].

Los ácidos grasos son los lípidos más simples conocidos, y debido a esta simplicidad, se cree que pudieron ser algunos de los primeros lípidos en estar presentes en el Arcaico. Sin embargo, como se mencionó en el anterior párrafo, hasta ahora no se cuentan con evidencias plausibles para llevar a cabo la síntesis de tales ácidos en condiciones prebióticas, además de que las vesículas formadas a partir de estos lípidos, las cuales se utilizan como modelos de protocélulas, resultan ser altamente inestables a las condiciones que se cree predominaban en los mares de la Tierra primitiva, es decir, a altas cantidades de sal (de 1.5 a 2 veces más que las cantidades actuales [7]) y a un pH ligeramente ácido (~6-6.5 [7]). La inestabilidad de las vesículas de ácidos grasos ante estas condiciones, ha llevado a algunos investigadores a proponer que la vida tuvo que haber surgido en un ambiente de agua dulce [8], lo cual llevaría a restringir el problema aún más, ya que, al igual que hoy en día, un inmenso océano de agua salada cubría la superficie de la Tierra primigenia.

Una alternativa al intrigante problema de la síntesis de las moléculas orgánicas fundamentales de la vida, así como al surgimiento de la vida en la Tierra en general, es reconocer a estos fenómenos como *procesos irreversibles* que surgieron, proliferaron y evolucionaron, para obedecer el imperativo termodinámico de no equilibrio de producir entropía a través de la disipación de algún potencial termodinámico generalizado (como puede ser un gradiente de temperatura, de presión, de concentración, una diferencia de potenciales químicos, etc.), tal como lo establece la termodinámica clásica irreversible (TCI), formulada por Lars Onsager [9, 10] e Ilya Prigogine [11]. Glansdorff y Prigogine, han demostrado que cuando un potencial termodinámico generalizado lo suficientemente intenso se impone sobre un sistema, este último tiende a alejarse considerablemente del equilibrio, pudiendo *autoorganizarse* en estructuras que rompen la simetría tanto en el espacio como en el tiempo [12]. En el lenguaje de la termodinámica de no equilibrio, a esta organización material se le conoce como *estructuración disipativa*, ya que el orden en el sistema se mantiene y emerge como respuesta a la disipación del potencial termodinámico generalizado impuesto.

Basándonos en los fundamentos de la TCI, hemos propuesto la Teoría Termodinámica Disipativa del Origen y Evolución de la Vida (TTDOEV) [13, 14, 15, 16], la cual sugiere que el potencial termodinámico generalizado que dio lugar al surgimiento de la vida, es lo que hemos identificado como el intenso *gradiente de radiación* (fuente de energía libre) en el que la Tierra está inmersa, y que surge del flujo de fotones de alta energía emitidos por el Sol caliente y del espectro isotrópico y homogéneo de fotones de baja energía surgido de la fría radiación de fondo de microondas que permea el universo. Debido a la ausencia de oxígeno y por lo tanto de ozono durante prácticamente todo el eón Arcaico (4–2.5 Ga), existía una amplia ventana atmosférica a luz ultravioleta emitida por el Sol durante este periodo —específicamente fotones en el intervalo de longitudes de onda larga en el UV-C y en el UV-B— [17], por lo que sugerimos que fue a partir de la disipación del espectro de energía solar con estas longitudes de onda, lo que funcionó como la fuerza impulsora que llevó a la síntesis prebiótica de los principales bloques de construcción de la vida (aminoácidos, bases, nucleótidos, oligonucleótidos, lípidos, etc.) a partir de compuestos primordiales más simples que abundaban en la Tierra primitiva (CO_2 , H_2O , CH_4 , HCN , etc.). Con el paso del tiempo se irían formando agregados moleculares de creciente complejidad para disipar mejor la luz UV, y posteriormente, una vez que el oxígeno comenzara a ser arrojado hacia la atmósfera por los primeros pigmentos fotosintéticos, la luz visible. Decimos entonces, que los compuestos orgánicos esenciales para la vida surgieron como *estructuras microscópicas disipativas*, ya que muchas de estas moléculas absorben fuertemente el flujo de fotones UV-C (230–290 nm) provenientes del Sol (ver figura 1.1), y lo disipan rápidamente en calor hacia los alrededores del solvente circundante, en este caso agua.

Una vez establecido lo postulado por la TTDOEV de manera un tanto general, nuestra aportación específica a este trabajo de tesis, es que hemos desarrollado un esquema plausible de una ruta fotoquímica, sujeta a las condiciones que predominaban en el Arcaico, y la cual dio lugar a la síntesis de unos lípidos conocidos como ácidos grasos conjugados. Estos ácidos, están conformados por cadenas de hidrocarburos que contienen 18 átomos de carbono, con 3 y 4 enlaces dobles de carbono conjugados, conocidos como ácidos linolénicos conjugados y ácidos parináricos respectivamente. Partimos de la hipótesis, de que estos ácidos grasos, siendo moléculas orgánicas de gran trascendencia para la vida, pudieron haber sido algunos de los primeros lípidos en aparecer sobre la superficie de la Tierra primigenia, y decimos también que surgieron como estructuras microscópicas disipativas, ya que disipan eficientemente en calor, la energía libre disponible en los fotones UV-C que absorben. Los ácidos linolénicos conjugados específicamente, tienen máximos de absorción por alrededor de 270 nm, cayendo dentro del intervalo de longitudes de onda donde ocurría el mayor flujo de energía por parte del Sol en el Arcaico.

Debido a la fuerte absorción de luz UV-C de los ácidos linolénicos conjugados y

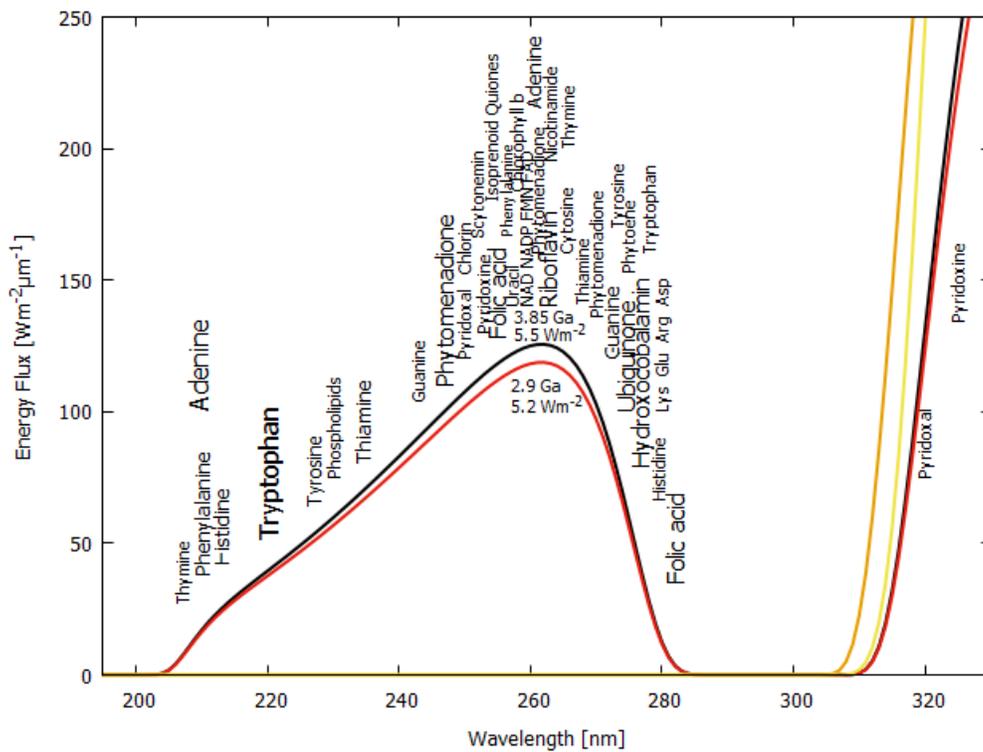


Figura 1.1: Las longitudes de onda de absorción máxima de muchas de las moléculas fundamentales de la vida (comunes a los tres dominios) coinciden con una ventana atmosférica predicha en el UV-C y UV-B en el momento del origen de la vida, hace aproximadamente 3.85 Ga y durante hasta 2.9 Ga (curvas en negro y rojo respectivamente). Por alrededor de 2.2 Ga (curva amarilla), la luz UV-C en la superficie de la Tierra se había extinguido por el oxígeno y el ozono resultantes de los organismos que llevan a cabo la fotosíntesis oxigenada. La curva en verde corresponde al espectro superficial actual. Los valores del flujo de energía corresponden al sol en el cenit. El tamaño de letra, indica aproximadamente el tamaño relativo del coeficiente de extinción molar de la respectiva molécula fundamental (pigmento UVC). Imagen adaptada con permiso de [18].

a su eficiente disipación en energía vibracional hacía las moléculas de agua que los rodean, postulamos que estos ácidos, fueron los lípidos seleccionados por la naturaleza en un sentido termodinámico, ya que en condiciones muy alejadas del equilibrio, estas moléculas dan lugar a flujos de energía de mayor intensidad y por lo tanto a un incremento en la producción de entropía. La luz UV-C en el Arcaico, resultó ser la fuerza impulsora que llevo a la formación de los ácidos grasos conjugados, a través de una ruta fotoquímica que parte de una mezcla de H_2O y CO_2 . A diferencia de los ácidos grasos no conjugados que se suelen utilizar como modelos de protocélulas, son las vesículas compuestas por los ácidos grasos conjugados utilizados dentro del formalismo propuesto en este trabajo, las que presentan una mayor estabilidad a las adversas condiciones de los mares en el Arcaico. El calor disipado por la membrana

lipídica compuesta por ácidos grasos conjugados, pudo quedar atrapado en el compartimento de las vesículas para que el proceso de desnaturalización y replicación de las dobles hélices de ADN en dichos compartimentos se mantuviera operando, una vez que la temperatura de los océanos primigenios, (cercana a la temperatura de desnaturalización $\sim 80-85^\circ\text{C}$) disminuyera [19].

El presente trabajo esta estructurado de la forma siguiente; en el capítulo 2 tratamos las propiedades fisicoquímicas generales que presentan los ácidos grasos conjugados y no conjugados, así como las restricciones ambientales (pH, sales, temperatura, etc.) con las cuales estos se enfrentan para autoensamblarse y formar específicamente vesículas que en lo sucesivo, podrían servir como modelos de protocélulas. En el capítulo 3, abordamos brevemente el paradigma teórico sobre el cual se sustenta lo postulado por la TTDOEV, esta es, la termodinámica clásica irreversible (TCI), y abarcamos también las dos subdisciplinas en las que esta última se divide, es decir, la termodinámica fuera del equilibrio en el régimen lineal y no lineal. Mostramos dentro de este capítulo de manera esquemática, como pudo haber operado la TTDOEV en el Arcaico para formar, a través de reacciones fotoquímicas autocatalíticas, a los pigmentos orgánicos que se encargarían de disipar en calor el potencial solar de fotones en el UV-C. En el capítulo 4 mostramos algunos de los ambientes más recurrentes donde se pudieron haber formado los ácidos grasos, estos son la atmósfera primitiva y los respiraderos hidrotermales del fondo del océano. El capítulo 5 es la parte medular de este trabajo, debido a que aquí presentamos lo que es nuestra principal aportación, es decir, definimos cada uno de los pasos que sigue la ruta fotoquímica, que bajo condiciones lo más aproximadas a las del Arcaico, y cuya principal fuente de energía libre es la disipación de fotones en el UV-C y en el UV-B, arroja como producto a los ácidos grasos conjugados sobre la superficie de los mares. Hablamos también sobre los mecanismos internos involucrados en los ácidos grasos conjugados, que llevan a la eficiente disipación en calor de fotones UV-C. Finalmente en el capítulo 6, tratamos a las vesículas de ácidos grasos conjugados como modelos de protocélulas, y como éstas pudieron mantenerse estables a los ambientes adversos que prevalecieron en la Tierra primitiva. Se incluye en el apéndice A, los diferentes mecanismos de desactivación electrónica a los que se ven sometidos los compuestos químicos cuando absorben fotones, específicamente, a longitudes de onda en el UV/Vis.

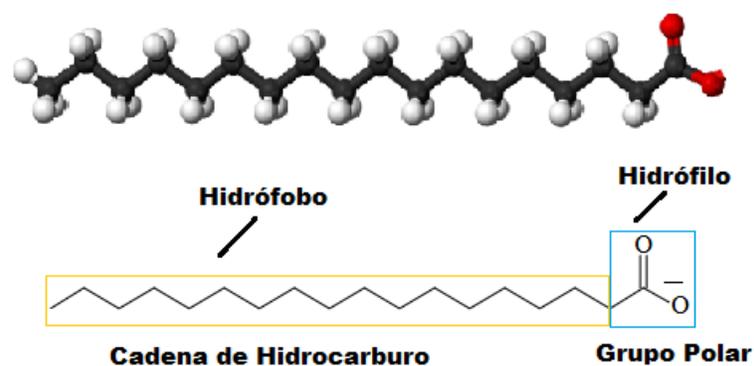
Capítulo 2

Propiedades generales de los ácidos grasos

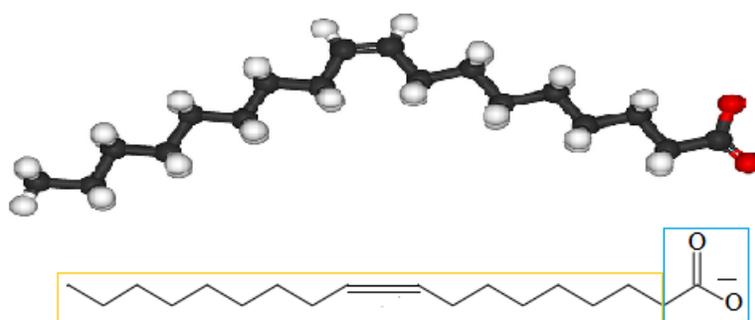
2.1. Composición y estructura de los ácidos grasos

Los ácidos grasos son los lípidos más simples. Estos pueden formar parte de lípidos mucho más complejos y son casi en su totalidad cadenas lineales de ácidos carboxílicos alifáticos, es decir, moléculas orgánicas largas constituidas por un grupo no polar representado por una cadena de hidrocarburo, y un grupo polar carboxilo hidrofílico $-\text{COOH}$ enlazado a un extremo de la cadena. La definición más general considera cadenas de cualquier longitud, sin embargo, la mayoría de los ácidos grasos naturales contienen de C_4 a C_{22} átomos de carbono, con C_{18} siendo el más común. Un ejemplo es el ácido esteárico, el cual se encuentra ampliamente distribuido en los organismos. Este ácido es mostrado en la figura 2.1 (a) en su forma ionizada, por lo que tendremos el ion estearato.

El ácido esteárico es un ejemplo de ácido graso saturado, lo cual significa que tiene una cadena de átomos de carbono unidos entre sí por enlaces simples. Muchos ácidos grasos naturales son insaturados, estos contienen uno o más enlaces dobles. Un ejemplo es el *ácido oleico* (u oleato), que se encuentra en muchas grasas animales (Fig. 2.1 (b)). En la mayoría de los ácidos grasos insaturados, la orientación sobre los enlaces dobles es *cis* en lugar de *trans*. Dicha orientación tiene un efecto importante en la estructura molecular, ya que cada doble enlace *cis* inserta una curvatura en la cadena de hidrocarburo. Se debe tener en cuenta, sin embargo, que aunque la figura 2.1 representa a las moléculas como estructuras extendidas, hay libertad de rotación



(a) El ion estearato (forma aniónica y desprotonada del ácido esteárico) es un ácido graso saturado.



(b) Ion oleato. Es un ácido graso insaturado, con un enlace doble *cis*.

Figura 2.1: Estructura de las formas ionizadas de dos ácidos grasos representativos.

sobre cada enlace individual en la cadena de hidrocarburo, debido a esto muchas conformaciones son posibles.

Existen diversas formas simples de nombrar a los ácidos grasos. Dos números separados por dos puntos dan, respectivamente, la longitud de la cadena en número de átomos de carbono y el número de enlaces dobles. El ácido oleico, por ejemplo, tiene 18 átomos de carbonos y un enlace doble, por lo tanto se escribirá como 18:1. La posición de los enlaces dobles puede representarse de diversas formas, explícitamente, definiendo la posición y la configuración; o también localizando los enlaces dobles relativos a los extremos, siendo uno de ellos, el grupo metilo ($-\text{CH}_3$) y el otro el carboxilo. La posición del doble enlace relativa al extremo en la que se encuentra el metilo (ω) es mostrado como $n-x$, donde n es el número de carbonos, o ωx , con x siendo el número de carbonos a partir del extremo metilo. La posición del primer enlace doble a partir del extremo carboxilo es designado por Δx . Representaciones alternativas para el ácido linoleico (Fig. 2.2) son; 18:2 9c12c ; 18:2 $n-6$; 18:2 $\omega 6$; 18:2 $\Delta 9,12$ o $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

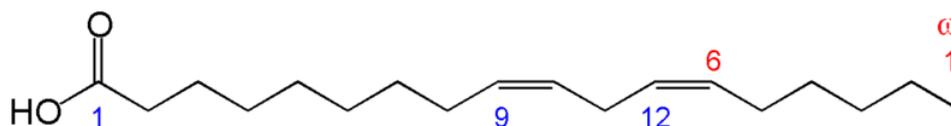


Figura 2.2: Ácido linoleico

Como se mencionó en el párrafo anterior, también es correcto representar los dobles enlaces a partir de la orientación *c* (*cis*) o *t* (*trans*) seguido por Δ y el número de carbonos. El ácido linoleico quedaría escrito como 18:2 *c* Δ 9,12.

Una propiedad importante de los ácidos grasos, es que el punto de fusión incrementa con la longitud de la cadena de hidrocarburo y decrece conforme incrementa la insaturación. Entre los ácidos saturados, ácidos con cadenas impares tienen un punto de fusión más bajo que ácidos con cadenas pares. La presencia de enlaces dobles *cis* disminuye considerablemente el punto de fusión, ya que las cadenas dobladas no empaquetan tan bien, por ejemplo el ácido esteárico (Fig. 2.1 a)) se derrite a 68°C, mientras que el ácido oleico (Fig. 2.1 b)) se derrite aproximadamente a 14°C. En cambio, ácidos *trans* tienen puntos de fusión mucho más cercanos a los saturados.

2.1.1. Ácidos grasos conjugados

Resumiremos en esta subsección 2.1.1 de manera breve y general, algunas de las características de los ácidos grasos conjugados, los cuales presentan un sistema conjugado, es decir, como lo muestra la figura 2.3, los enlaces dobles y simples covalentes de carbono en la cadena de hidrocarburo están alternados. Una manera más formal de definir a un sistema conjugado en una molécula orgánica tiene que ver con aspectos cuánticos, ya que los orbitales moleculares π de enlace están deslocalizados, lo cual trae como consecuencia que los electrones se puedan mover libremente por el sistema conjugado, y esto a su vez provoca que los ácidos grasos conjugados sean los de más baja energía y por lo tanto los más estables. Otro hecho particularmente importante, es que al igual que las bases que conforman a los ácidos nucleicos y los ácidos nucleicos mismos, los ácidos grasos conjugados cuentan con la importante propiedad conocida como *intersección cónica*¹, la cual facilita la rápida conversión de la

¹En mecánica cuántica, la aproximación de Born–Oppenheimer (BO), nos dice que la absorción de luz toma lugar en una escala muy corta de tiempo comparada con la escala de tiempo que le toma a los movimientos nucleares. Más generalmente, la aproximación de BO permite separar la función de onda completa para cualquier molécula en el producto de la parte electrónica ψ y

energía electrónica en calor [20, 21, 22]. Sobre los mecanismos internos de los ácidos grasos conjugados, que los conducen a la intersección cónica, para disipar fotones UV-C en calor, se hablará más detalladamente en las subsecciones 5.2.1 y 5.2.2.

Los ácidos grasos conjugados ocurren como dienos, trienos y tetraenos. Entre los ácidos conjugados poliénoicos más comunes, se encuentran los ácidos linoleicos conjugados (ALC) (C18:2 n-6) y los ácidos linolénicos conjugados (ALNC) (C18:3 n-3) (Fig. 2.3) [23].

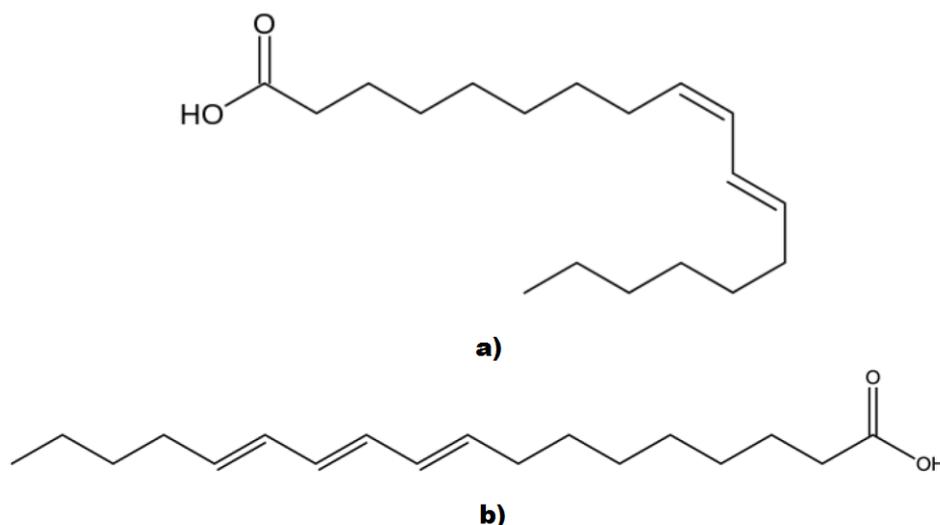


Figura 2.3: a) representa al ácido ruménico, un ácido linoleico conjugado y b) es el ácido β -eleosteárico, un ácido linolénico conjugado con enlaces dobles *trans*.

En la presencia de enlaces dobles conjugados, los niveles de energía electrónicos de un cromóforo están más cercanos. Por lo tanto, la energía requerida para producir una transición de un nivel electrónico de energía ocupado a un nivel desocupado decrece, y la longitud de onda de la luz absorbida se hace más larga. Una vez dicho esto, los ácidos grasos conjugados tendrán espectros de absorción normalmente dentro de

la parte nuclear θ , de modo que $\Psi = \psi\theta$. Por lo tanto, esta aproximación es válida, mientras el movimiento del núcleo sea lento, y tiene como consecuencia que las superficies de energía potencial (SEP), digamos, tanto del estado base como del primer estado excitado estén separadas. Una vez que el núcleo adquiere suficiente velocidad, entonces la aproximación de BO se viene abajo, es decir, el acoplamiento entre los movimientos electrónicos y nucleares se vuelve importante, y el núcleo puede ignorar la brecha que evita el cruce entre las (SEP) y por lo tanto las SEP podrían cruzarse. Este cruce entre dos SEP, conduce a lo que se conoce como *intersección cónica*, en la cual existe un punto singular donde la función de onda es degenerada permitiendo la rápida transición entre superficies. Una vez que las moléculas se instalan en la intersección cónica, si estas retornan al estado base disipando la energía vibracionalmente al solvente, o se forma un fotoproducto, depende fuertemente la geometría del cruce como lo veremos en la subsección 5.2.1 para el caso de los ácidos grasos conjugados.

las regiones UV-B y UV-C dependiendo del cromóforo que presenten. Por ejemplo, los ALC tienen su máximo de absorción alrededor de $\lambda_{\text{máx}} = 220$ nm, mientras los ALNC por $\lambda_{\text{máx}} = 260$ nm, ambos con transiciones tipo π, π^* ².

Otro ácido graso conjugado que consideramos en este trabajo y que sugerimos se encuentra dentro de los primeros en aparecer en tiempos del origen de la vida, debido a que su máximo de absorción también coincide con la ventana atmosférica del Arcaico a longitudes de onda UV-C, es el ácido parinámico (Fig. 2.4). Este ácido cuenta con cuatro enlaces dobles conjugados, por lo que su máxima absorción abarca rangos de longitudes de onda entre 310 y 340 nm, tal como lo indica su espectro de absorción mostrado en la figura 2.5. A diferencia de los ácidos grasos no conjugados, el ácido parinámico tiene una alta temperatura de fusión de 85°C , aproximadamente la temperatura de los océanos en el Arcaico. Estos ácidos grasos conjugados también cuentan con la propiedad conocida como intersección cónica, lo cual es muy favorable para la TTDOEV, ya que en la mayoría de los casos, la desactivación de la luz absorbida por un cromóforo a través de dicha intersección, permite la rápida disipación en calor del estado electrónico excitado de energía singlete foto-inducido. Sobre esto último hablaremos más a detalle en la sección 5.2.1 del capítulo 4.

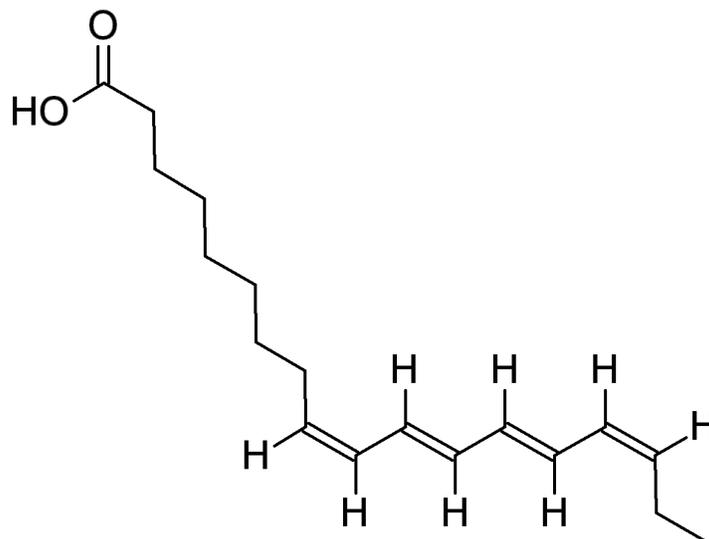


Figura 2.4: Isómero del ácido parinámico, *cis*-PnA o también conocido como ácido α -parinámico.

El ácido parinámico presenta dos isómeros geométricos, estos son el ácido parinámico *cis* y *trans* que denotaremos en lo sucesivo como *cis*-PnA y *trans*-PnA

²Este tipo de transición se refiere al paso de un electrón desde un orbital π de enlace a un orbital π^* de antienlace.

respectivamente. A estos isómeros geométricos también se les conoce como ácido α -parinámico (para el *cis*-PnA) y ácido β -parinámico (para el *trans*-PnA). La figura 2.5 muestra los espectros de absorción del *cis*-PnA y *trans*-PnA, así como el del ácido α -eleosteárico (en este ácido graso conjugado, a diferencia del ácido β -eleosteárico mostrado en la figura 2.3 b), sus tres enlaces dobles conjugados en las posiciones 9, 11 y 13, presentan configuraciones *cis*, *trans*, *trans* respectivamente). En metanol a 25°C, el *cis*-PnA (ácido α -parinámico) tiene una absorción máxima en 303 nm ($\epsilon = 80 \times 10^3$) y 318 nm ($\epsilon = 74 \times 10^3$), presentando un amplio espectro de emisión con máximo cerca de 410 nm. Para el caso del *trans*-PnA (ácido β -parinámico), igual en metanol a 25°C, tiene una absorción máxima en 299 nm ($\epsilon = 91 \times 10^3$) y 313 nm ($\epsilon = 84 \times 10^3$) y las propiedades de emisión son similares a las que presentan las especies *cis*. El ácido α -eleosteárico muestra un máximo en 271 nm ($\epsilon = 48 \times 10^3$) y una débil fluorescencia con máximo cerca de 345 nm.

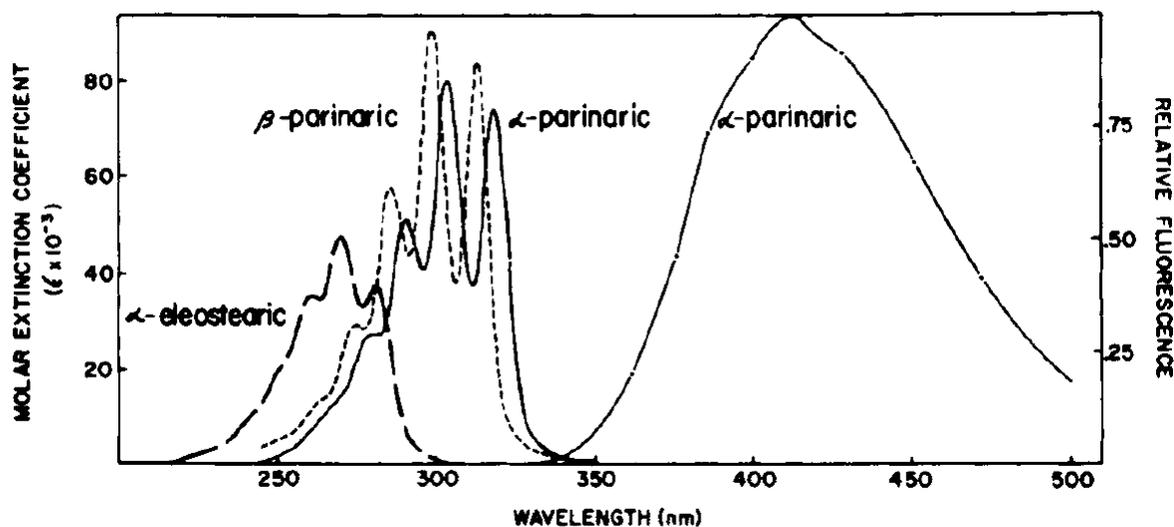


Figura 2.5: Los espectros de absorción son mostrados para el ácido α -eleosteárico (---), *cis*-PnA (ácido α -parinámico) (—) y *trans*-PnA (ácido β -parinámico) (- - -). La amplia curva continua mostrada a la derecha, representa la emisión de fluorescencia del *cis*-PnA (ácido α -parinámico). Los espectros fueron obtenidos en metanol a 25°C. Imagen adaptada de [24].

2.2. Autoensamblaje de ácidos grasos como modelos de protocélulas

Las membranas celulares modernas están compuestas básicamente por fosfolípidos en Eucariotas y Procariotas, e isoprenoides en el género de las Arqueas, así

como de complejas proteínas que funcionan como sofisticados sistemas de transporte insertados al interior de la membrana. Es probable que las membranas primitivas estuvieran compuestas por moléculas más sencillas, proponiendo a los ácidos grasos como los más fuertes candidatos. Sin embargo, es importante resaltar que los ácidos grasos utilizados normalmente para modelos de vesículas de protocélulas, no son compatibles con lo propuesto por la TTDOEV. Primeramente, los ácidos grasos que no presentan un sistema conjugado como los mostrados en la figura 2.1, no absorben en los intervalos de longitudes de onda UV que penetraban sobre la superficie de la Tierra en el Arcaico. Otro inconveniente, es la inestabilidad de las vesículas debido a la alta concentración de iones contenidos en los mares del Arcaico, así como al ambiente ligeramente ácido que éstos presentaban. De momento en esta sección 2.2, expondremos de manera general las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales las vesículas de ácidos grasos se forman, y dejaremos para capítulos posteriores las posibles soluciones a las dificultades antes mencionadas.

2.2.1. Termodinámica del efecto hidrofóbico y de la formación de micelas

En 1945, Frank y Evans sugirieron que la baja solubilidad de hidrocarburos en agua es debida a lo que ellos nombraron formación “Iceberg” (u ordenamiento) de moléculas de agua alrededor de los hidrocarburos [25]. Experimentalmente ha sido encontrado que el cambio de entropía, $\Delta_{ac}^a S$, al transferir un hidrocarburo desde un ambiente no polar en agua, es grande y negativa (donde el superíndice a representa “agua” y el subíndice ac representa “aceite”, es decir, un ambiente hidrofóbico, el cual podría ser la fase líquida del hidrocarburo mismo, el interior de una micela, o cualquier otro ambiente hidrofóbico). Esta entropía de transferencia grande y negativa, se atribuyó a la estructuración que adquieren las moléculas de agua alrededor de la parte hidrofóbica. Ya que el cambio de entalpía, $\Delta_{ac}^a H$, para el mismo proceso es despreciable a temperatura ambiente, tendremos por lo tanto, un cambio en la energía libre de Gibbs, $\Delta_{ac}^a G$, grande y positiva cuando un hidrocarburo sea introducido en agua, [26]:

$$\begin{aligned} \Delta_{ac}^a G \text{ (grande y positiva)} &= \Delta_{ac}^a H \text{ (pequeña o cero)} \\ &\quad - T\Delta_{ac}^a S \text{ (grande y negativa)} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Este cambio de energía libre grande y positiva, implica una pobre interacción de

la parte hidrofóbica del anfifilo con el agua, lo cual tiene como consecuencia la baja solubilidad de los hidrocarburos en este solvente polar.

La terminología usada por Kronberg [26] para el proceso planteado por Frank y Evans, fue la de “estructuración del agua”, la cual indica que existe una baja entropía para el estado del agua en la vecindad de la molécula hidrofóbica y decrece rápidamente con el incremento en la temperatura. La estructuración del agua alrededor de una molécula hidrofóbica está asociada con un cambio negativo en la energía libre de Gibbs. Esto implica que la estructuración del agua incrementa la solubilidad del hidrófobo ³.

Experimentalmente las cantidades $\Delta_{ac}^a H^{exp}$ (entalpía experimental de transferir un hidrófobo en agua) y $\Delta_{ac}^a H^{ea}$ (cambio de entalpía debido a la estructuración del agua, representado por el índice *ea*) difieren por un valor constante, esto indica que debe existir una energía involucrada en la formación de una cavidad en el agua cuya finalidad sea la de acomodar a la molécula de hidrocarburo, lo cual requiere romper o doblar los puentes de hidrógeno. Dicha energía está asociada con un cambio de entalpía grande y positiva. La contribución de la entropía para este proceso es despreciable, y por lo tanto la energía libre de Gibbs requerida para la formación de la cavidad es también grande y positiva, además de ser independiente de la temperatura:

$$\begin{aligned}\Delta_{ac}^a H^{exp} &= \Delta_{ac}^a H^{ea} + \Delta_{ac}^a H^{cavidad} \\ \Delta_{ac}^a G^{exp} &= \Delta_{ac}^a G^{ea} + \Delta_{ac}^a G^{cavidad} \\ \Delta_{ac}^a S^{exp} &= \Delta_{ac}^a S^{ea}\end{aligned}\tag{2.2}$$

La entalpía para la formación de la cavidad, tiene dos contribuciones, la primera contribución es únicamente dependiente del tamaño de la molécula que es transferida al agua, independientemente de si esta molécula es o no hidrofóbica (primera flecha en Fig. 2.6), y la segunda (segunda flecha en Fig. 2.6) involucra la inserción del hidrófobo en la cavidad y por lo tanto engloba a las fuerzas de dispersión entre el hidrocarburo y las moléculas de agua [26].

Moléculas anfífilas como los ácidos grasos (Fig. 2.1) disueltas en agua, pueden lograr una segregación del solvente a partir de sus porciones hidrofóbicas. Los productos agregados son conocidos como *micelas*. La formación de micelas es una

³Sustancias que son repelidas por el agua o que no se pueden mezclar con ella.

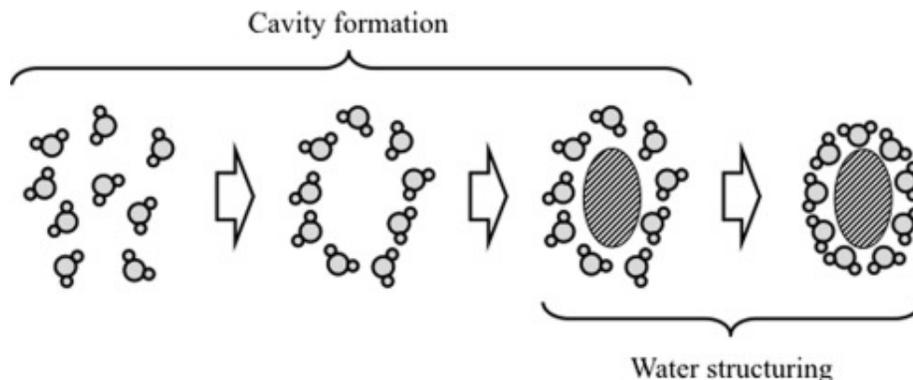


Figura 2.6: Aquí se muestran las dos contribuciones para la transferencia de un hidrocarburo en agua. La primera contribución tiene que ver con la creación de una cavidad en el agua y la inserción de la molécula de hidrocarburo dentro de la cavidad. La contribución para la estructuración del agua, es la relajación de las moléculas de agua alrededor del hidrocarburo en un estado más ordenado. Los mismos principios aplican para la parte hidrofóbica de cualquier anfifílico. Adaptada de [26].

consecuencia típica del efecto hidrofóbico. Cuando la porción hidrofóbica del anfifílico es una cadena de hidrocarburo, las micelas consistirán de un núcleo o centro de hidrocarburos, por llamarlo así, con grupos polares sobre su superficie sirviendo para mantener la solubilidad en agua.

La evolución termodinámica para la formación de micelas dependiente de la temperatura en un medio acuoso, es similar al caso de hidrocarburos disueltos en agua, la diferencia es que lo hacen con signo opuesto, es decir, la entropía de micelización es grande y positiva, acompañada con una entalpía de micelización pequeña o cero, dando como resultado una energía libre de micelización grande y negativa. Por lo tanto, la formación de micelas será un proceso espontáneo [26]. En general, el cambio en la energía libre de Gibbs de micelización puede ser aproximada como:

$$\Delta G_{micelas} = RT \ln(CMC). \quad (2.3)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, y CMC la concentración micelar crítica, que se define como la concentración de anfifílicos por encima de la cual se forman las micelas y todos los anfifílicos adicionales añadidos al sistema van a las micelas. Por debajo de esta concentración, no hay la suficientemente alta densidad de anfifílicos para espontáneamente precipitarse en una fase distinta. Un análisis más completo y detallado sobre la deducción de la ecuación 2.3, puede encontrarse en la referencia [27].

2.2.2. Propiedades fisicoquímicas que determinan el autoensamblaje de ácidos grasos

La temperatura, naturalmente, juega un rol vital en cualquier proceso fisicoquímico. En la mayoría de los casos de ella depende la espontaneidad del proceso, el cual se determina a partir del signo que resulte en la energía libre de Gibbs. El autoensamblaje de moléculas de ácidos grasos, como vimos en la subsección 2.2.1, es un proceso espontáneo. Desde luego que existen otros factores ambientales aparte de la temperatura, que contribuyen a la formación y estabilidad de las diversas estructuras de autoensamblaje que adoptan los ácidos grasos en disolución acuosa, como por ejemplo, el pK_a del ácido graso correspondiente (este a su vez decrece con un incremento en el grado de insaturación en la cadena de ácido graso, e incrementa con la longitud), el pH, así como la alta concentración de sal.

El pK_a

El valor del pK_a representa el ambiente iónico de la solución donde el 50 % de los átomos de hidrógeno son removidos del grupo carboxil debido a la existencia de iones OH^- en la solución [28]. Ya que cuando un ácido, pongamos como ejemplo el ácido acético, reacciona con un ión OH^- , el ácido neutraliza a los iones OH^- :



donde (ac) significa disolución acuosa, y la molécula de agua en fase líquida (l) . Matemáticamente, el pK_a se escribe como:

$$pK_a = -\log K_a. \quad (2.5)$$

Donde la cantidad adimensional K_a representa la constante de ionización de un ácido.

El valor del pK_a para cadenas cortas de ácidos carboxílicos, como es el caso del ácido acético (CH_3COOH) tiene un pK_a aproximado de 4.74. Cadenas con más de C_{16} átomos de carbono, el pK_a puede alcanzar valores mayores a 9 [28].

Si la longitud de las cadenas de los ácidos enlazados a través de un puente de hidrógeno $O \cdots H-O$ como lo muestra la figura 2.7, fuera digamos de C_{10} átomos de carbono, dichos ácidos estarían muy separados y este puente de hidrógeno no los uniría. En cambio, conforme la longitud de la cadena va aumentando, las interacciones de Van del Waals entre las cadenas de moléculas adyacentes incrementa, provocando un acercamiento de las moléculas unas con otras. Lo que tendremos debido a esto, es que el átomo de hidrógeno queda secuestrado por decirlo así, entre los átomos de oxígeno de los grupos carboxilos, resultando un incremento en el pK_a [28]. Por lo tanto, el estrecho empaquetamiento al que se ven sometidas las cadenas largas de ácidos grasos trae como consecuencia un alto potencial superficial sobre la bicapa mostrada en la figura 2.7, y esto es lo que ocasiona el marcado desplazamiento del pK_a de 4.6 a un pK_a aparente de 7 a 8.5 característico de un grupo carboxilo presente en una capa lipídica (Fig. 2.7).

El afecto del pH

El pH es sin duda una cantidad fundamental para el autoensamblaje de ácidos grasos, ya que las estructuras formadas dependen fuertemente de este parámetro. El grupo carboxilo que tienen los ácidos grasos y el pH presente en el medio acuoso, afinan el grado de ionización entre las formas protonada ($-COOH$) y desprotonada ($-COO^-$). Cuando el pH varía, el área efectiva del grupo carboxilo se modifica a una escala microscópica [29].

Moléculas de ácidos grasos que conforman una monocapa en la interfaz aire/agua, se empaquetan lo más cerca posible cuando el pH de la solución es cercano al pK_a del ácido graso (Fig 2.7). Cuando el pH es muy alto, la repulsión iónica entre los iones carboxilos mantiene a las moléculas separadas. Cuando el pH es cercano al pK_a , aproximadamente el 50% de los grupos de ácidos están protonados. Esto puede entenderse por medio de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad (2.6)$$

la cual nos dice que $pH \approx pK_a$, cuando la razón $[\text{base conjugada}]/[\text{ácido}] \approx 1$. Si se trata de un ácido carboxílico, el ácido sería $RCOOH$ (con R siendo un hidrógeno o una cadena carbonada), y su base conjugada resultaría $RCOO^-$.

La interacción ión-dipolo entre los grupos de ácidos ionizados y no ionizados está ausente cuando todos los grupos de ácidos están protonados (es decir, el pH es muy

bajo) [28].

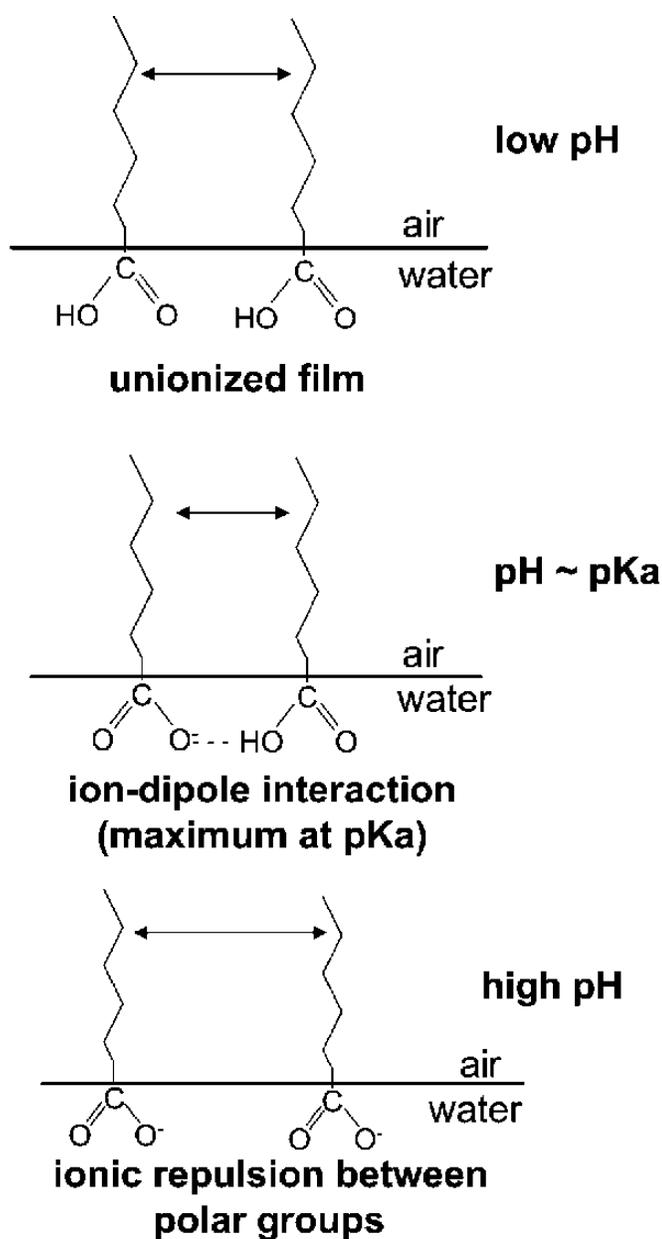


Figura 2.7: Una fuerte interacción ion-dipolo entre los grupos carboxilos cercanos al valor del $\text{p}K_a$ decrece la distancia intermolecular y área/molécula en la interfaz aire/agua. Adaptada de [28]

Por lo tanto, al afinar minuciosamente el pH, la razón entre las formas protonadas y desprotonadas pueden ser ajustada, lo cual modifica a su vez a los puentes de hidrógeno y la interacción electrostática [30]. Justo al cambiar la razón proto-

nación/ionización del ácido carboxílico, un amplio intervalo de agregados de ácidos grasos se obtienen reversiblemente a una escala mesoscópica [29].

El efecto de la sal

Como acabamos de ver arriba, el pK_a y el pH resultan ser dos cantidades fundamentales para el autoensamblaje de ácidos grasos, y de estas cantidades también dependen las distintas formas que dichos autoensamblajes puedan adoptar. En la siguiente subsección nos enfocaremos en la dependencia de estos parámetros para la formación de vesículas de ácidos grasos. Uno de los ambientes acuosos donde la vida pudo florecer, es el agua de mar, ya que evidentemente la mayor cantidad de agua de la Tierra hoy en día se encuentra en los océanos. Sin embargo, esta aparente obviedad no es inobjetable, ya que presenta serias dificultades en lo que respecta a la formación de vesículas de ácidos grasos. Los cationes divalentes disueltos en el agua de mar debido a las altas concentraciones de sal, inhiben fuertemente la formación de dichas vesículas en estos ambientes salados, alterando de forma considerable la estabilidad de la membrana debido a que los cationes divalentes (Mg^{++} y Ca^{++} y que posiblemente excedieron los 10 mM en los océanos de la Tierra primitiva) se enlazan a los grupos aniónicos de las moléculas anfifílicas. Otra forma en la que afecta la alta concentración de sal del agua de mar (cerca de 0.5 M NaCl) a la formación de vesículas, es la alta presión osmótica que ejerce sobre cualquier sistema cerrado cubierto por una membrana lipídica.

Algunos autores incluso, como solución al problema de la sal, han llegado a proponer un origen de la vida en ambientes de agua dulce asociados con masas de tierra volcánica emergidas por encima del nivel del mar hace 4 billones de años con aguas termales y fuentes hidrotermales producidas por la precipitación destilada del océano salado [8] (Fig. 2.8), y que la vida surgida en estos ambientes de agua dulce más tarde se adaptaría al agua de mar. Se ha demostrado que fácilmente se forman vesículas de ácido decanoico ($C_{10}H_{20}O_2$) en el agua de mar diluida que simula a charcos hidrotermales. Sin embargo en agua de mar, los cationes divalentes presentes hacen que el ácido decanoico se precipite como cristales y agregados de Ca^{2+}/Mg^{2+} , resultando imposible la formación de las membranas lipídicas.

La figura 2.9, muestra membranas de ácidos grasos compuestas de 50 mM de ácido decanoico a un pH de 8.3 en una dilución 20 veces la del agua de mar (25 mM NaCl, 2.7 mM $MgCl_2$ y 0.5 mM $CaCl_2$, Fig. 2.9 (A)) y en agua de mar no diluida (Fig. 2.9 (B)). Si bien hay argumentos para considerar un origen de la vida en ambientes acuosos de agua dulce, aún así, estos siguen tropezando con serios inconvenientes que resultan ineludibles, ya que tales ambientes abarcaban sólo una porción mínima

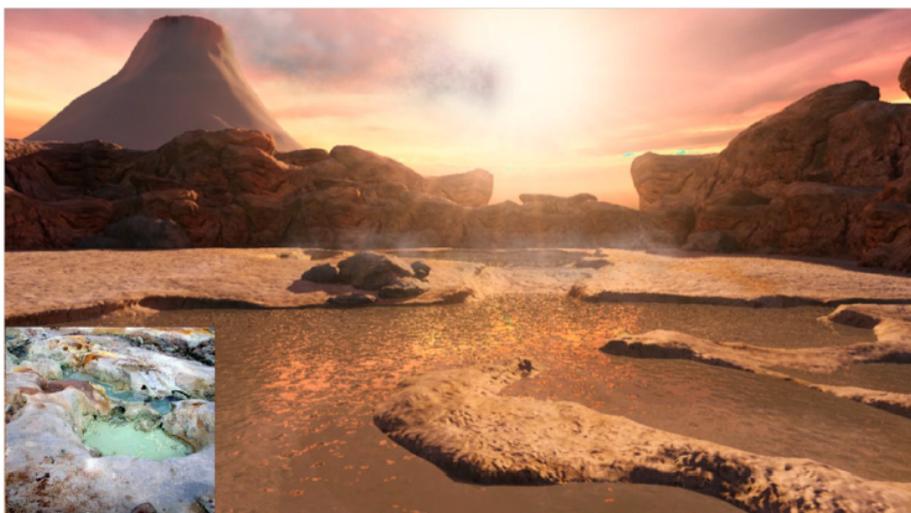


Figura 2.8: Un campo hidrotermal en el Monte Lassen al norte de California (parte inferior izquierda de la figura), un análogo para sitios volcánicos similares en la Tierra primitiva, donde se cree pudo surgir la vida como alternativa a los océanos. Imagen adaptada de [31].

del agua que bañaba a la superficie de la Tierra primitiva, ésta estaba cubierta en su totalidad, al igual que hoy en día, por un inmenso océano de agua salada.

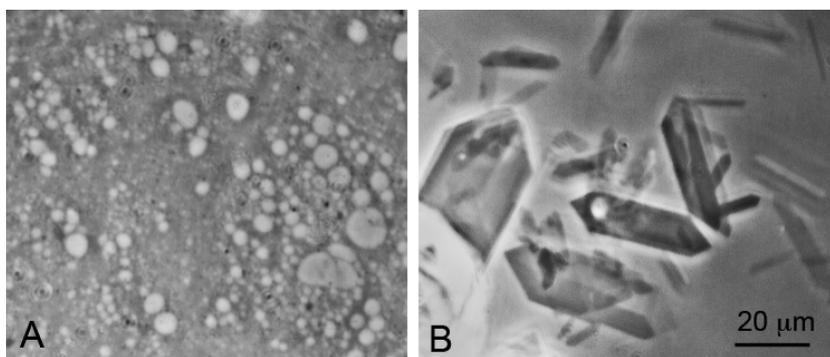


Figura 2.9: Efecto del agua de mar sobre los autoensamblajes de membranas de ácidos grasos. (A) Vesículas compuestas de ácidos decanoicos en soluciones iónicas diluidas a pH de 7.2. (B) En agua de mar, se forman cristales de calcio y magnesio en lugar de vesículas. Imagen adaptada de [8].

La TTDOEV sugiere que la química prebiótica tuvo lugar fundamentalmente sobre la superficie de los mares del Arcaico. Por lo tanto, era sobre la superficie de los océanos, y no en el fondo, donde la máxima iluminación de luz UV-C ocurría, estando en esa época centrada en 260 nm que es justamente donde el ADN y ARN absorben y disipan intensamente. Otra razón por la que se cree que la vida se originó en la superficie de los mares, es que los cationes divalentes jugaron un papel fundamental

como catalizadores para muchas reacciones biológicas. En el capítulo 4 hablaremos sobre la interesante fotoquímica que surge en una interfase aire/agua recubierta con ácidos carboxílicos, lo cual favorece la producción de nuevos compuestos orgánicos y respalda a la TTDOEV. Finalmente, como ya se mencionó en la introducción del presente trabajo, es por medio del proceso conocido como crosslinking, que el problema de la sal podría ser mitigado. Pero hablaremos un poco más sobre esto en el capítulo 6.

2.2.3. Vesículas de ácidos grasos no conjugados como modelos de protocélulas

El interés de investigar las propiedades que presentan los autoensamblajes de ácidos grasos a crecido en los últimos años. Esto se debe a la amplia gama de aplicaciones que presentan estas estructuras, y que abarcan desde la industria farmacéutica y biomedicina hasta la nanotecnología. Otra contribución importante que podrían tener estos autoensamblajes es en el campo del origen de la vida. Modelos de vesículas de protocélulas formadas por ácidos grasos, se han convertido en el prototipo más rudimentario para tratar de entender como una simple protocélula pudo evolucionar en células más complejas [32, 33, 34, 35, 36]. Algunas de las razones que llevaron a proponer a las vesículas compuestas por ácidos grasos como modelos de protocélulas, es lo fácil que resulta la síntesis de estas moléculas en condiciones prebióticas y su habilidad para autoensamblarse espontáneamente (recordemos que estos modelos son considerados desde la perspectiva del equilibrio termodinámico y naturalmente no toman en cuenta la disipación, como lo veremos en el capítulo 3).

Las vesículas de ácidos grasos siempre van a contener anfifilos tanto en su forma neutra como en su forma ionizada (ver Fig. 2.7), y su razón es crucial para la estabilidad de la vesícula. La formación de estas vesículas se restringe a un intervalo de $\text{pH} \sim 7-9$ y donde aproximadamente la mitad de los grupos carboxilos están ionizados, lo cual significa, que de acuerdo con la ecuación 2.6, la estabilidad de las vesículas se mantendrá cuando $\text{pH} \approx \text{p}K_a$. El intervalo de pH para la formación de vesículas varía dependiendo de la estructura química del ácido graso. Ácidos grasos con cadenas de hidrocarburos más largas, tienden a formar vesículas a un pH más alto, esto es debido a que las moléculas se pueden empaquetar más estrechamente en la membrana [37].

La comparación entre vesículas y micelas es importante ya que nos ayuda a clarificar los aspectos termodinámicos y cinéticos de varios estados de agregación [37]. La figura 2.10 por ejemplo, muestra una curva de valoración del sistema, ácido oleico/oleato, determinada a una concentración total de 80 mM [37].

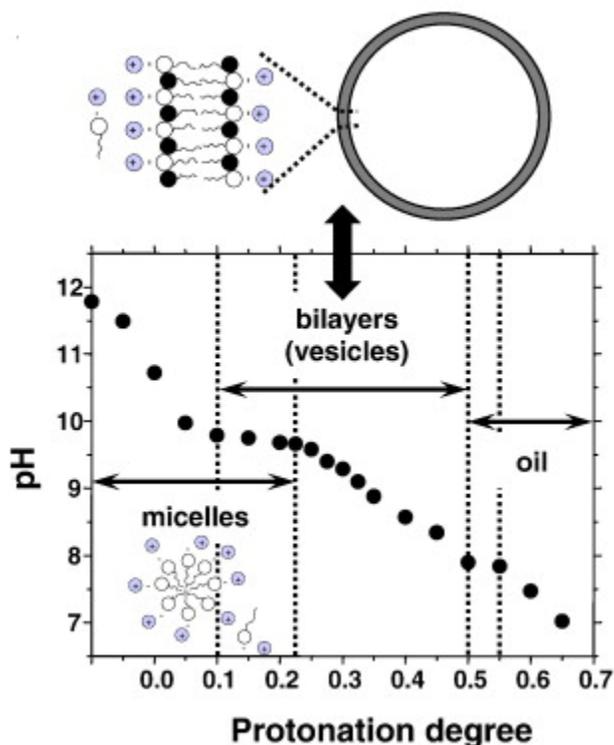


Figura 2.10: A) Curva de valoración para 80 Mm de ácido oleico/oleato de sodio. Las regiones para la formación de micelas, vesículas y gotas de aceite son indicadas. El dibujo esquemático del anfifilo con la cabeza en blanco, representa la forma ionizada del ácido oleico (oleato, Fig 2.1) y la forma neutra es representada con la cabeza en color negro. Adaptada de [37], con permiso de Current Opinion in Colloid & Interface Science. Copyright 2007 Current Opinion in Colloid & Interface Science.

Bajo condiciones más alcalinas, los ácidos grasos son completamente ionizados y agregados en pequeñas micelas de jabón, como resultado de la repulsión de las cargas de los grupos aniónicos. Bajo condiciones ácidas, los ácidos grasos se vuelven completamente protonados, y se condensan en gotas de aceite.

Como podemos observar, las condiciones que determinan la estabilidad de las vesículas de ácidos grasos son muy restringidas, es decir, se cristalizan fácilmente ante cationes divalentes como el Mg^{2+} y el Ca^{2+} , aparte de ser resistentes a un rango muy estrecho de pH, sin embargo, como veremos en el capítulo 6, si los ácidos que conforman a las vesículas se enlazan a través del proceso denominado crosslinking, estas limitaciones a los ambientes que predominaban en el origen de la vida, que no son precisamente los más adecuados para la formación de vesículas, podrían ser superadas. El caso de la temperatura resulta ser una excepción, ya que se ha demostrado

que las vesículas son extremadamente termoestables y retienen oligonucleotidos de ARN y ADN para intervalos de temperatura que van de 0 a 100°C [3]. Retornaremos a hablar un poco más sobre el comportamiento de las vesículas de ácidos grasos sometidas a elevadas temperaturas en la sección 6.2 del capítulo 6.

En este trabajo no abordaremos el problema sobre división celular en condiciones prebióticas, aunque cabe señalar que diversos investigadores se han interesado por tratar de entender las condiciones puramente ambientales que dieron lugar a este fascinante fenómeno. Uno de los más perseverantes en esta cuestión es J. W. Szostak y su equipo en la Universidad de Harvard. Szostak, al igual que nosotros, considera a los ácidos grasos como los primeros lípidos que abundaban en la tierra primitiva y fueron capaces de autoensamblarse para formar las primeras protocélulas. Lo que este investigador y su equipo de trabajo pretenden, es encontrar los mecanismos que llevaron a esta simple protocélula a dividirse a partir de lo que ellos llaman fluctuaciones ambientales.

Uno de estos mecanismos de división encontrados por Szostak [33], tiene que ver básicamente con el crecimiento de vesículas multilamelares de ácidos grasos alimentadas por micelas formadas por estos mismos ácidos. Una vez que ha crecido la vesícula, inicialmente esférica, esta sufre una transformación que da lugar a una vesícula alargada tipo hilo, un proceso impulsado por el desequilibrio transitorio entre el crecimiento del área superficial y el volumen. Por lo tanto, considerando modestas fuerzas de corte en un entorno fluido, serán suficientes para dividir a las frágiles vesículas filamentosas en múltiples vesículas hijas más pequeñas (Fig. 2.11). Finalmente, en un fluido por el que transiten suaves fuerzas de corte, el crecimiento y la división de las protocélulas podrán ser llevados a cabo como procesos acoplados.

El paradigma ante el cual Szostak como muchos otros, basan sus hipótesis y teorías sobre el origen y evolución de la vida, es el Darwiniano. Si bien el mecanismo de división celular prebiótico planteado por Szostak, puede arrojar resultados aparentemente convincentes, afirmando incluso que el extraordinario comportamiento de autoorganización derivado de las interacciones de moléculas con una estructura química tan simple, como lo son los ácidos grasos, es un fuerte paradigma de como la complejidad pudo haber emergido espontáneamente en el origen de la vida, y a partir de esto se desencadenara la evolución Darwiniana. A pesar de que el enfoque Darwiniano, para muchos irrefutable, continua siendo el marco teórico por antonomasia en el que la gran mayoría de los estudiosos sobre evolución sustentan sus hipótesis y teorías, este, sin embargo, carece de un fundamento fisicoquímico.

Es verdad, como afirma Szostak, que la vida emergió espontáneamente, pero también es verdad que siendo la vida un proceso irreversible, esta emergencia surge cuando se está disipando algún potencial termodinámico impuesto externamente. Sin

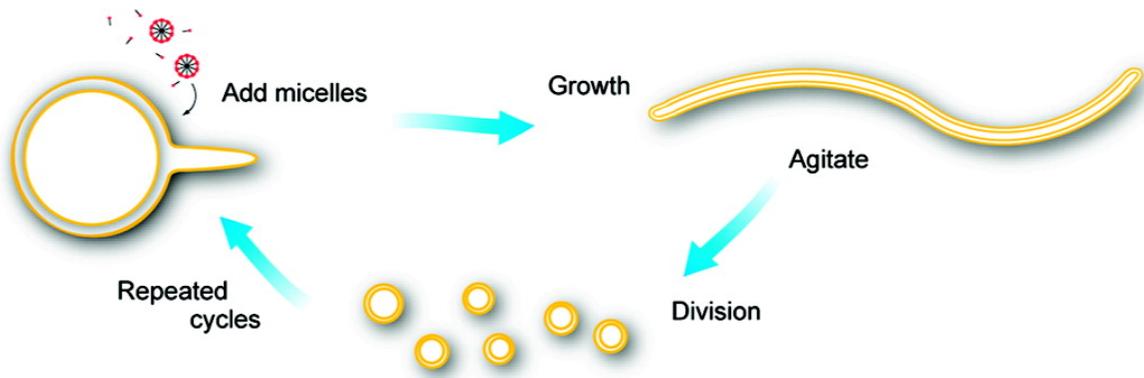


Figura 2.11: Diagrama esquemático del ciclo de división y crecimiento para una vesícula multilaminar propuesto por Szostak y sus colegas: las vesículas permanecen multilaminares antes y después de la división (mostradas como, pero no limitadas a dos capas). Adaptada de [33].

tomar en cuenta la disipación de dicho potencial para mantener al sistema alejado del equilibrio, cualquier modelo de división celular, o cualquier otro fenómeno que se estudie a nivel molecular relacionado con la aparición de la vida, estará destinado rotundamente a minimizar la energía libre de Gibbs, llegando por lo tanto a la muerte térmica, es decir, al equilibrio termodinámico.

Capítulo 3

Termodinámica y vida

3.1. En busca de un fundamento termodinámico para el origen y evolución de la vida

En 1931, el químico y físico Lars Onsager, sentaría las bases teóricas de lo que sería una nueva forma de estudiar a los sistemas termodinámicos. Estos sistemas analizados por Onsager —como por ejemplo la difusión de calor— se alejan moderadamente del equilibrio termodinámico ante la imposición de débiles gradientes externos, hecho que conduce a las llamadas *relaciones de reciprocidad de Onsager* donde fuerzas y flujos de diferentes procesos irreversibles se acoplan. Un importante teorema derivado del estudio de estos sistemas cercanos al equilibrio —como lo veremos un poco más a detalle en la siguiente sección 3.2—, es que una vez que un sistema con relaciones lineales entre flujos y fuerzas alcanza el estado estacionario, la cantidad conocida como *producción de entropía*, es mínima. Por ejemplo la ley de Fourier, establece que el flujo de calor, es proporcional al gradiente de temperatura (fuerza), la ley de Fick describe la proporcionalidad entre difusión y el gradiente de concentración química; y la ley de Ohm describe el acoplamiento entre corriente y diferencia de potencial. Todas estas leyes cumplen con las relaciones de reciprocidad de Onsager.

Para el caso de procesos irreversibles muy alejados del equilibrio como lo es la vida, y que van más allá del régimen lineal de Onsager, la termodinámica implicada es distinta, por lo que sistemas donde las relaciones de reciprocidad ya no se cumplen, decimos que se encuentran dentro de un régimen termodinámico conocido como *régimen no lineal*. La inestabilidad que presentan los sistemas dentro de este régimen,

provoca que muchos estados estacionarios pueden estar disponibles, haciendo que el sistema tienda a evolucionar (aunque no siempre), hacia estados estacionarios de no equilibrio con una mayor producción de entropía. Hablaremos más al respecto en las secciones 3.2 y 3.3.

Fue en una serie de conferencias disertadas por el físico Erwin Schrödinger en Dublín en 1943, donde planteó la siguiente paradoja que lleva su nombre: ¿de que modo los organismos perpetúan e incrementan su organización en un universo regido por los efectos desorganizadores de la segunda ley? Los sistemas vivos, señaló, parecen desafiar a la segunda ley de la termodinámica. Boltzmann —como lo veremos más adelante— ya había intentado dar explicación a la complejidad de la vida desde una perspectiva termodinámica. Los sistemas vivos evitan el equilibrio termodinámico gracias a su extraordinaria capacidad de *organizarse*, a partir de extraer entropía negativa de su ambiente. La respuesta dada por Schrödinger a como los organismos se resisten a la destrucción, era naturalmente:

comiendo, bebiendo, respirando, fotosintetizando, etcétera. Todo proceso [...] que pasa en la naturaleza, significa un aumento de entropía de aquella parte del mundo donde ocurre. Por lo tanto, un organismo vivo aumentará continuamente su entropía o, como también puede decirse, produce entropía positiva—y al hacerlo tiende a aproximarse al peligroso estado de entropía máxima que es la muerte—. Sólo puede mantenerse lejos de ella, es decir, vivo, extrayendo continuamente entropía negativa de su medio ambiente. [38]

Partiendo de los trabajos de Onsager, el químico Ilya Prigogine junto con otros por la década de los cincuentas y sesentas del pasado siglo, generalizarían la termodinámica de no equilibrio en el régimen no lineal. Prigogine también popularizaría el importante concepto de *estructuras disipativas*, del cual hablaremos en la sección 3.2. Al igual que Schrödinger, Prigogine argumentaría que las estructuras biológicas nacen en sistemas abiertos y que su organización depende fundamentalmente del intercambio de materia y energía con el medio ambiente, poniendo de manifiesto que:

lejos de escapar a las leyes físicas, o de parecer obra de unos diablillos de Maxwell en enfrentamiento constante con el segundo principio, la vida parece seguir leyes físicas [...] La introducción de estructuras disipativas, la sucesión de inestabilidades que ello implica, nos permite esperar que, en su esencialidad, la vida sea deducible de primeros principios [...] Por lo tanto, no parece descabellado considerar que el fenómeno vida es tan previsible como el estado cristalino o el estado líquido. [39]

De acuerdo con lo anterior, resulta razonable argumentar que contamos con una base fisicoquímica que se sustenta en las leyes de la termodinámica, que nos ayude a esclarecer objetivamente, cuales fueron los mecanismos que desencadenaron el surgimiento de la vida en la Tierra. El hecho de mencionarlo de esta forma —como podría

pensarse— no significa adoptar una postura simplista ni mucho menos pretenciosa sobre el tema del origen de la vida, sabemos muy bien de antemano que se trata de un campo del conocimiento sumamente complejo, ante lo cual, no hace falta escudriñar en las razones de dicha complejidad, ya que estas resultan bastante obvias. Lo que se pretende en este trabajo —al igual que en los precedentes enfocados al estudio de la aparición de la vida basados en la TTDOEV— es hacer uso de las herramientas teóricas de la termodinámica de los procesos irreversibles —establecidas por Onsager y Prigogine como sus principales artífices—, para de esta manera, por lo menos intentar colocar el surgimiento y evolución de la vida dentro del paradigma de las leyes de la física, y no tener que recurrir a la tautología de la *lucha por la existencia* propuesta por el Darwinismo o incluso a interpretaciones milagrosas que se suelen hacer, muchas veces esgrimiendo el ingenuo argumento de la tendencia a maximizar la entropía, lo cual lleva a la destrucción de estructuras.

El eminente físico austriaco Ludwig Boltzmann, en 1886 sugirió magistralmente por vez primera, que el gradiente energético impuesto por el sol sobre nuestro planeta impulsa los procesos de la vida [40]. Al igual que grandes científicos como lo fueron Boltzmann, Schrödinger, Onsager y Prigogine, debemos también reconocer los trabajos del matemático y fisicoquímico norteamericano Alfred Lotka, que siguió la visión termodinámica para aplicarla a cuestiones evolutivas, así como al lúcido biólogo teórico también norteamericano Jeffrey Wicken, sosteniendo categóricamente que, *la termodinámica satura la biología en todos los niveles. Su segunda ley, combinada con gradientes impuestos, proporciona a la vida su rumbo y razón de ser.*

3.2. Una breve introducción a la termodinámica clásica irreversible

En termodinámica clásica se sugiere que toda transformación irreversible que ocurre en la naturaleza, puede también ser alcanzada a través de un proceso reversible como lo muestra la figura 3.1. La noción de un camino reversible idealizado da una forma conveniente para calcular los cambios de entropía, pero este enfoque no proporciona la conexión real entre procesos irreversibles ocurriendo de forma espontánea y la entropía.

Comúnmente, una transformación irreversible es asociada con la *desigualdad de Clausius*:

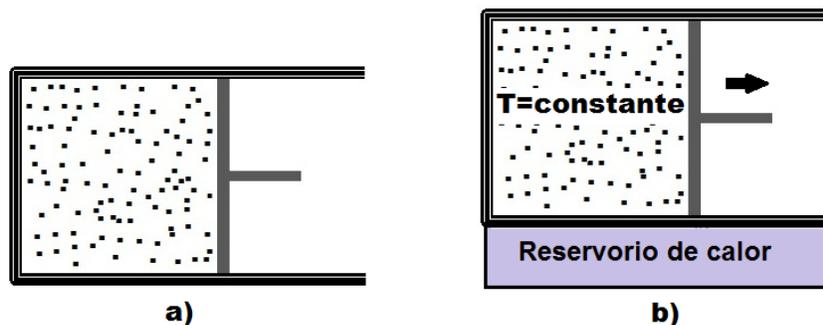


Figura 3.1: a) Un ejemplo de proceso irreversible es la expansión de un gas en el vacío. b) Lo mismo puede alcanzarse reversiblemente a través de la expansión isotérmica del gas ocurriendo muy lentamente, de modo que el calor absorbido del reservorio es igual al trabajo hecho sobre el pistón. En una expansión isotérmica reversible el cambio de entropía resulta $dS = dQ/T$.

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (3.1)$$

El hecho de que Clausius considerara a los procesos irreversibles como una parte integral de la formulación de la segunda ley, generalmente no es mencionado. Aunque cabe mencionar que Clausius, si bien lo reconoció, nunca derivó un resultado teórico asociado a los procesos irreversibles.

En esta sección se pretende dar un enfoque que incorpore la irreversibilidad dentro del formalismo de la segunda ley, dando expresiones para el cálculo de la entropía producida por procesos irreversibles. Un concepto que será la base para esta nueva forma de analizar la irreversibilidad es el de *equilibrio local*, es decir, en toda región pequeña pero macroscópica aún, cualquier cantidad termodinámica tal como la temperatura, la presión, la concentración y energía interna, están bien definidas dentro de cada volumen local ΔV y las relaciones de equilibrio local son válidas para las variables termodinámicas asignadas a cada volumen elemental. Las variables extensivas son remplazadas por sus correspondientes densidades. Por consiguiente, las variables termodinámicas pueden ser consideradas como funciones de posición y tiempo.

De acuerdo con este formalismo, podemos expresar los cambios de entropía como la suma de dos partes, es decir:

$$dS = d_eS + d_iS. \quad (3.2)$$

Donde d_eS es el cambio de entropía del sistema debido al intercambio de materia y energía con el exterior, y d_iS es el cambio de entropía debido a transformaciones no compensadas, es decir, la entropía producida por los procesos irreversibles en el interior del sistema (ver figura 3.2).

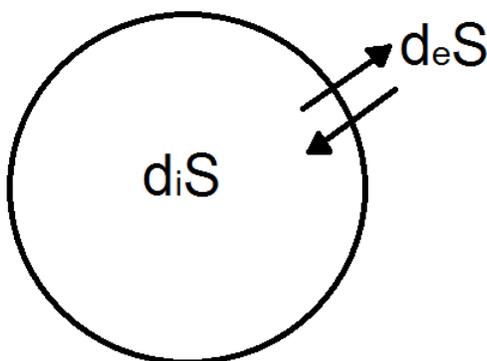


Figura 3.2: Cambio de entropía de un sistema que consiste de dos partes: d_iS debido a procesos irreversibles dentro del sistema, y d_eS debido a intercambios de materia y energía.

Para un sistema cerrado sin procesos irreversibles ocurriendo dentro, o que no intercambia materia, tendremos que $dS = dQ/T$. La cantidad d_eS puede ser positiva o negativa, pero d_iS puede ser únicamente mayor a cero mientras se mantiene el proceso irreversible o igual a cero cuando no hay procesos disipativos.

Los procesos irreversibles pueden ser descritos en términos de *fuerzas termodinámicas y flujos termodinámicos*. Los flujos termodinámicos son una consecuencia de las fuerzas termodinámicas, desapareciendo ambas en el equilibrio. En general, el cambio irreversible d_iS está asociado con un flujo dX de alguna cantidad X tal como materia o calor que ha ocurrido en un tiempo dt . Por ejemplo la fuerza $\nabla(1/T)$, dada por un gradiente de temperatura dirige el flujo de energía interna J_u ; las afinidades químicas A_j dirigen las reacciones químicas con velocidad v_j ; o la difusión cuya fuerza termodinámica está dada por $-\nabla(\mu_k/T)$ dirige una corriente de difusión J_k .

La *producción de entropía*, es la suma de todos los cambios debido a flujos irreversible dX_k , quedando definida como el producto de las fuerzas termodinámicas correspondientes F_k y los flujos $J_k = dX_k/dt$, cuya expresión general resulta:

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \quad \text{ó} \quad \frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt}. \quad (3.3)$$

La termodinámica de no equilibrio, basada en el supuesto del equilibrio local, busca establecer la expresión explícita para la producción de entropía, es decir, la relación entre flujos y fuerzas termodinámicas como lo indica la ecuación 3.3. La derivación de esta ecuación, puede ser obtenida a partir de una ecuación de balance, dada por:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \sigma. \quad (3.4)$$

Donde el incremento local de entropía en sistemas continuos puede ser definida usando la densidad de entropía $s(\vec{x}, t)$. Como fue el caso para el cambio de entropía total $ds = d_e s + d_i s$, con $d_i s \geq 0$. Definimos la producción de entropía local como:

$$\sigma(\vec{x}, t) = \frac{d_i s}{dt} \geq 0, \quad \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(\vec{x}, t) dV \quad (3.5)$$

La ecuación 3.4 puede ser derivada usando la conservación de la energía y la ecuación de balance para las concentraciones con densidad molar $n_k(\vec{x})$, siendo k la k -ésima componente. A partir de 3.4, obtenemos la expresión explícita para la producción de entropía σ , la cual, como ya se indicó, puede estar relacionada con procesos irreversibles tales como conducción de calor, difusión y reacciones químicas, al igual que también obtenemos una expresión para \vec{J}_s . Para el caso de la producción de entropía σ se llega a la ecuación,

$$\sigma = \sum F_k J_k. \quad (3.6)$$

La cual tiene la forma bilineal de fuerzas F_k y corrientes o flujos J_k . Un análisis completo y detallado para obtener las expresiones de σ y \vec{J}_s , se puede encontrar en el libro de Dilip Kondepudi e Ilya Prigogine de la referencia [41].

3.2.1. Termodinámica del no equilibrio: el régimen lineal

Como se adelantó en la sección 3.1, cuando un sistema está cercano al equilibrio, una teoría basada en relaciones lineales entre flujos y fuerzas podría ser formulada. De acuerdo con la ecuación 3.6 que define la producción de entropía por unidad de volumen, los flujos J_k son funciones de las fuerzas F_k , de modo que desaparecen cuando $F_k = 0$. Para una pequeña desviación de las fuerzas de su valor de equilibrio de cero, se espera que los flujos puedan ser descritos como funciones lineales de las fuerzas. Por consiguiente, queda establecida la siguiente relación entre flujos y fuerzas termodinámicas:

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j. \quad (3.7)$$

Las constantes L_{kj} son conocidas como *coeficientes fenomenológicos*. Un fenómeno regido por la ecuación 3.7, sería el de una fuerza tal como un gradiente de temperatura ($1/T$), el cual no causará únicamente un flujo de calor sino también puede causar otros flujos, tales como un flujo de materia o corriente eléctrica. El efecto termoeléctrico se caracteriza por un efecto cruzado, donde un gradiente térmico dirige, aparte de un flujo de calor, una corriente eléctrica y viceversa.

Relacionar la producción de entropía con las leyes fenomenológicas 3.7 (tales como la ley de Fourier para la conducción de calor, la ley de Ohm, o la ley de Fick para la difusión) es el primer paso para desarrollar una teoría que unifique a todos los efectos cruzados, ya que hasta antes de los años 1930s dicha teoría no existía. Para condiciones bajo las cuales las leyes fenomenológicas 3.7 son validas, la producción de entropía 3.6 toma la forma cuadrática

$$\sigma = \sum_{jk} L_{jk} F_j F_k > 0. \quad (3.8)$$

Donde F_k puede ser positiva o negativa. Una matriz L_{jk} que satisface 3.8 se dice que es positiva definida.

Por consiguiente, de acuerdo a la segunda ley, los coeficientes propios L_{kk} deberían ser positivos; los coeficientes cruzados $L_{ik} (i \neq k)$, pueden tener cualquiera de los dos

signos. Además los elementos L_{jk} obedecen a las conocidas relaciones de reciprocidad de Onsager

$$L_{jk} = L_{kj}. \quad (3.9)$$

La teoría de Onsager se basa en la *reversibilidad microscópica* que es válida para sistemas en equilibrio. La reversibilidad microscópica es formulada usando la teoría termodinámica general de las fluctuaciones en el equilibrio, y Onsager argumentó que la igualdad 3.9, es válida debido a esta reversibilidad, la cual, de acuerdo a Onsager, es:

...la afirmación de que transiciones entre dos (clases de) configuraciones A y B deberían tomar lugar con la misma frecuencia en las direcciones $A \rightarrow B$ y $B \rightarrow A$ en un momento dado τ [9].

La positividad de la producción de entropía y las relaciones de Onsager, conforman los fundamentos para la termodinámica del no equilibrio lineal.

3.2.2. Estados estacionarios de no equilibrio y su estabilidad en el régimen lineal

En el régimen lineal, cuyas fuerzas termodinámicas a las que el sistema está sometido son constantes, dirigen al sistema a estados estacionarios en los cuales hay una *producción de entropía constante*. Un estado estacionario también implica que todas las demás cantidades termodinámicas tales como la entropía total del sistema, no cambien con el tiempo:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0. \quad (3.10)$$

La entropía total puede ser constante únicamente cuando la entropía fluyendo fuera del sistema es igual a la entropía entrando al sistema más la entropía producida en el sistema, es decir, ya que $d_i S/dt > 0$, la entropía intercambiada con el exterior es $d_e S/dt < 0$. Es también en el régimen lineal donde la relaciones de reciprocidad

de Onsager son válidas y todos los estados estacionarios dentro de este dominio se caracterizan por el siguiente principio extremal general:

En el régimen lineal, la producción de entropía total en un sistema sujeto a flujos de energía y materia $d_i S/dt = \int \sigma dV$, alcanza un valor mínimo (respecto a las fuerzas libres) en el estado estacionario de no equilibrio.

Definimos a la producción de entropía como $P = d_i S/dt$, y tendremos que para el caso de n fuerzas independientes F_k , $k = 1, 2, \dots, n$, manteniendo a un cierto número $k = 1, 2, \dots, s$ fijas y a las restantes F_k , $k = s + 1, \dots, n$ libres, cuando el sistema alcanza el estado estacionario se cumplirá que,

$$J_{s+1} = \dots = J_n = 0. \quad (3.11)$$

Se demostrará ahora el teorema anterior. Consideremos la producción de entropía que corresponde a una transferencia de materia y energía entre dos fases a diferentes temperaturas, y donde flujos y fuerzas están acoplados, por lo que tendremos:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int (F_1 J_1 + F_2 J_2) dV. \quad (3.12)$$

Suponemos que la fuerza F_1 es mantenida a un valor fijo por alguna adecuada restricción de no equilibrio (en contacto con un reservorio, por ejemplo). Usando las ecuaciones cinéticas que relacionan la razón de cambio de las variables de estado a el flujo cercano al equilibrio, uno generalmente encuentra que en el estado estacionario $J_1 = \text{constante}$ y $J_2 = 0$; es decir, para un valor fijado F_1 , F_2 se ajusta de tal modo que J_2 sea cero. Mostramos ahora que este estado estacionario es donde la producción de entropía P es mínima.

Las leyes fenomenológicas lineales representadas por la ecuación 3.7, para el caso que estamos tratando, se escriben como:

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 \quad y \quad J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2. \quad (3.13)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.13 en las ecuaciones 3.12, y utilizando las relaciones de reciprocidad de Onsager, $L_{12} = L_{21}$, obtenemos

$$P = \int (L_{11}F_1^2 + 2L_{12}F_1F_2 + L_{22}F_2^2)dV. \quad (3.14)$$

De la ecuación 3.14 se sigue que, para una F_1 fija, P como una función de F_2 es mínimo cuando

$$\frac{\partial P}{\partial F_2} = 2 \int (L_{22}F_2 + L_{21}F_1)dV = 0. \quad (3.15)$$

Ya que esta ecuación es válida para un volumen arbitrario, la integral debe ser igual a cero. Notando que $J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2$, vemos que la producción de entropía es minimizada cuando

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 = 0. \quad (3.16)$$

Por lo tanto, $P = d_iS/dt$ es mínimo cuando el flujo J_2 que corresponde a la fuerza F_2 sin restricción alguna desaparece. Éste resultado puede ser generalizado a un número arbitrario de flujos y fuerza[41]. Por lo tanto, cuando el sistema se instale en el estado estacionario de no equilibrio (dentro del régimen lineal naturalmente) se cumplirá que la condición 3.11. Esta condición 3.11 es equivalente a la condición del principio de mínima producción de entropía,

$$\frac{\partial}{\partial F_k} \left(\frac{d_iS}{dt} \right) = \frac{\partial P}{\partial F_k} = 0 \quad k = s + 1 \dots n. \quad (3.17)$$

Es bien sabido que fluctuaciones cercanas al estado de equilibrio decrecen la entropía y que los procesos irreversibles se encargan de dirigir al sistema de vuelta al estado de equilibrio de máxima entropía [11, 41]. La aproximación al equilibrio por parte del sistema puede ser descrita no únicamente como un incremento estable de la entropía a su máximo valor, sino también como un decrecimiento estable en la producción de entropía tendiendo a cero. Algo análogo sucede para el estado estacionario dentro del régimen lineal de Onsager. Como acabamos de ver, P tiene su valor mínimo en este régimen y si una fluctuación dirige a P hacia un valor más

grande, los procesos irreversibles se encargarán de regresar a P a su valor mínimo estacionario. Prigogine analizó detalladamente la variación temporal de la producción de entropía debido a reacciones químicas en el régimen lineal. Ésta demostración no la realizaremos aquí debido a que es un tanto larga, pero el cálculo completo se encuentra en las referencias [11] y [41].

3.2.3. Sistema muy alejados del equilibrio y propiedades generales de la producción de entropía

Sistemas que están sujetos a flujos de materia y energía, pueden ser dirigidos lejos del equilibrio termodinámico, hacia el llamado *régimen no lineal*. En el régimen no lineal, los flujos termodinámicos J_α ya no son funciones lineales de las fuerzas termodinámicas F_α [41].

Mostraremos ahora algunas propiedades generales que caracterizan a la producción de entropía P . Partimos considerando la evolución temporal de cambio δP debido a pequeños cambios en las fuerzas δF_k y en los flujos δJ_k .

Decimos que P es la producción de entropía en un estado estacionario de no equilibrio. Ya que $P = \int_V \sigma dV = \int_V \sum_k F_k J_k dV$, la razón de cambio en P puede ser escrita como,

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \int_V \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) dV = \int_V \left(\sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k \right) dV + \int_V \left(\sum_k F_k \frac{dJ_k}{dt} \right) dV \\ &\equiv \frac{d_F P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Donde dF_k/dt es la variación temporal debida a cambios en F_k , y dJ_k/dt es debida a cambios en J_k . Dos propiedades generales pueden ser ahora establecidas [11, 12]:

(i) en el régimen lineal

$$\frac{d_F P}{dt} = \frac{d_J P}{dt}. \quad (3.19)$$

(ii) Para condiciones de frontera independientes del tiempo, incluso fuera del

régimen lineal,

$$\frac{d_F P}{dt} \leq 0 \quad (3.20)$$

($d_F P/dt = 0$ en el estado estado estacionario).

En contraste con la variación dG en la energía libre de Gibbs, $d_F P$ no es una diferencial exacta de alguna función de estado. Por lo tanto, el hecho de que $d_F P$ pueda únicamente decrecer, no nos dice como el estado evolucionará. La primera de las relaciones anteriores, se deduce de las relaciones lineales $J_k = \sum_i L_{ki} F_i$ y de las relaciones de reciprocidad de Onsager, $L_{ki} = L_{ik}$. Primero notamos que

$$\sum_k = dF_k J_k = \sum_{ki} dF_k L_{ki} F_i = \sum_{ki} (dF_k L_{ik}) = \sum_i dJ_i F_i \quad (3.21)$$

Usando este resultado en las definiciones de $d_F P$ y $d_J P$ en la ecuación 3.18, vemos inmediatamente que

$$\frac{d_F P}{dt} = \int_V \left(\sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k \right) dV = \int_V \left(\sum_k F_k \frac{dJ_k}{dt} \right) dV = \frac{d_J P}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt}. \quad (3.22)$$

Cuando se aplica la propiedad general 3.20 a 3.22, nos da como resultado:

$$\frac{dP}{dt} = 2 \frac{d_F P}{dt} \leq 0 \quad \text{en el régimen lineal.} \quad (3.23)$$

Este último resultado nos muestra una vez más, que en el régimen lineal, una perturbación en la producción de entropía total P de su valor estacionario, decrece monótonamente a su valor en el estado estacionario, en acuerdo con el teorema de la mínima producción de entropía. La desigualdad 3.20, derivada por Prigogine, expresa el resultado más general de la termodinámica de los procesos irreversibles, y representa un importante criterio de evolución. Se da una prueba detallada de esta relación 3.20 en el apéndice 18.1 de la referencia [41].

3.2.4. Estructuras disipativas

A diferencia del estado de equilibrio termodinámico y del estado estacionario dentro del régimen lineal de Onsager, siendo máxima la entropía para un sistema aislado en el primero y mínima la producción de entropía en el segundo, en sistemas muy alejados del equilibrio no existe un principio extremal que prediga y describa el estado estacionario al que dichos sistemas evolucionaran.

Por lo tanto, ante condiciones sujetas a ligaduras externas y mantenidas a determinados valores, sistemas muy alejados del equilibrio podrán evolucionar a uno de muchos estados posibles debido a su alta inestabilidad, y como resultado de fluctuaciones aleatorias. Es dentro de este régimen no lineal, donde surgen nuevos *estados ordenados*. Dichos estados, emergen de sistemas disipativos, debido al gradiente externo impuesto entre sus fronteras que estos disipan. A la creación y permanencia de estados ordenados de no equilibrio es a lo que se le conoce como *estructuras disipativas* [11].

La posibilidad de bifurcaciones y el papel de las fluctuaciones es muy importante en sistemas muy alejados del equilibrio. Al aumentar la distancia respecto del equilibrio, son posibles muchos tipos de comportamientos. Pequeños cambios del mundo externo modifican radicalmente el comportamiento espacio-temporal del sistema. El orden, la coherencia, parecen ser un estado intermedio entre el caos molecular, que se observa en el equilibrio, y el caos microscópico obtenido en condiciones muy alejadas del equilibrio, en las que múltiples bifurcaciones contribuyen al comportamiento espacio-temporal [39].

Un fenómeno muy recurrente por su relativa sencillez para ilustrar un ejemplo de estructura disipativa es la llamada inestabilidad de Rayleigh-Bénard. Una característica básica para la aparición de estructuras disipativas es la existencia de ciertos tipos de mecanismos de interacción no lineal que actúen entre los elementos del sistema [39]. La inestabilidad de Rayleigh-Bénard surge de la no linealidad que presentan las ecuaciones de la hidrodinámica que describen el comportamiento de un fluido, sujeto a gradientes de temperatura [39, 42]. Este fenómeno se hace notar cuando un recipiente con un líquido es calentado uniformemente por la parte inferior. Cuando el líquido está moderadamente caliente habrá conducción de calor, por lo que el sistema se ubicará en un estado estacionario determinado por el régimen lineal de Onsager. Cuando el gradiente de temperatura es intensificado, y rebasa un determinado valor crítico, comienzan a aparecer espontáneamente células de convección muy regulares como lo muestra la figura 3.3. Dicho esto, tenemos un alto nivel de organización molecular en el que la energía se transfiere desde la agitación térmica a corrientes de convección macroscópicas, así como el hecho notable de que estructuras de este tipo

emergen y se mantienen debido a los intercambios de energía con el mundo externo, en condiciones de inestabilidad [39].

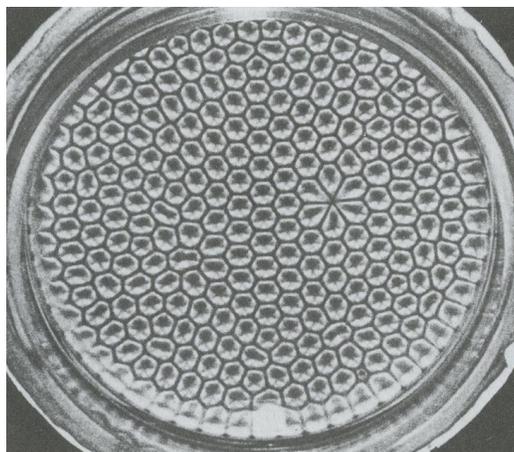


Figura 3.3: Patrón de células de convección, vistas desde arriba en un líquido caliente por abajo (convección de Bénard). Imagen de dominio público.

Lo que nos sugiere —resultando sorprendente a su vez— este inusitado fenómeno de la formación de los hexágonos de Rayleigh-Bénard (Fig. 3.3), es que los sistemas complejos como estructuras disipativas, puedan emerger a partir de algo tan aparentemente simple y trivial como lo es, en este caso, un gradiente de temperatura. Debido a que la emergencia de orden es una predicción derivada dentro del paradigma teórico de la termodinámica del no equilibrio para sistemas que van más allá del régimen lineal de Onsager, el cumplimiento de la segunda ley de la termodinámica resulta por lo tanto —y contrario a lo que aún muchos creen— incontrovertible ante la aparición de estructuras ordenadas para sistemas muy alejados del equilibrio. Mencionado esto, podemos retornar a nuestra crítica hecha al final de la sección 2.2.3 del capítulo 1 respecto al enfoque Darwiniano utilizado por muchos investigadores (biólogos en su mayoría), para tratar de comprender el origen y evolución de la vida. Es preciso reiterar una vez más, que el fenómeno que da lugar a la aparición de los hexágonos de Bénard puede estudiarse desde el formalismo de la termodinámica del no equilibrio no lineal, ya que la fuerza impulsora, por decirlo así, que causa la formación de dichos hexágonos, es simplemente la disipación de un gradiente de temperatura y no alguna fuerza metafísica subyacente. La aparición de las primeras protocélulas que poblaron la Tierra primitiva, al igual que de las moléculas complejas que las conforman —ácidos nucleicos y lípidos particularmente— no pueden ser explicadas por *selección natural*, ya que esta, puesto que siempre requiere de variantes, no tiene donde buscarlas cuando se trata de la complejidad de un sólo ser. Naturalmente, las células de Bénard, resultan ser mucho más simples que una protocélula, sin embargo, a pesar de la gran diferencia en cuanto a complejidad que presentan ambos sistemas, estos siguen un principio físico que les es común, y tiene que ver con que ambas estructuras ordenadas emergen espontáneamente, como respuesta pa-

ra disipar un gradiente de energía, y gracias a la eficiente disipación del gradiente impuesto, decimos que tanto las células de Rayleigh-Bénard como las protocélulas formadas por ácidos grasos conjugados, son seleccionadas termodinámicamente. Por último decimos, que ante la reticencia de muchos de sus detractores, la termodinámica –siendo el principal fundamento que subyace a la selección natural–, se impone categóricamente a la visión Darwinista.

3.3. Proliferación fotocatalítica de pigmentos orgánicos

Una vez establecidos en la sección 3.2 los fundamentos teóricos que gobiernan a la termodinámica de los procesos irreversibles, en esta sección 3.3 mostramos de forma esquemática, la disipación de un espectro de cuerpo negro de alta temperatura (la de la superficie del sol $\sim 5760K$) debido a los procesos irreversibles que se llevan a cabo en la Tierra, en un espectro de cuerpo negro de baja temperatura (emitido por la superficie de la tierra $\sim 297K$), tal como lo muestra la figura 3.4 [43, 15]. La respuesta a disipar ésta luz UV-C en el Arcaico, trajo como consecuencia la formación de los primeros pigmentos orgánicos. Una vez que el sistema se mantiene en algún estado estacionario de no equilibrio, la concentración de pigmentos será muchos ordenes de magnitud mayor a lo que se esperaría en condiciones cercanas al equilibrio. Esto último, se debe en parte al carácter catalítico de los pigmentos, ya que, siendo moléculas que de forma eficiente disipan en calor los fotones UV-C que llevaron a su formación, las constantes de velocidad de las reacciones fotoquímicas –al igual que sucede para las reacciones térmicas– incrementan precisamente debido al calor local disipado, lo cual contribuye a la formación del pigmento mismo. Debido a esto, no sólo consideramos reacciones fotoquímicas, sino *reacciones fotoquímicas autocatalíticas*, que son las que incrementan la concentración C de pigmentos orgánicos en el estado estacionario, desencadenando por lo tanto, su proliferación.

Partimos identificando a los espectros de emisión de cuerpo negro involucrados en el proceso irreversible de disipar fotones de alta energía en fotones de baja energía. Naturalmente, uno de estos espectros $I(T_S)$, es el flujo de fotones UV-C provenientes del sol, con una temperatura de $T_S = 5760K$. La energía $I(T_S)$, que absorben las moléculas primordiales como el CO_2 , HCN , H_2O , CH_4 , H_2S etcétera, puede ser utilizada para la formación de nuevos pigmentos por medio de reacciones fotoquímicas o puede ser disipada en calor, teniendo un espectro intermedio de emisión $I(T_I)$ (sugiriendo que se trata de un cuerpo negro) con una temperatura intermedia de $T_I = 1000K$. Esta temperatura T_I corresponde aproximadamente a la temperatura vibracional de una molécula de más o menos 50 átomos después de absorber un fo-

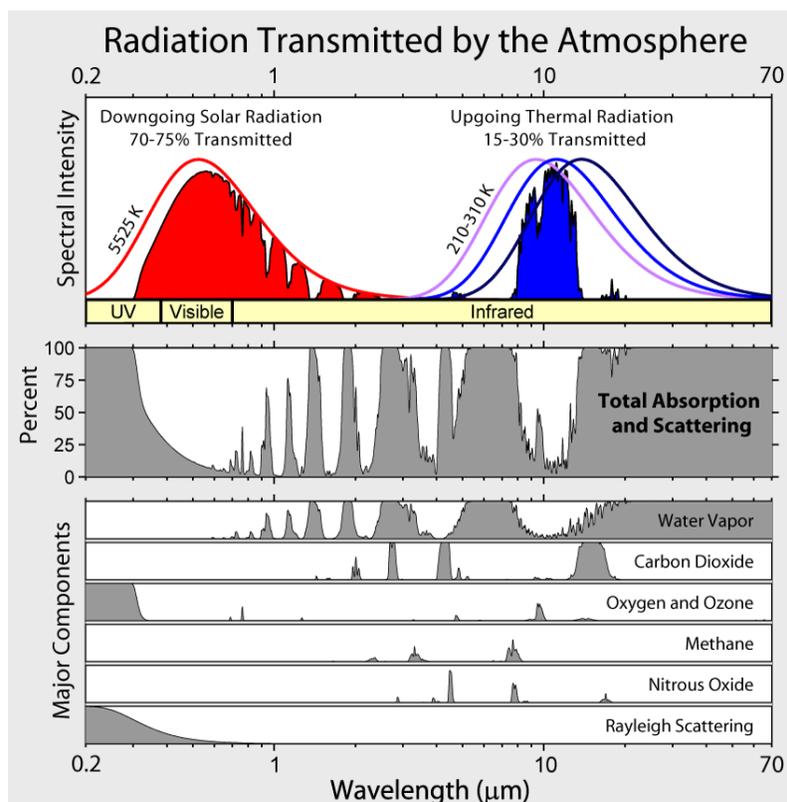
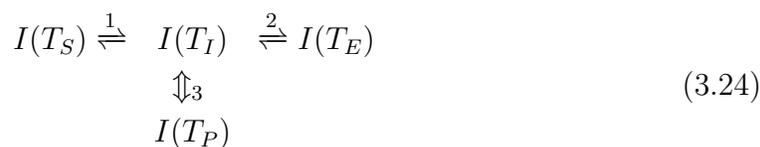


Figura 3.4: La figura muestra al espectro solar entrante (en rojo) y al espectro emitido por la Tierra saliente (en azul) después de la disipación de fotones por la vida y otros procesos abióticos irreversibles que ocurren en la biosfera. También se muestra la absorción total y dispersión en la atmósfera de las diferentes longitudes de onda, así como la descomposición en la contribución debido a la absorción y dispersión atribuidas a cada uno de los diferentes gases atmosféricos.

tón UV-C. La energía del espectro $I(T_I)$ es absorbida directamente por las moléculas del solvente (H_2O en este caso) para posteriormente ser convertida al espectro de emisión terrestre $I(T_E)$ con temperatura de $T_E = 287K$. Otro espectro de emisión de cuerpo negro $I(T_P)$ a temperatura T_P que debemos considerar para este proceso de disipación, es el de los recién formados pigmentos orgánicos que surgen a partir de reacciones fotoquímicas que se dan entre la interacción de fotones UV-C y moléculas que son llevadas a estados excitados vibracionales a la temperatura intermedia T_I . Este espectro $I(T_P)$ depende de la energía libre requerida para la formación de los pigmentos, que a su vez será proporcional a la concentración C de los mismos. Las reacciones fotoquímicas que se dan en este último proceso, se desencadenan cuando parte de la energía libre del estado excitado vibracional se encargue de romper y construir enlaces covalentes para dar lugar a la formación de nuevos pigmentos.

Como se mencionó en párrafos anteriores, los pigmentos formados durante la

reacción fotoquímica $I(T_I) \rightarrow I(T_P)$, actúan como catalizadores con el propósito de disipar mejor el proceso global $I(T_S) \rightarrow I(T_E)$, al mismo tiempo que para seguir promoviendo más reacciones fotoquímicas a través del calor local disipado (ya que las reacciones fotoquímicas también dependen de la temperatura) y de esta forma la probabilidad de que surjan nuevos pigmentos incrementa, haciendo de este proceso, un proceso disipativo autocatalítico. Un diagrama esquemático que muestra el proceso fotoquímico autocatalítico antes descrito es el siguiente [43, 15]:



Debido a que el sistema se encuentra alejado del equilibrio, las constantes de velocidad inversas para las conversiones de espectros, podemos considerarlas como cero. Lo mismo aplica para las reacciones fotoquímicas que conducen a los pigmentos. La figura 3.5 muestra a los elementos que participan en la disipación del potencial solar de fotones UV-C.

El químico inglés James Lovelock, dice que *Gaia*, la hipótesis que propone acerca de que los organismos vivos regulan el clima y la química de la atmósfera según sus propios intereses, es la totalidad del sistema —organismos y medio ambiente juntos— y que es este gran sistema planetario el que habría evolucionado hasta autorregularse, no sólo la biosfera. Para poner a prueba esta idea, Lovelock creó un modelo computarizado que mostraba plantas de color claro y otras de color oscuro compitiendo por el crecimiento en un planeta en el que cada vez había más luz solar. Sólo se trataba de una simulación, pero el programa mostró cómo ese mundo imaginario regulaba su temperatura hasta llegar a un punto muy próximo al óptimo para el crecimiento de las margaritas a partir de una mayor emisión de calor de su estrella [44]. A éste modelo Lovelock lo llamó *el mundo de las margaritas*. El modelo de Lovelock, establece una especie de simbiosis, por decirlo así, entre los organismos y su medio, algo que podría estar más vinculado con el Darwinismo, ya que en este caso son las margaritas las que regulan la temperatura del planeta para su supervivencia.

En nuestra propuesta, la temperatura promedio a la que se encuentra la Tierra, no es precisamente para que los organismos sobrevivan o la vida florezca, sino más bien es consecuencia de la disipación de fotones UV-C en el Arcaico, y visibles hoy en día, por parte de los procesos irreversibles que tienen lugar en la biosfera terrestre. La temperatura promedio a la cual se encuentra la Tierra (~ 297 K), tiene asociado un espectro de cuerpo negro aproximado con máximo centrado en longitudes de onda

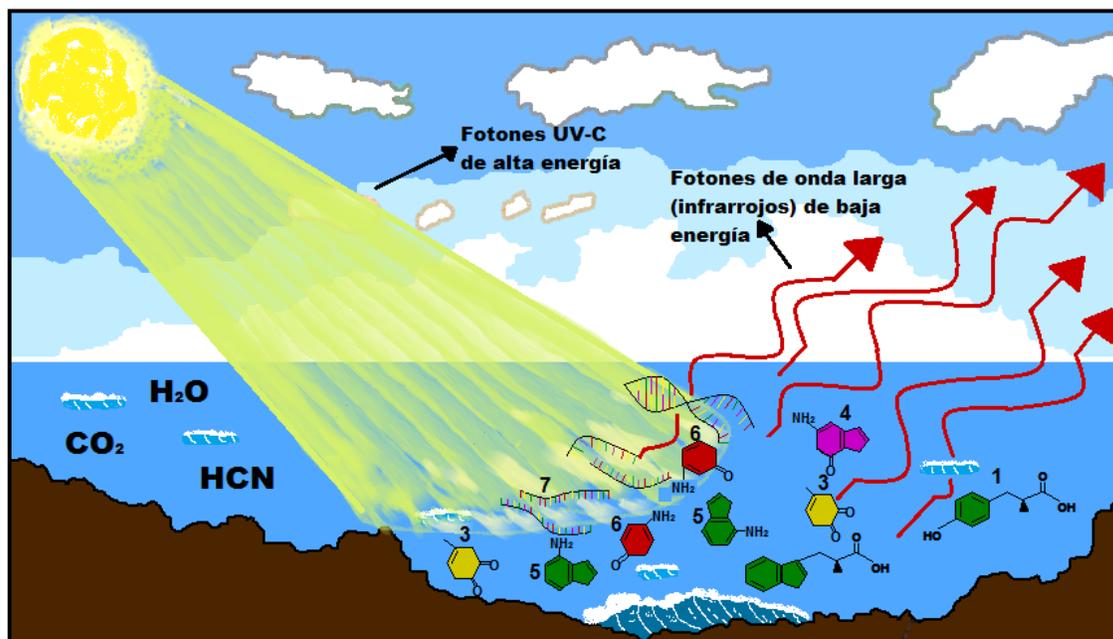


Figura 3.5: La figura muestra a los elementos que emiten una distribución de energía que va como un espectro de cuerpo negro. Los fotones UV-C provenientes del sol representan la distribución de energía $I(T_S)$. Las moléculas primordiales H₂O, CO₂ y HCN que dan lugar a la formación de los pigmentos a través de reacciones fotoquímicas les asignamos el espectro $I(T_I)$. Los pigmentos mostrados, que absorben y disipan fuertemente en el UV-C, son los aminoácidos, 1 tritófano y 2 tirosina, y las nucleobases, 3 timina, 4 guanina, 5 adenina y citosina 6, así como cadenas de ácidos nucleicos 7. Éstas moléculas orgánicas emiten el espectro $I(T_P)$, finalizando el proceso disipativo con la emisión de fotones infrarrojos $I(T_E)$ por parte de la superficie terrestre.

que abarcan el infrarrojo (como lo vemos en la figura 3.4), lo cual nos indica que la baja temperatura de la Tierra respecto a la alta temperatura del Sol, se debe a la eficacia de disipar fotones solares de alta energía, en fotones infrarrojos distribuidos de más baja energía. Por lo tanto, es debido a ésta eficiente disipación, lo que provoca que la temperatura promedio de la Tierra disminuya, de modo que la producción de entropía global, que para este caso la definimos como la diferencia entre el flujo de entropía saliente menos el flujo de entropía entrante, incrementa (ver el apéndice A de la referencia [15], donde se realiza un cálculo detallado que deriva una expresión cuantitativa para la producción de entropía debida al flujo de fotones).

La luz solar que llega a la superficie de la Tierra es absorbida tanto por material biótico como abiótico y es disipada rápidamente en calor, particularmente si esto ocurre a partir de material orgánico en el agua. Este paso contribuye a la mayor cantidad de producción de entropía en el sistema Tierra, aproximadamente el 63% del total. La mayor parte de la producción de entropía restante se debe a la absorción

y disipación de fotones por parte de los gases de la atmósfera [45]. Es preciso tener en cuenta, que si no hubiera agua en la región de absorción de fotones, entonces la superficie de la Tierra irradiaría energía al espacio a longitudes de onda más cortas, implicando menor disipación o producción de entropía. La disponibilidad de agua en la región también conduce al ciclo del agua, donde el calor absorbido, particularmente en la superficie, convierte el agua líquida en vapor de agua (el calor latente de la vaporización). La expansión del vapor de agua hacia el mayor volumen de la atmósfera, y su difusión dentro de ésta, también producen entropía [45].

3.4. Estructuración microscópica disipativa de purinas a partir de HCN bajo luz UV-C

De acuerdo con el modelo presentado en la sección anterior 3.3, respecto a la formación y proliferación de pigmentos orgánicos a partir de la disipación de fotones solares sustentado por el marco teórico de la termodinámica fuera del equilibrio no lineal, se han encontrado pruebas fehacientes de rutas fotoquímicas autocatalíticas que conducen a la formación de dichos pigmentos, en particular de la purina adenina. La primera ruta encontrada que condujo a esta base, no fue precisamente a través de reacciones fotoquímicas sino térmicas a temperaturas entre 100 y 160°C utilizando H₂NCOH (folmaldehído, un producto común del HCN y H₂O) y distintos minerales prebióticamente disponibles que actuaron como catalizadores [46],[47]. Sin embargo, se estima que por el origen de la vida (3.85 Ga), la temperatura de la superficie de la tierra era de ~ 80°C, imposibilitando la formación de la adenina por medio de una reacción térmica, por lo que una ruta fotoquímica (Fig. 3.6) a bajas temperaturas y también utilizando HCN como la encontrada por Ferris y Orgel en 1966 [48], resulta más plausible.

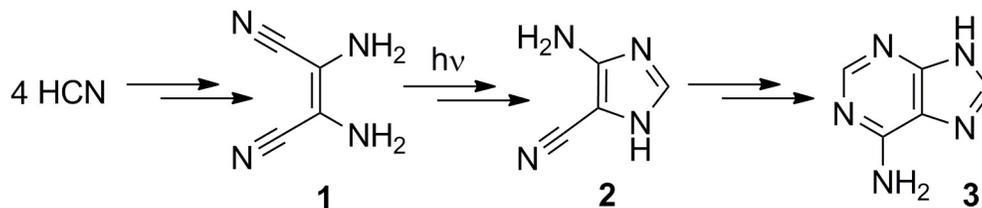


Figura 3.6: Conversión de HCN al tetrámero *cis*-2,3-diaminomaleonitrilo (*cis*-DAMN)(1), el cual puede ser convertido fotoquímicamente en un imidazol intermedio, 4-amino-1H-imidazol-5-carbonitrilo (AICN)(2), siendo un intermediario clave para la síntesis de nucleobases (purinas) y nucleotidos. Finalmente la adenina (3) resulta como un posible producto. Adaptada de [49]

La reacción fotoquímica, de acuerdo con la figura 3.6, parte de 4HCN, y es a través de un proceso exotérmico termoquímico que conduce al tetrámero *cis*-DAMN(1), donde barreras de energía libre relativamente altas podrían ser superadas con ayuda del calor local por parte del solvente, y de esta manera acelerar el proceso. La ruta fotoquímica que conduce de (1) a (2) ha sido determinada recientemente [49]. Un resultado relevante arrojado por las simulaciones respecto al proceso que conduce de (1) a (2) [49], es que gran parte de los 4 eV de energía aportados por el fotón para la fotoexcitación, son disipados rápidamente en el ambiente después de alcanzar el estado base. La energía del fotón es disipada vibracionalmente al agua en 0.2 ps después de la conversión interna al estado base. La formación fotoquímica del AICN(2) a partir del DAMN(1), tiene un rendimiento cuántico de únicamente 0.0034, lo cual significa que el DAMN(1) es excitado 300 veces (en promedio) antes de que la ciclización (Fig. 3.6 (2)) tome lugar. A partir de estos datos se estimó que, cualquier reacción que se lleve a cabo en el estado base caliente, tendrá que superar una barrera máxima de energía libre de aproximadamente 30 Kcal mol⁻¹. Barreras más altas que ésta, tendrían que ser superadas por la absorción de un fotón.

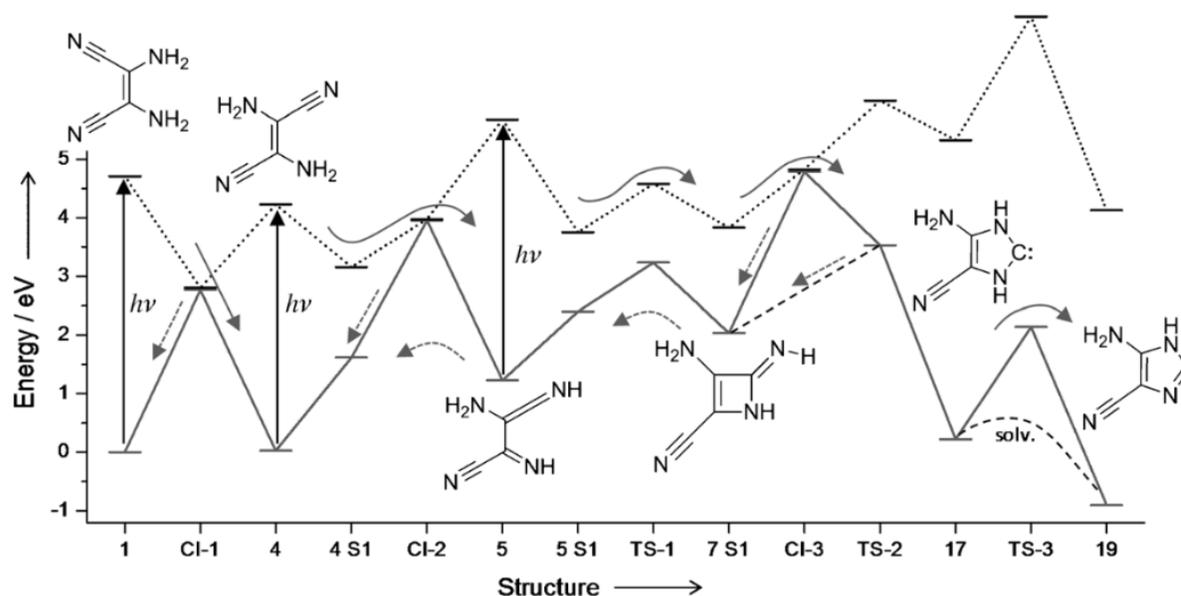


Figura 3.7: Mecanismo de reacción para la fotoreacción *cis*-DAMN(1) → (AICN)(19). Los estados base son representados por líneas sólidas, los estados excitados por líneas punteadas, las flechas sólidas corresponden a las reacciones que van hacia adelante y las punteadas las que proceden hacia atrás. Las flechas verticales indican la energía del fotón requerida (> 4 eV, UV-C) para que la reacción proceda. En el eje horizontal, los números, 1, 4, 5, 17 y 19, representan las posibles moléculas intermedias formadas en el mecanismo de reacción DAMN(1) → (AICN)(19). CI significa que la molécula se instala en una intersección cónica, S1 es el estado singlete del primer estado electrónico excitado y TS representa el estado base caliente. Adaptada de [49]

La reacción a partir del *cis*-DAMN(**1**) requiere de la fotoexcitación de algunos compuestos intermediarios, antes de convertirse en AICN(**2**) (Fig. 3.7) [49]. La fotoisomerización del *cis*-DAMN(**1**) al *trans*-DAMN(**4**) ocurre sin una barrera de energía a través de la conversión interna en una intersección cónica torcida. Partiendo del estado base del *trans*-DAMN(**4**), barreras de más de 52 Kcal mol⁻¹ son requeridas para llegar a las moléculas intermediarias (Fig 3.7), superando por mucho el umbral cinético de 30 Kcal mol⁻¹. Esto último implica necesariamente la fotoexcitación del isómero *trans* para que la reacción proceda [49].

El proceso final que conduce de AICN (Fig. 3.6 (**2**)) a la adenina (Fig. 3.6 (**3**)) es muy exotérmico con barreras de energía libre aún menores que el límite de 30 Kcal mol⁻¹. Este último paso que conduce a la adenina junto con el primero, es decir, la formación de *cis*-DAMN(**1**) a partir de 4HCN, podrían ser acelerados debido al calor local que resulta de la disipación de los fotones UV-C por parte de la adenina misma (una vez formada) y durante la reacción fotoquímica que toma lugar para la formación del AICN, ya que gran parte de la energía del fotón UV-C absorbida por la molécula *cis*-DAMN(**1**), es disipada en calor en un tiempo extremadamente rápido, es por esto que el compuesto *cis* debe ser fotoexcitado cientos de veces antes de llegar al AICN(**2**). De acuerdo con esto, podemos decir entonces, que estamos tratando con un proceso autocatalítico y que por lo tanto la adenina sintetizada a partir de HCN y luz UV-C en un medio acuoso, es un ejemplo de estructura microscópica disipativa, como también lo son los ácidos grasos conjugados —que estudiaremos en el capítulo 4 y que proponemos como los primeros lípidos— ya que ambos pigmentos surgen espontáneamente para disipar el mismo potencial solar de fotones que los produjo.

Capítulo 4

Ambientes primigenios donde se pudieron haber formado los ácidos grasos conjugados

4.1. Formación de ácidos grasos en respiradores hidrotermales

Sin duda el descubrimiento de los respiradores hidrotermales submarinos a finales de los años 1970s, representaron un cambio en las hipótesis planteadas respecto a las fuentes de carbono orgánico reducido para la vida. Estos respiradores revelaron una química intrigante, previamente desconocida sobre la superficie de la Tierra (Fig. 4.1). Un vasto e inusual ecosistema florece en estos respiradores cuya fuente de energía que lo alimenta proviene del vulcanismo de las dorsales medioceánicas [50],[51]. La idea de que la vida pudo haber surgido en los respiradores hidrotermales se debe —aparte de albergar un ecosistemas plagado de organismos termofílicos— a que estas fuentes son reminiscencias de la Tierra primitiva, cuyas chimeneas de sulfuro de 360°C , con gases reactivos, elementos disueltos, gradientes químicos y térmicos operan sobre escalas espaciales de centímetros a metros. Esto condujo a los científicos a contemplar a los respiradores hidrotermales como un ambiente reductor y químicamente reactivo ideal para el surgimiento de la vida.

La ruta más ampliamente seguida para la formación de ácidos grasos en ambientes geoquímicos es a través de la síntesis de Fischer-Tropsch. Este mecanismo de reacción fue explorado por Franz Fischer y Hans Tropsch en lo años 1920s, como

una forma de sintetizar cadenas lineales de hidrocarburos saturados a partir de la mezcla de CO y H₂O en fase gaseosa en un proceso catalizado sobre una superficie. La síntesis de Fischer-Tropsch resulta efectiva en fase gaseosa, pero también ocurre a altas temperaturas y presiones en un medio acuoso que se asemeja a los ambientes hidrotermales de las profundidades del océano. Se han reportado trabajos donde a partir de soluciones de ácido fórmico (HCOOH) y ácido oxálico (HOOC-COOH) y a temperaturas óptimas de 150-250°C, se pueden formar ácidos grasos con C₂₂ átomos de carbono [52, 53]. En estos trabajos se llevaron a cabo experimentos que emulaban a los ambientes hidrotermales para la formación de ácidos grasos, sin embargo, más tarde fue demostrado que la formación de estos ácidos no ocurría realmente en la fase acuosa como se pretendía, sino en las burbujas de vapor ricas en H₂ formadas sobre las superficies de los reactores [54].

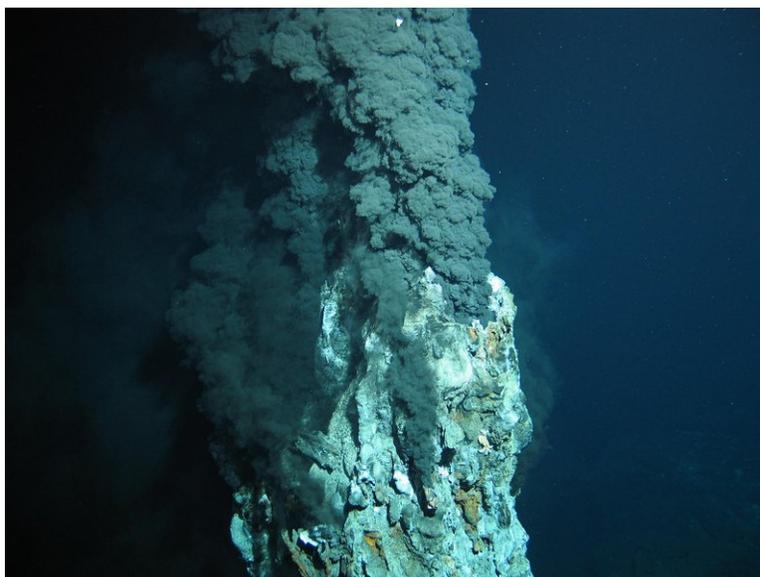


Figura 4.1: Fuentes hidrotermales en el fondo del océano donde muchos creen que surgió la vida, debido a los gradientes químicos, térmicos, de pH, aparte de la gran cantidad de minerales disueltos que ahí existen. Sin embargo, estas fuentes no tienen nada que decir sobre la notable propiedad que presentan las moléculas fundamentales de la vida, es decir la de absorber y disipar luz UV-C (ver texto).

Se realizaron posteriormente experimentos donde las reacciones sólo se efectuaron en agua, dando como productos CH₄ y algunos otros hidrocarburos ligeros de hasta C₅ átomos de carbono, incluso en la presencia de metales catalizadores [55, 56, 57, 58]. Horita y Berndt [1], mostraron por medio de experimentos la conversión casi completa de CO₂ a CH₄ en un tiempo de 350 hrs a 300°C en presencia de una aleación natural de Fe y Ni (awarita). Estas aleaciones son formadas en el subsuelo submarino a través de la alteración hidrotermal de rocas ultramáficas [59, 60]. En el trabajo de Horita y Berndt [1], la actividad catalítica de la aleación de Fe y Ni

es exclusiva, digámoslo así, para la síntesis del CH_4 , ya que no fueron observados ni etano (C_2H_6) ni propano (C_3H_8) sobre los niveles de detección del análisis. Entonces, de acuerdo a estos resultados, la concentración de hidrocarburos ligeros en fuentes hidrotermales submarinas son (C_2H_5 , C_3H_8 , etc.) mucho más pequeñas que las de CH_4 (la proporción molar $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_3\text{H}_8\dots$) que varía de ~ 100 a >8000 .

De acuerdo a lo que indican las evidencias antes mostradas, podemos decir que los respiradores hidrotermales no resultan del todo eficientes como fuentes de energía para la síntesis de largas cadenas de hidrocarburos y por tanto de ácidos grasos, lo cual también significa que resultaría imposible que las primeras protocélulas prosperaran en tales ambientes, ya que éstas —como lo estamos sugiriendo en este trabajo— estaban formadas por ácidos grasos con C_{18} átomos de carbono, y cadenas de hidrocarburos con este número de carbonos, forman vesículas más estables a altas temperaturas y son más permeables.

Otro de los argumentos a favor de la hipótesis de que la vida surgió en los respiradores hidrotermales del fondo del océano, es que la vida primitiva en estos ambientes estaba protegida del constante bombardeo de asteroides y de la intensa radiación UV. Sin embargo, basándonos en el paradigma de la TTDOEV [13, 14, 15, 16] (ver capítulo 3), todo parece indicar, que el fenómeno que llamamos vida tuvo (y tiene actualmente) como su más importante finalidad, disipar el espectro solar de fotones. Por lo tanto, en los ambientes hidrotermales hay muy poca energía libre para ser disipada, de hecho la razón de energía libre llegando a la superficie terrestre en la forma de fotones solares a la energía disponible en las fuentes hidrotermales, hoy en día es de $10^6:1$, donde se infiere que este número no debió de ser muy distinto durante el Arcaico [15]. Ésto último, podría ser una evidencia importante a favor de que la vida surgió sobre la superficie de los mares y no en las fuentes hidrotermales.

4.2. Componentes de la Atmósfera de la tierra primitiva como moléculas primordiales para la formación de hidrocarburos

Stanley Miller, en sus famosos experimentos realizados por los años 1950s, lograría sintetizar un alto porcentaje de aminoácidos a partir del desequilibrio químico de una atmósfera altamente reducida, compuesta principalmente, de metano (CH_4), amoníaco (NH_3) y agua (H_2O). Miller obtendría los mismos resultados respecto a la formación de aminoácidos para distintas atmósferas reductoras, no siendo así, para atmósferas oxidantes o atmósferas neutras de nitrógeno (N_2) o dióxido de carbono

(CO₂). El modelo de las atmósferas reductoras de Miller resulta bastante plausible en apariencia, ya que aparte de la formación de material orgánico requerido para la vida, Sagan y Mullen proponían como solución a la paradoja del joven sol débil ¹, la presencia de una alta concentración de gases de efecto invernadero como amonio (NH₄⁺) y CH₄ [61]. Sin embargo, tanto las atmósferas reductoras de Miller como la propuesta de Sagan y Mullen a la solución de la paradoja no están exentas de problemas, los tres más relevantes son; la escasa presencia de gases nobles en la atmósfera actual ², la inestabilidad fotoquímica del NH₄⁺ incluso en una atmósfera libre de oxígeno, así como la presencia de una variedad de óxidos de hierro y carbonatos datados en 3800 millones de años, atestiguando la ausencia de una atmósfera suficientemente reductora para la generación de material orgánico indispensable para la vida.

Las pruebas que desacreditan a las atmósferas reductoras de Miller resultan evidentes e ineludibles. Son los argumentos geológicos los que sustentan la presencia de una atmósfera neutra y no reductora antes del surgimiento de la vida. Por lo tanto, se propone una atmósfera neutra formada a partir de la desgasificación de la tierra sólida y compuesta de H₂O, CO₂ y N₂, con pequeñas cantidades de CO y H₂ y sólo trazas de O₂, y prácticamente nulas cantidades de CH₄ y NH₃ [62]. Walker et al. en 1981 [63], sugirieron que el CO₂ pudo haber sido el gas de invernadero que evitó el congelamiento de la Tierra primitiva. El CO₂ es constantemente introducido desde el interior de la Tierra hacia la atmósfera, cuyas fuentes resultan ser los volcanes y las fumarolas hidrotermales del fondo del océano. Walker et al. [63], también demostraron un mecanismo que pudo haber regulado la temperatura de la superficie terrestre a partir del ciclo del carbono mostrado en la figura 4.2. Un resultado derivado de este ciclo, es que si la temperatura incrementara por alguna razón, el proceso de erosión (Fig. 4.2) se aceleraría removiendo el CO₂ presente, lo cual causaría una disminución al calentamiento por efecto invernadero, bajando naturalmente la temperatura y finalmente alcanzando un punto de equilibrio entre la concentración de CO₂, la temperatura, y la tasa de remoción del CO₂ por erosión.

Una vez descartados los modelos de las atmósferas reductoras de Miller, y sabiendo que en una atmósfera puramente neutra —demostrado por el mismo Miller— no es posible la formación de aminoácidos ni de ninguna otra molécula de interés

¹Carl Sagan y su colega George Mullen, debido a las evidencias geológicas que apuntan a una presencia más o menos continua de agua líquida desde hace 4200 millones de años, se preguntaron como la tierra no se convirtió en una bola de nieve si la radiación a la que estaba sometida no era lo suficientemente intensa, ya que el sol no era tan luminoso como ahora. A esto se le conoce como *la paradoja del joven sol débil*. [61]

²El neón, el séptimo elemento más abundante del universo, habría estado presente en grandes cantidades en la nebulosa que dio lugar al sistema solar, y no se tendría que haber visto afectada por la transición a una atmósfera neutra u oxidante. Debido a que este neón primordial no se encuentra en la atmósfera actual, se piensa que la atmósfera reductora pudo ser barrida por el viento solar antes de la acreación de la tierra.

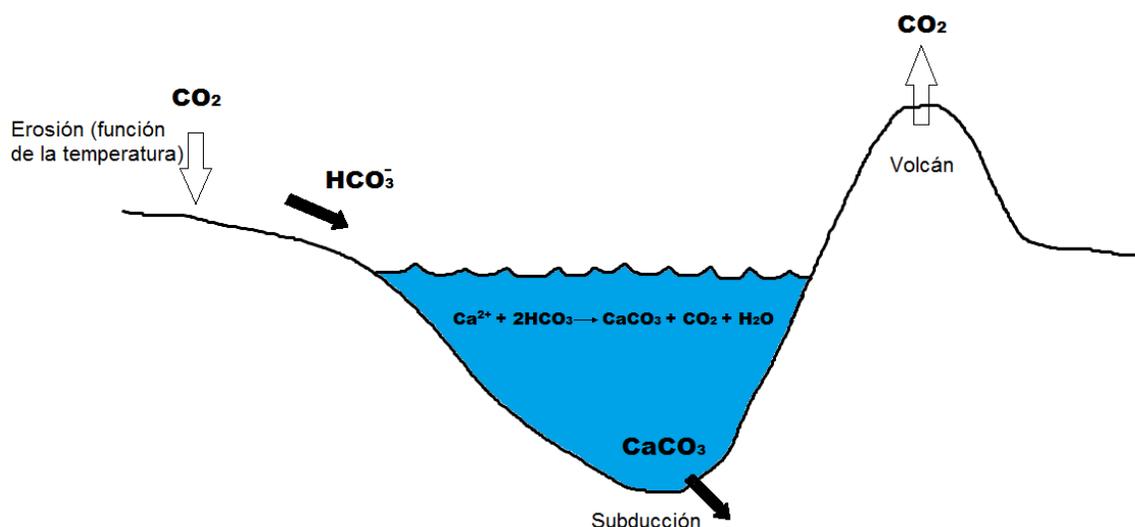


Figura 4.2: En resumen, el ciclo del carbono que se piensa regulaba la temperatura de la tierra primitiva, se inicia con el proceso de convección, donde el manto se mueve y se mezcla debido a la liberación de calor que emana desde el interior de la Tierra ($\sim 5000^\circ\text{C}$ en la zona media), formandose regiones de efusión volcánica en los océanos, que dividen la corteza terrestre en placas móviles que cabalgan sobre el manto subyacente. Este primer proceso hace que se forme nuevo suelo oceánico, y el suelo viejo va depositándose de regreso al interior del manto en un proceso denominado subducción. A partir de estos procesos, el CO_2 es liberado a la atmósfera, más no se acumula allí para siempre, es retirado por el proceso de erosión química, el cual a su vez se acelera a altas temperaturas.

biológico, surge la pregunta, ¿existe alguna otra alternativa de modelo atmosférico primitivo, que a partir de mecanismos fotoquímicos, de lugar a la formación de algunas moléculas de importancia para la vida? Ante la imposibilidad de la producción de material orgánico en atmósferas neutras, muchos investigadores en la actualidad –como vimos brevemente en la sección anterior 4.1– sugieren que la vida surgió en el fondo caliente y reductor del océano Arcaico. Como veremos a continuación, se ha planteado la posibilidad de que la atmósfera de la Tierra primigenia pudo haber sido similar a la atmósfera actual de Titán, en la cual se forman hidrocarburos e incluso cadenas de ácidos carboxílicos que se acumulan en aerosoles para posteriormente precipitarse hacia la superficie de los mares, enriqueciendo de esta manera la cantidad de material orgánico requerido para el surgimiento de la vida, lo cual responde afirmativamente a la pregunta planteada.

4.2.1. Neblina de materia orgánica en la atmósfera de la Tierra primitiva análoga a la de Titán

Desde que la misión Cassini-Huygens hizo contacto con la gigante luna de Saturno Titán por Diciembre de 2004, toda una gama de interesantes datos han sido revelados. A partir de esta misión, se conoce más acerca de la química de la atmósfera de Titán, así como de su topografía y del descubrimiento de los ríos y lagos de metano que bañan la superficie de este distante e intrigante satélite natural. Una de las características más notables de esta luna, es la densa capa de neblina de materia orgánica acumulada en aerosoles que la rodea, formada a partir de las reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo en su atmósfera compuesta básicamente de CH_4 y N_2 .

Se ha establecido a modo de hipótesis, que una capa de neblina similar pudo también haber rodeado a la tierra primitiva. En 2006, Trainer et al. [64] —con el fin de explorar la posibilidad de una capa de neblina terrestre y sus posibles consecuencias— sometieron a experimentos de laboratorio la fotólisis de CH_4/CO_2 , simulando la atmósfera de la tierra primitiva, y a partir de los resultados obtenidos determinar que tan similar era esta hipotética atmósfera primitiva terrestre con la capa de neblina orgánica actual de Titán (Fig. 4.3).

Los resultados obtenidos por Trainer et al. [64] de acuerdo a lo observado en los espectros de masa de aerosoles —para el caso de la fotoquímica en la atmósfera de Titán CH_4/N_2 —, fueron largas y estables cadenas de hidrocarburos, así como anillos de benceno y tolueno que pueden servir para la formación de largas cadenas aromáticas. Para estudiar el caso de la producción fotoquímica de neblina en la tierra primitiva se utilizaron mezclas de CH_4 y CO_2 donde se formaron los aerosoles. Lo que Trainer et al. [64] encontraron a partir de esto, fue que a razones de $\text{C/O}=0.6$ y concentraciones de 0,1 % de CH_4 y 0,5 % de CO_2 , los principales picos que se identificaron en el espectro correspondían a fragmentos orgánicos oxigenados de CH_2O^+ y COO^+ . Estos fragmentos resultan interesantes, ya que pueden surgir de moléculas más largas conteniendo grupos COO y CO , tales como ácidos carboxílicos, aldehídos y éteres. La fotodisociación del CO_2 conduce a la liberación de radicales O , los cuales reaccionan con hidrocarburos para formar grupos funcionales oxigenados [64]. En cuanto a la formación de los aerosoles, cuando $\text{C/O}=1$, un átomo de oxígeno es liberado a partir de la fotólisis de CO_2 y se combina con dos H provenientes de la fotólisis del CH_4 para de esta manera formar H_2O . Esto conduciría a la polimerización de grupos $-\text{CH}_2-$ lo cual daría lugar a un máximo respecto al tamaño de los aerosoles formados. Cuando la razón C/O es disminuida, naturalmente hay más oxígeno disponible suministrado por el CO_2 , lo cual causa que el crecimiento de largas moléculas de hidrocarburos se detenga, y por lo tanto que la formación de aerosoles

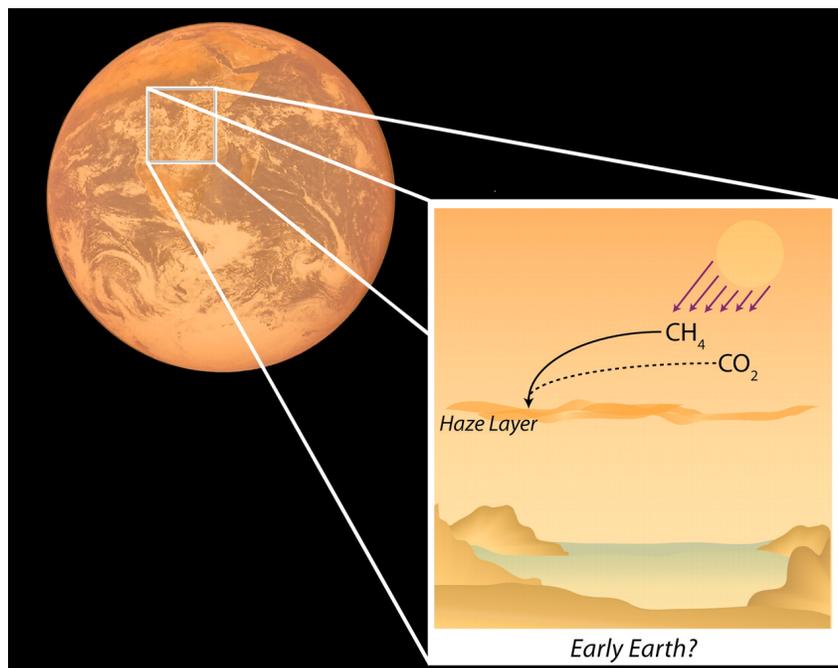


Figura 4.3: Una Tierra primitiva con neblina análoga a la que rodea a la gigante luna de Saturno Titán. Para el caso de la atmósfera de la Tierra primitiva los componentes que la forman son CH_4 y CO_2 . Adaptada de [64].

finalice [64].

Muy recientemente Hong et al. [65], mejoraron las técnicas experimentales llevadas a cabo por Trainer et al. [64] para el análisis de la formación y mecanismos de crecimiento de aerosoles orgánicos tanto en la atmósfera de la Tierra primitiva como en la de Titán, (Ver fig. 4.5). Estos autores reportaron que a partir de una mezcla de CH_4 – CO_2 irradiada con luz solar en el lejano ultravioleta (FUV)³ (longitud de onda de 120–200 nm) las reacciones fotoquímicas y heterogéneas de radicales contenedores de carbono conducirían a la producción de sólidos orgánicos. Esta radiación (FUV) para el caso de Titán, resulta ser la principal fuente de energía en su atmósfera media (de 500 a 800 Km de altitud) causante de la fotodisociación del CH_4 . El artículo publicado por Hong et al. [65], es bastante completo respecto al análisis de los mecanismos de crecimiento de las películas orgánicas sólidas, y los resultados que encontraron son ligeramente distintos a los reportados por Trainer et al. [64] justamente debido a las mejoras realizadas en las técnicas experimentales. Nosotros aquí sólo mostramos las proporciones molares de los hidrocarburos ligeros encontrados por Hong et al. [65] –entre ellos el C_2H_4 – como función de la razón CH_4/CO_2 formados en fase gaseosa (Fig. 4.4). Naturalmente algunos de los gases de esta mezcla, debido a que se ven sometidos a la intensa radiación FUV, inter-

³Far Ultraviolet, en inglés.

accionaran para formar cadenas más largas de hidrocarburos, que conducirán a la producción y crecimiento de películas orgánicas sobre la superficie de los aerosoles atmosféricos como lo muestra la figura 4.5.

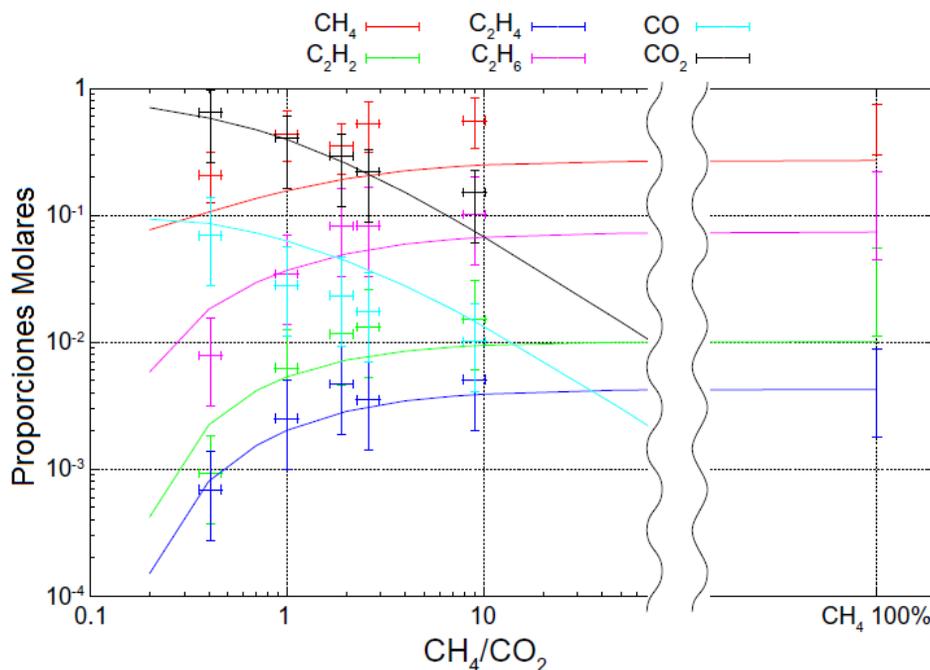


Figura 4.4: Proporciones molares de las mayores especies formadas en fase gaseosa. El C₂H₄ aparece una vez más como uno de los hidrocarburos sencillos que se produce en atmósferas compuestas de CH₄ y CO₂, el cual podría formar cadenas de hidrocarburos más largas a través de su fotopolimerización. Imagen adaptada de [65], con permiso de Elsevier.

4.2.2. Fábrica de hidrocarburos en la interfase aire/agua

En años recientes se ha tratado de entender la interesante fotoquímica de la atmósfera ocurriendo en la interfaz aire⁴/agua [67]. La microcapa de la superficie del mar, definida como la más alta que va de 1 μm a 1 mm, está compuesta principalmente de especies orgánicas biogénicas, como lípidos, proteínas, hidrocarburos o polisacáridos, por lo que se espera que muchos procesos fotoquímicos ocurran en esa región, ya que está expuesta directamente a la luz solar [68, 69]. Se especula que algunos procesos fotoquímicos podrían ser mejorados en la interfaz aire/agua [67, 68], ya que hasta ahora se ha investigado poco sobre dichos procesos [70, 71, 72, 66], específicamente sobre la fotoproducción de compuestos volátiles orgánicos insaturados

⁴Cuando hablamos de aire en este caso, decimos que se trata de aire con mínimas cantidades de oxígeno, tal como era en el Arcaico, en su mayoría era nitrógeno N₂ [66]

[71, 72, 66]. Sin embargo, a partir de estos pocos trabajos se deduce que –de acuerdo al paradigma establecido por la TTDOEV–, esta interacción entre luz solar, la atmósfera y la microcapa de los océanos, resultó de gran relevancia para la bioquímica prebiótica que conduciría al surgimiento de la vida, como lo hemos postulado, sobre la superficie de los mares de la Tierra primitiva.

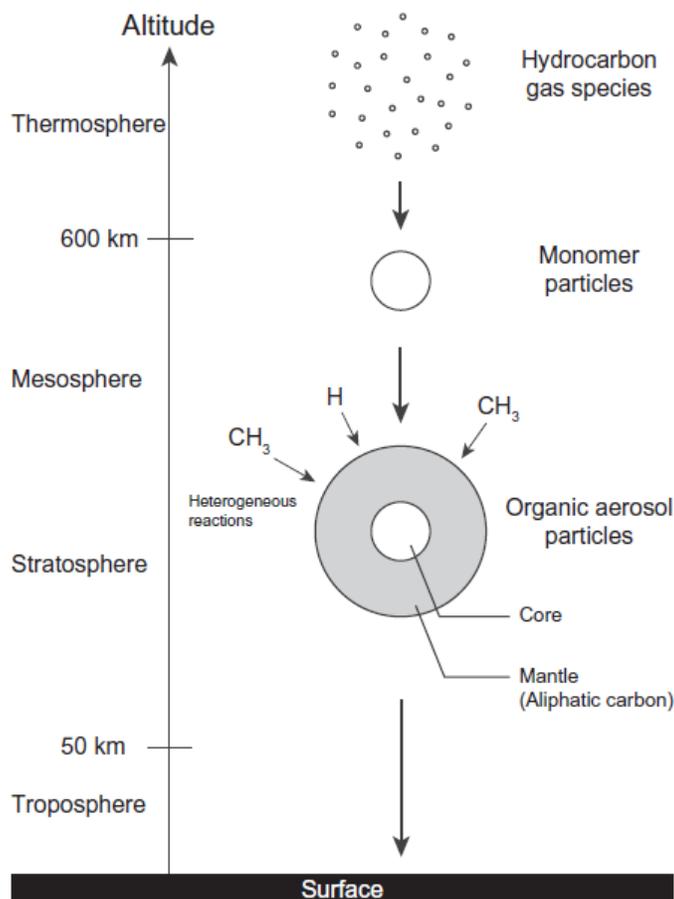


Figura 4.5: Procesos físicos para la formación de aerosoles orgánicos de Titán propuesto por Hong et al. [65]. Imagen adaptada de [65], con permiso de Elsevier.

Debido a que se ha demostrado experimentalmente la producción abiótica de compuestos orgánicos, como cadenas de hidrocarburos, isoprenos, aldehídos saturados e insaturados y productos altamente oxigenados a partir de reacciones fotoquímicas en la interfaz aire/agua recubierta con otros compuestos orgánicos altamente activos sobre superficies, como por ejemplo el ácido nonanoico [71, 72, 66], se deduce, como lo acabamos de ver arriba, que los aerosoles formados en las atmósferas compuestas de $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ (Fig. 4.5), pudieron haber colapsado sobre la microcapa de la superficie del océano [73], entregando una rica y variada cantidad de productos de hidrocarburos y ácidos carboxílicos, que posteriormente quedarían atrapados sobre la

microcapa para dar lugar, por medio de procesos fotoquímicos, a nuevos compuestos prebióticos orgánicos.

Concluimos esta sección reconociendo que la atmósfera de la Tierra primitiva, pudo haber representando una enorme fuente de material orgánico relativamente sencillo que sería entregado a la superficie de los mares por medio de aerosoles orgánicos o por absorción de los gases atmosféricos, para de esta manera, formar moléculas más complejas sobre la interfaz aire/agua. En la subsección 5.1.3, retornaremos a los procesos fotoquímicos ocurriendo en esta interfaz, ya que hace poco Rossignol et al. [66], publicaron un muy interesante artículo en el cual lograron producir complejos compuestos orgánicos volátiles por medio de reacciones fotoquímicas ocurriendo justamente en una interfaz aire/agua recubierta solamente con una monocapa de ácidos carboxílicos. Lo que también hace interesante este trabajo de Rossignol et al. [66], es que las condiciones experimentales que establecieron, se asemejan un poco a lo que podría considerarse un ambiente primigenio, ya que no utilizaron moléculas complejas conocidas como fotesensibilizadores ⁵ para que se lleven a cabo las reacciones, ni ambientes saturados de oxígeno que simulen a las condiciones actuales como en muchos trabajos, referentes a este tema, lo suelen hacer.

⁵Moléculas que absorben generalmente dentro de la región UV/Vis y la transfieren a moléculas adyacentes para someterlas a un cambio químico.

Capítulo 5

Ruta fotoquímica disipativa que conduce a la formación de ácidos grasos conjugados en condiciones prebióticas

5.1. Pasos de la ruta fotoquímica que lleva a la formación de los ácidos grasos conjugados

Como acabamos de ver en la sección anterior 4.2, la atmósfera de la Tierra primigenia análoga a la atmósfera actual de Titán, pudo haber funcionado como una importante fuente para la producción de cadenas de hidrocarburos y ácidos carboxílicos a partir de la interacción de luz UV con una mezcla de metano y nitrógeno como moléculas precursoras. Sin embargo, el gran inconveniente que presenta este modelo atmosférico, es que hasta hoy en día no se tiene claro cuales pudieron haber sido las posibles fuentes de metano en la Tierra antes del surgimiento de la vida. De modo que, al no verse favorecida la síntesis de cadenas largas de ácidos grasos en los ambientes hidrotermales como lo analizamos en la sección 4.1, ni tampoco es del todo razonable considerar como una fuente de material orgánico, a una atmósfera con ciertas cantidades de metano, dado el desconocimiento del origen de este compuesto en el Arcaico, es a lo largo de este capítulo 5, donde desarrollamos lo que viene siendo nuestro principal aporte a este trabajo de tesis, es decir, en base a las condiciones que prevalecían Arcaico, hemos trazado una ruta fotoquímica disipativa relativamente simple, que podría arrojar como productos a los ácidos grasos con-

jugados, y que posteriormente se autoensamblarían en vesículas para formar a las primeras protocélulas.

El fundamento fisicoquímico de la ruta fotoquímica propuesta, se basa en los principios establecidos por la termodinámica del no equilibrio no lineal que analizamos de manera breve en la subsección 3.2.3 y en la sección 3.3. La teoría termodinámica disipativa del origen de la vida sugiere —como ya se mencionó— que el arranque de la química prebiótica se pudo haber llevado a cabo sobre la superficie de los mares, y una de las principales razones para suponer esto, es que en esta región ocurría la máxima iluminación de luz ultravioleta con un máximo centrado en alrededor de 260 nm, debido a la amplia ventana atmosférica a estas longitudes de onda que había en el Arcaico; además de los interesantes procesos fotoquímicos que tienen lugar en la microcapa de los océanos.

Una vez dicho esto, el comienzo de la ruta fotoquímica se da naturalmente en agua, saturada con CO_2 , así como con iones de hierro (Fe^{2+}) disueltos. Esta mezcla está en contacto con dos reservorios que como una aproximación consideramos infinitos, estos son el flujo de fotones UV-C de alta energía emitidos por el Sol, y el océano en su conjunto. Este último, emite un flujo de fotones de más baja energía, y al igual que el espectro solar, sigue un espectro de cuerpo negro aproximado. Las constricciones externas fijas a las que el sistema molecular se encuentra sometido, es decir, los fotones solares UV-C, y el océano, representan el potencial termodinámico generalizado que será disipado, dando lugar a una fuerza termodinámica —que como lo vimos en la sección 3.2— dentro del formalismo de la termodinámica clásica irreversible, estas fuerzas termodinámicas dirigen flujos particulares al interior del sistema. Para el caso del modelo que presentamos y basándonos en el proceso fotoquímico autocatalítico del esquema 3.25, el flujo producido viene dado por la conversión del flujo de energía incidente de longitudes de onda cortas (de acuerdo al esquema 3.25, este representa al espectro solar $I(T_S)$), en un flujo de energía saliente del sistema (hacia el océano, dado por $I(T_E)$), de longitudes de onda largas.

De acuerdo a lo analizado por Prigogine [11], respecto a un sistema muy alejado del equilibrio en el cual se llevan a cabo reacciones químicas autocatalíticas a partir de la disipación de una diferencia de potenciales químicos, en la sección 3.3 del capítulo 3, discutimos este mismo planteamiento formulado por Prigogine, pero trasladado al caso de la disipación de un gradiente de fotones. Dicho gradiente, para el caso que estamos tratando aquí, es impuesto sobre un sistema conformado esencialmente por las moléculas precursoras H_2O y CO_2 . Dado lo muy alejado del equilibrio en que se encuentran ambos sistemas, es decir, tanto el analizado por Prigogine, como el aquí propuesto, la termodinámica de no equilibrio no lineal, predice que las moléculas formadas (pigmentos orgánicos en nuestro caso) pueden funcionar como catalizadores, incrementado su concentración (lo cual no sucede en condiciones

cercanas al equilibrio) cuando el sistema se instala en un estado estacionario de no equilibrio. Esto último es posible, debido al imperativo termodinámico que obedece todo sistema que se encuentra muy alejado del equilibrio, este es, el de incrementar la disipación del potencial termodinámico generalizado impuesto, o dicho de otro modo, acceder a estados estacionarios de no equilibrio donde haya una mayor producción de entropía.

La ruta fotoquímica propuesta que lleva a la estructuración microscópica disipativa de los ácidos grasos conjugados, está dividida en los 5 pasos mostrados en la figura 5.1. Dicha ruta, a su vez, es impulsada por la fuerza termodinámica que da lugar al proceso irreversible de disipar fotones solares UV-C y UV-B de alta energía, en fotones infrarrojos distribuidos de más baja energía. Debido a esto, nuestro sistema molecular que parte de la mezcla de H_2O , CO_2 y iones de fierro (Fe^{2+}), puede absorber la energía de los fotones y convertirla en energía vibracional molecular para dar lugar a reacciones fotoquímicas (este proceso viene dado por el espectro intermedio $I(T_I)$ que aparece en el esquema 3.25), y de esta forma producir moléculas orgánicas simples —como por ejemplo etileno (paso 2)— que absorben y disipan luz UV-C, aunque débilmente, si lo hacen mejor que el CO_2 .

La formación de compuestos orgánicos simples en la primera etapa de la ruta fotoquímica, representa uno de los posibles estados estacionarios de no equilibrio a los que el sistema puede acceder, ya que existen otras transiciones que tienen que ver con cambios en la estructura de las moléculas, y los cuales están relacionados con los grados de libertad internos de las mismas. Estas transformaciones moleculares, llevan a la formación de nuevas moléculas orgánicas que surgen como respuesta para promover la disipación de fotones UV-C de baja entropía. El sistema molecular, debido a esto, puede irse instalando gradualmente en estados estacionarios de no equilibrio de mayor disipación o producción de entropía, a partir de la formación de moléculas orgánicas relativamente más complejas que disipen mejor la energía libre disponible en los fotones UV-C absorbidos.

En el caso que aquí presentamos, los mecanismos moleculares que llevan a la estructuración microscópica disipativa de los ácidos grasos conjugados (con 3 y 4 enlaces dobles de carbono conjugados), están dados por lo que en química se conoce como fotoisomerización *cis-trans*, así como por fotoionización y reducción fotocatalítica, fotopolimerización, sustracción de hidrógenos y migración de enlaces dobles a través de luz UV. Tales mecanismos serán explicados con más detalle en cada uno de los pasos correspondientes de la ruta fotoquímica, en las siguientes subsecciones. Es por medio de estos mecanismos, que nuestro sistema molecular, sometido a las condiciones antes mencionadas, seguirá una tendencia natural a instalarse en estados de mayor disipación, donde resulta que son los ácidos grasos conjugados, los pigmentos orgánicos seleccionados por la naturaleza, aunque no una selección en el

sentido Darwiniano sino una selección termodinámica, ya que estos ácidos, a parte de absorber fuertemente luz en el UV-C, cuentan con la propiedad de la intersección cónica, que es por donde la energía absorbida es rápidamente disipada en calor hacia el solvente, distribuyendo la energía de fotones incidentes de baja entropía sobre más grados de libertad vibracionales moleculares. Como ya lo analizamos en la sección 3.3, los ácidos grasos conjugados pudieron haber funcionado como catalizadores gracias a su eficiente disipación de luz UV-C en calor (la formación de los pigmentos está dado por el espectro $I(T_P)$ del esquema 3.25), para de esta forma generar reacciones térmicas que ayudarían a la formación y proliferación de nuevos pigmentos orgánicos que incrementarían la disipación del gradiente de fotones impuesto.

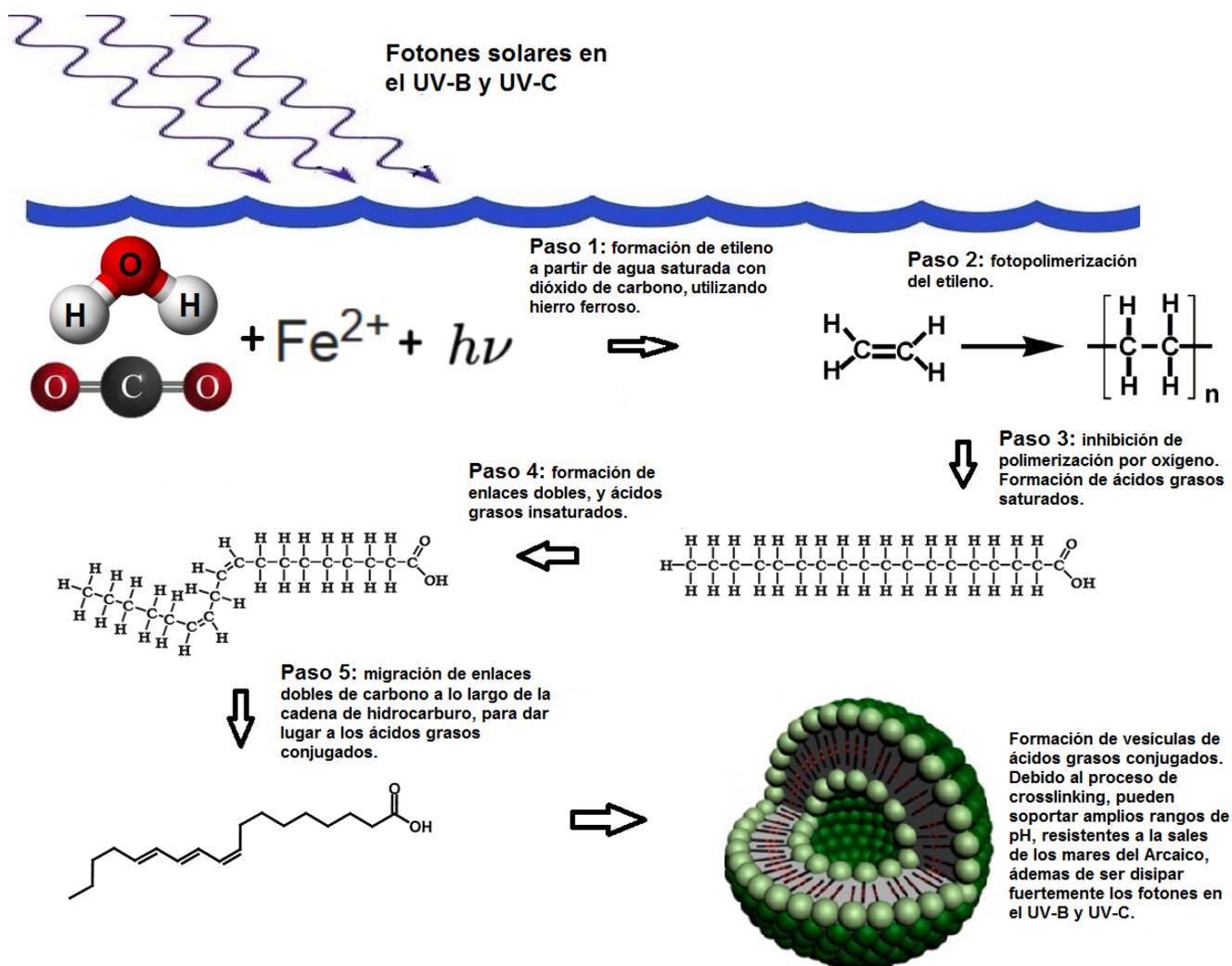


Figura 5.1: Pasos que conforman la ruta fotoquímica disipativa que dio lugar a la estructuración de los ácidos grasos conjugados, que posteriormente se autoensamblarían en vesículas y formarían las primeras protocélulas.

5.1.1. Paso 1: Fotoreducción del CO₂ en agua

Consideramos en este primer paso, dos posibles rutas que llevan a la formación de moléculas orgánicas sencillas sobre la superficie terrestre en condiciones más moderadas respecto a otros ambientes geoquímicos. Tales rutas resultan bastante plausibles en cuanto a la búsqueda de ambientes reductores que den lugar a la producción de estos compuestos orgánicos simples, siendo estos a su vez, los precursores para la síntesis de compuestos orgánicos más complejos requeridos por la vida.

Consideramos como principal ruta, la fotoionización de iones ferrosos (Fe²⁺) emitidos por los respiradores hidrotermales. Estos cationes metálicos se dispersaron hasta la superficie de los océanos e interaccionaron con luz UV-C (~ 254-300 nm), para dar lugar a lo que pudo haber sido una de las principales fuentes de electrones sobre la superficie de los océanos en el Arcaico, y de esta forma llevar a cabo la fotoreducción del CO₂ en agua que conduciría a la formación de compuestos orgánicos reducidos. Una segunda alternativa que pudo haber operado en los mares de la Tierra primitiva para reducir el CO₂, es lo que se conoce como *reducción fotocatalítica del CO₂*, la cual analizaremos primero.

Esta segunda ruta que proponemos para reducir el CO₂ con luz UV-C, consiste en términos generales, en el uso de superficies o coloides compuestos de materiales semiconductores (siendo el TiO₂ el semiconductor fotocatalítico más activo encontrado en la naturaleza, el cual está presente en cantidades razonables sobre la superficie de la tierra, así como también en partículas estratosféricas) que funcionan como fotocatalizadores y que a su vez actúan como sensibilizadores para la irradiación del proceso redox estimulado por luz debido a su estructura electrónica, que es caracterizada por una banda de valencia (BV) llena y una banda de conducción vacante (BC) [74]. Posteriormente, los fotocatalizadores se enlazan a un reactante, como puede ser H₂O, transfiriéndoles la energía absorbida para de esta forma dividir fotocatalíticamente a la molécula de agua y producir hidrógeno, logrando imitar de esta manera a la fotosíntesis natural. Como último paso del proceso, los hidrógenos generados ayudan a reducir el CO₂ en diferentes productos de hidrocarburos [75]. Resulta interesante que estos procesos de fotoreducción del CO₂ con miras actualmente industriales, también pudieron estar presentes en la tierra primitiva y generar material orgánico, en particular, hidrocarburos simples.

Respecto a las superficies de TiO₂, la fase más sensitiva y atractiva de este semiconductor es en un mineral conocido como anatasa (Fig. 5.2), el cual tiene una notable actividad fotocatalítica debido a su estabilidad, la posición de la banda de conducción, así como el alto grado de hidroxilación y poder de absorción [76]. Los parámetros de los que depende la actividad fotocatalítica del TiO₂, como son la tem-

peratura, el pH, y la intensidad de luz, se ajustan a las condiciones que prevalecían en el Arcaico [74]. La conversión de una larga fracción de formamida (NH_2CHO) (compuesto que apareció en la sección 3.4 para la síntesis de adenina) en nucleobases en fase gaseosa sobre una superficie de cristal de TiO_2 en condiciones de ultra alto vacío, utilizando luz UV de 3.2 eV [77], es de los pocos trabajos que han abordado sobre la síntesis de moléculas prebióticas utilizando superficies minerales de TiO_2 . También se ha analizado la reducción fotocatalítica de CO_2 saturado en agua y en presencia de varios coloides semiconductores (FeS , FeS/FeS_2 , NiO y TiO_2) a formaldehído [78].



Figura 5.2: La anatasa es una de las cinco formas minerales del dióxido de titanio (TiO_2) más abundante en la naturaleza, que pudo haber estado presente en cantidades considerable en la Tierra primitiva [79], [80]. Imagen de dominio público.

Botta et al. [81], lograron la síntesis de moléculas relevantes para la vida en una alta producción, como nucleobases, aminoácidos –y lo más importante dado lo que se pretende en este trabajo– diversos ácidos carboxílicos de C_2 - C_5 átomos de carbono, también fueron formados a partir de irradiar formamida en agua con luz UV en presencia de los óxidos metálicos TiO_2 (en la forma cristalina anatasa, fig. 5.2) y ZnO . La formamida puede producirse a partir de HCOOH con amoníaco, así como de la mezcla de CO con metanol. Resulta que tanto el ácido fórmico como el metanol son productos obtenidos de la fotocatalisis del CO_2 con H_2O en fase líquida. Otro dato que resulta relevante para nuestros propósitos, respecto a los ácidos carboxílicos obtenidos por Botta et al. [81], es que el mecanismo de reacción que conduce a estos ácidos, sigue el propuesto anteriormente por Eschenmoser [82] implicando, primero la generación de HCN a partir de formaldehído seguido por su oligomerización a diaminomaleonitrilo (DAMN) (ver sección 3.4), así como de la hidrólisis y procesos sucesivos de transferencia de electrones. Como lo vimos en la sección 3.4, la formación de DAMN a partir de HCN requiere la absorción de fotones de longitud de onda en la

región UV-C del espectro, lo que resulta ser el mismo proceso descrito en la sección 3.4 para la estructuración fotoquímica disipativa de purinas a partir de luz UV sobre HCN y agua.

De acuerdo con lo que indican las evidencias, la existencia de TiO_2 en superficies minerales durante el Arcaico pudo haber sido bastante común, sin embargo, estos resultan ser altamente insolubles en agua, y debido a que estamos considerando la producción fotoquímica disipativa de ácidos grasos en este solvente, el hecho de que los compuestos que contienen TiO_2 sean poco solubles, ya resulta un gran inconveniente para nuestros propósitos. Sin embargo, se ha encontrado un proceso de sedimentación un tanto interesante que llevo a la formación de lo que se conoce como *formación del hierro bandeado* (BIF) (ver Fig. 5.3) ¹. Resulta que se han detectado cantidades apreciables de iones ferricos (Fe^{3+}) en las BIF, pero el mecanismo por el cual los iones ferrosos (Fe^{2+}) fueron oxidados a Fe^{3+} en una atmósfera globalmente anoxigénica, resulta aún tema de debate. Se sabe que los BIF más antiguos datan de hace 3800 millones de años, la era donde se cree surgió la vida y por lo tanto con una atmósfera libre de oxígeno. No habiendo entonces oxígeno para oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} , Cairns-Smith [83], ha sugerido un proceso de oxidación del Fe^{2+} que no involucra a la vida, y este consiste en la fotoionización del Fe^{2+} por luz UV-C ². Este proceso de fotoionización por lo tanto, aportaría los electrones para reducir la gran cantidad de CO_2 disuelto en los mares, pudiéndose formar, debido a esto, una gran cantidad de hidrocarburos sencillos, el etileno (C_2H_4) entre ellos.



Figura 5.3: Formación de hierro bandeado de 2.1 Ga. Imagen de dominio público.

Ya se ha establecido en condiciones prebióticas la fotoreducción del CO_2 disuelto

¹Las formaciones de hierro bandeado (BIF, Banded Iron Formation) son rocas sedimentarias que contienen al menos un 15% de hierro (Fe), y presentan una estructura formada por bandas, estando unas compuestas por el hierro, y las otras por sílex.

²Una vez formados los Fe^{3+} , estos reaccionan con el agua por hidrólisis, es decir, $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+$, y el oxihidróxido férrico formado $\text{FeO}(\text{OH})$, es altamente insoluble en agua, por lo que se piensa que se precipito para formar los BIF en el Arcaico.

en un ambiente acuoso irradiado con luz UV de 300 a 400 nm, con un pH neutro y iones ferrosos (Fe^{2+}) a través del proceso de fotoionización, por lo que dichos electrones al reaccionar con agua, la reducen y se genera hidrógeno molecular y dada la mezcla con CO_2 , este último compite para la reducción a formaldehído (HCHO) en altas cantidades [84]. El HCHO es un compuesto que pudo haber jugado un rol importante para la síntesis de moléculas orgánicas relevantes para el origen de la vida, entre las que destacan azúcares y el aminoácido glicina que a su vez reacciona fácilmente con HCHO para generar otros productos de aminoácidos [85]. La rápida desaparición del formaldehído cuando se agrega a la solución de iones ferrosos neutros irradiados indica que puede reducirse a metanol (CH_4O) y metano (CH_4).

5.1.2. Paso 2: fotopolimerización del C_2H_4

Lo que corresponde analizar en esta subsección 5.1.2, es la fotopolimerización de algún hidrocarburo sencillo que nos lleve a la formación de ácidos grasos saturados, para posteriormente –como veremos en la subsección 5.1.4– por medio de la sustracción de átomos de hidrógeno formar enlaces dobles de carbono, los cuales podrán migrar a lo largo de la cadena de hidrocarburo para que finalmente se formen los ácidos grasos conjugados. El hidrocarburo que se propone para su polimerización, es el etileno (C_2H_4), para convertirse en polietileno (Fig. 5.4).

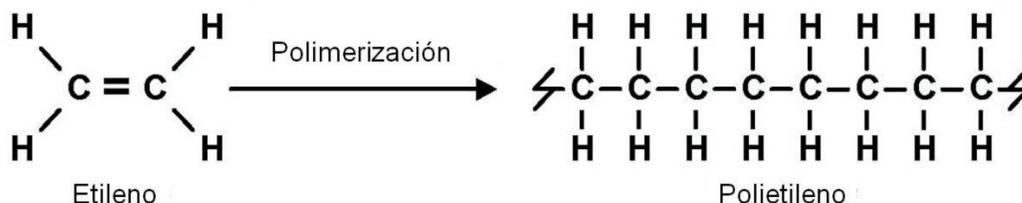


Figura 5.4: Polimerización de etileno a polietileno

Las reacciones de polimerización inducidas por luz han sido por muchos años bien estudiadas. Estas reacciones involucran básicamente un radical polimerizable y un fotoiniciador ³. La fotopolimerización por radicales libres (FRL) es el método más popular utilizado (y por la que el etileno se polimeriza) [86]. Un sistema fotoiniciador (SFI), contiene por lo menos un fotoiniciador (FI) y/o un sensibilizador ⁴ (S), el FI (o el S) tiene que absorber luz [86]. Las reacciones de fotopolimerización inducidas directas, es decir, la creación de un polímero P a partir de la formación de especies

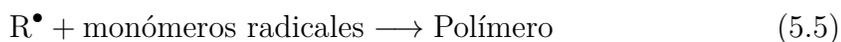
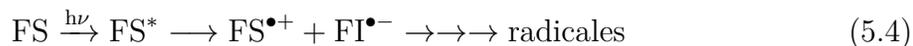
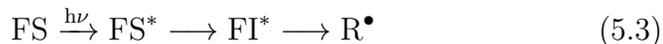
³Un fotoiniciador, es una molécula que crea especies reactivas (radicales libres, cationes y aniones) cuando es expuesta a radiación (UV o luz visible).

⁴En la subsección A.0.4 del apéndice A se habla de la sensibilización a partir del mecanismo de Dexter de transferencia de energía.

reactivas sobre los monómeros por absorción de luz (ver reacción 5.1), no es una buena ruta, es necesario como paso de iniciación para que la reacción de polimerización se lleve a cabo, la presencia de un FI, que ante la absorción de luz, es capaz de generar estas especies reactivas (ver reacción 5.2).



Para el proceso de (FRL), tras la absorción de un fotón, el FI se excita para convertirse en (FI*), y de esta forma genera un radical R•, ya sea directamente a través de la escisión o por medio de la presencia de un electrón/hidrógeno donante 5.2. Cuando un S es utilizado y excitado, la excitación tiene que moverse del S* al FI ya sea por transferencia de energía ⁵ 5.3, o por transferencia de electrones 5.4 y así formar el mismo R• o nuevos radicales iónicos, respectivamente.



Con esta breve explicación sobre polimerización a través de luz, pasaremos ahora al proceso de formación del polietileno basándonos en los trabajos de Machi et al. [87] y Hagiwara et al. [88], donde se investigó la fotopolimerización del etileno en fase gaseosa, bajo una presión alta de 400 kg/cm² a una temperatura de 30±5°C variando la longitud de onda de la luz incidente. Los resultados encontrados específicamente por Hagiwara et al. [88], fueron que el etileno se polimeriza bajo irradiación de luz ultravioleta a longitudes de onda por debajo de los 350 nm. Es digno de notar que el rendimiento de polimerización decrece gradualmente conforme la longitud de onda se hace más larga como lo muestran los datos de la tabla 5.1, donde se encuentran nulas cantidades de polímeros cuando se irradia luz a longitudes de onda por encima de 390 nm para tiempos suficientemente largos de hasta 20 horas. Estos datos encontrados por Hagiwara et al. [88], nos arrojan un primer indicio sobre la posibilidad de que el etileno se convirtiera en polietileno durante el eón Arcaico únicamente utilizando luz UV (<350 nm) como fuente de energía, ya que las longitudes de onda a las cuales el etileno se polimeriza en cantidades mayores como lo muestra la tabla 5.1,

⁵Ver subsección A.0.4, apéndice A, donde se habla de los distintos mecanismos para transferir energía.

eran justamente las longitudes de onda que incidían con mayor intensidad sobre la superficie de la Tierra primitiva durante el Arcaico.

longitud de onda λ , nm	rendimiento de polimerización, mg
>270	7.2
>290	5.9
>310	2.3
>350	Trazas
>390	nulas cantidades de polímeros

Tabla 5.1: Fotopolimerización del etileno a presión de 400 kg/cm² y temperatura de 30±5°C, con tiempo de reacción de 2 horas. Datos obtenidos por Hagiwara et al. [88].

Otro dato reportado en [88] que es importante resaltar, es que la fotopolimerización del etileno sea fuertemente promovida por pequeñas cantidades de oxígeno. De acuerdo a lo establecido respecto a las cantidades de oxígeno libre (O₂) en la atmósfera de la Tierra primitiva, estas cantidades antes del surgimiento de la vida eran de mínimas a nulas. Una vez dicho esto, la tabla 5.2 muestra el efecto del oxígeno sobre la razón de polimerización del etileno, y vemos que 100 ppm de oxígeno es la cantidad que da la máxima razón de polimerización decreciendo con la adición de oxígeno. En el máximo, la polimerización tomó lugar tres veces más rápido que en el caso de etileno conteniendo 5 ppm de oxígeno [88]. El efecto de inhibición de una gran cantidad de oxígeno indica que la polimerización procede por el proceso de radicales libres 5.2.

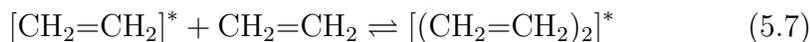
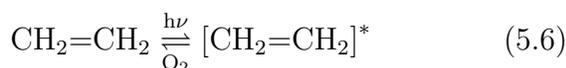
Concentración de oxígeno, ppm	rendimiento de polimerización, mg
5	5
50	43
100	60
200	12
1000	Trazas

Tabla 5.2: Efecto del oxígeno sobre el rendimiento de polimerización. Presión de 400 kg/cm² y temperatura de 30±5°C; tiempo de reacción, 6.5 hrs; longitud de onda, >270 nm. Datos obtenidos por Hagiwara et al. [88].

Evans [89] observó que el etileno en presencia de grandes cantidades de oxígeno absorbe luz con longitudes de onda dentro del rango de 270-350 nm y atribuyó la absorción a una transición singlete-triplete por parte del etileno inducida por una transición magnética debida al oxígeno. De acuerdo al análisis de los espectros a partir de la mezcla de etileno con oxígeno y de los resultados obtenidos por Evans [89], Hagiwara et al. [88] concluyen que la excitación del etileno en su estado triplete es indispensable para iniciar la polimerización, y que el primer incremento en la razón

de polimerización con la adición de oxígeno puede ser producida por el incremento en la razón de iniciación. Esto último puede ser causado por el efecto promotor del oxígeno en la excitación del etileno.

En resumen, se sugiere que la fotopolimerización del etileno inicia con una mezcla de etileno y oxígeno como gas traza sometida a radiación por debajo de los 350 nm, siendo fundamental el estado excitado triplete del etileno para que inicie la polimerización. La molécula de etileno excitada 5.6, reacciona con una molécula de etileno en estado base para generar un excímero (ver apéndice A) 5.7. Finalmente, la propagación involucra la adición del excímero al extremo de la cadena en crecimiento, que se sigue debe ser un radical 5.8. La adición del excímero resulta en la incorporación de una unidad de etileno en la cadena y la regeneración del monómero etileno excitado 5.8.



Una cuestión importante que es preciso corroborar, es la posibilidad de que el etileno se fotopolimerice en agua a través de luz UV. Cataldo [90], logró esto, irradiando con luz UV de 200 a 300 nm una mezcla de etileno y acetileno en agua, obteniendo fotopolímeros como cadenas lineales de poliacetileno, y que debido a su interacción con el agua, pueden recoger un oxígeno⁶. Lo que proponemos en este trabajo, es que el etileno también se pudo haber fotopolimerizado en una interfaz aire/agua. Y una razón para sugerir esto, es que la fotoquímica que se lleva a cabo (como lo veremos más a detalle en el siguiente paso de la ruta 5.1.3) en esta interfaz, para dar lugar a la formación de nuevos compuestos orgánicos a partir de ácido nonanóico recubierto, es bastante similar a la fotoquímica que se lleva a cabo para fotopolimerizar el etileno en fase gaseosa, es decir, al igual que en fase, en la interfaz aire/agua, también resulta fundamental que las moléculas se instalen en un estado triplete para que se desencadenen las reacciones fotoquímicas, además de la formación de radicales a partir de sustraer átomos de hidrógeno de los compuestos orgánicos.

⁶La fórmula empírica para el fotopolímero obtenido en agua a partir del etileno resulta $(\text{C}_6\text{H}_{11})_x\text{O}$.

5.1.3. Paso 3: Formación de los ácidos grasos saturados

Se trató la fotopolimerización del etileno en fase gaseosa en la sección anterior, particularmente para mostrar que la fotoquímica involucrada en este proceso de fotopolimerización, es similar a la fotoquímica que ocurre en una interfaz aire/agua. Originalmente en el trabajo de Rossignol et al. [66], la interfaz fue recubierta por ácidos nonanóicos (AN) ($C_9H_{18}O_2$), y lo que detectaron fue la formación de compuestos como aldehídos saturados e insaturados en fase gaseosa con C_9 y C_8 átomos de carbono, así como productos altamente oxigenados en fase acuosa. Estos productos detectados, se creía que eran de origen puramente biótico, pero lo interesante es que esta interfaz tiene el potencial suficiente para producir estos compuestos orgánicos abióticamente.

El AN al igual que el etileno, no absorbe luz en la región actínica (es decir, longitudes de onda mayores que ~ 280 nm) en soluciones diluidas, sin embargo, exhibe un comportamiento totalmente distinto cuando recubre una interfaz aire/agua, es decir —a parte de su principal banda de absorción centrada como es esperado en 212 nm— muestra una débil segunda banda de absorción centrada en 270 nm, extendiéndose a ~ 330 nm, y creciendo linealmente en intensidad conforme incrementa la concentración de AN sobre la interfaz (Fig. 5.5). Etileno recubierto en esta interfaz, podría presentar un comportamiento similar, ya que en condiciones estándar tiene un máximo de absorción por 180 nm, pero cuando es sometido a presiones altas, se comienzan a observar picos de absorción en la región actínica, siendo esto lo que promueve su polimerización. Otra de las cosas interesantes es que la fotoquímica que tiene lugar en la interfaz aire/agua no requiere presiones tan altas para la formación de nuevos compuestos.

Los trabajos precedentes relacionados a la fotoquímica en una interfaz aire/agua, utilizaban catalizadores o sensibilizadores, lo novedoso del trabajo de Rossignol et al. [66], es que estas moléculas no fueron requeridas. Debido a esto, y al igual que sucede para fotopolimerizar el etileno, Rossignol et al. [66], suponen que el estado triplete del AN es también el responsable de la iniciación de la fotoquímica llevada a cabo en la interfaz aire/agua, por lo que varios procesos de iniciación podrían ser posibles. Una alternativa que se propone es que el ácido se excite a su estado triplete y actué como un sensibilizador, para de esta forma, quitar un hidrógeno de un ácido adyacente y este último se convierta en un ácido radical. La abstracción de un hidrógeno (ya sea por un ácido excitado triplete, un $\bullet OH$, o un radical orgánico) conduce al ácido radical formado con C_9 átomos de carbono a dos posibles destinos; uno de ellos es la adición de O_2 y el otro a una recombinación radical-radical. La segunda posibilidad es la que conduciría al ácido $C_{18}H_{34}O_2$, ya que una alta concentración de radicales son producidos siempre y cuando la cantidad de O_2 sea reducida. Esta recombinación de radicales por lo tanto, se ve mejorada en una interfaz aire/agua concentrada de un

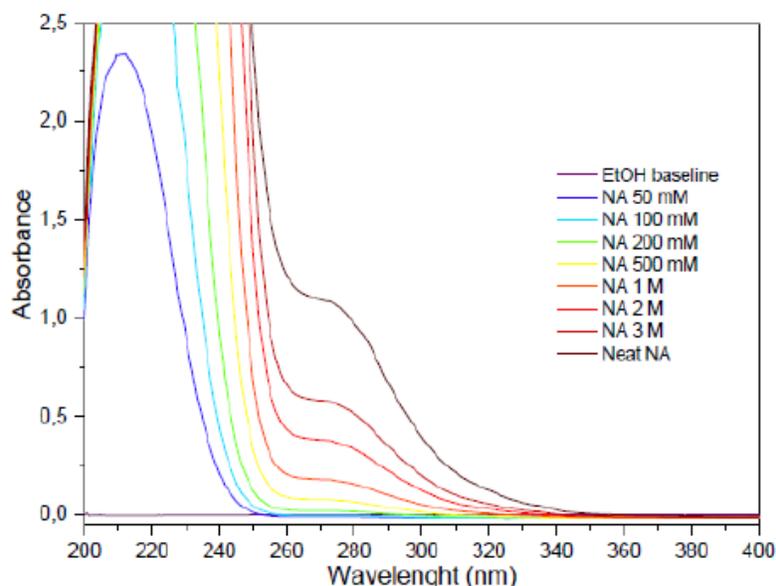


Figura 5.5: Espectro de absorción de una solución concentrada de AN utilizando etanol como solvente. Los espectros muestran la absorción característica de 270 nm a medida que incrementa la concentración de AN sobre la interfase aire/agua. Adaptada de [66].

ácido activo sobre superficies como lo es el nonanóico y como lo podría ser también el etileno, los cuales, únicamente bajo estas condiciones, absorbe débilmente en la región UV de 280 a 330 nm, accediendo de esta manera al estado triplete que una vez disociado dará lugar a la formación de radicales.

Dados los procesos fotoquímicos en la interfaz aire/agua utilizando AN, resulta razonable pensar que el etileno también se pudo haber polimerizado en estas microcapas y formar cadenas largas de hidrocarburos, que son las que conformarían la parte no polar de los ácidos grasos saturados (ver figura 2.1 (a)). Suponiendo que se tiene un polímero radical en crecimiento como el que aparece en la reacción 5.8, para que su crecimiento se detenga, es necesario que se de una reacción radical-radical. En el paso 1 de la ruta, uno de los productos arrojados a partir de la fotoreducción del CO_2 en agua, fue el ácido fórmico (HCOOH). Este ácido, pudo haber perdido un hidrógeno por alguno de los mecanismos que se dan en la interfaz aire/agua, es decir, por reaccionar con otro compuesto en estado triplete o por una reacción con radicales hidroxilos $\bullet\text{OH}$. Una vez que se sustrae un H del HCOOH , se forma un radical $\bullet\text{COOH}$, el cual puede reaccionar con la cadena radical de polímero que viene de la fotopolimerización del etileno, para dar lugar a una reacción radical-radical y formar un enlace covalente entre dos átomos de carbono para finalmente formar a los ácidos grasos saturados.

5.1.4. Paso 4 y 5: formación y migración de enlaces dobles de carbono que conducen a los ácidos grasos conjugados

Siguiendo los pasos 1, 2 y 3, podrían ser formados ácidos grasos saturados con C_{18} átomos de carbono, sin embargo, estos lípidos saturados no absorben luz UV tan fuertemente dentro del intervalo de longitudes de onda requerido por la TTDOEV. Decimos, por lo tanto, que el sistema –hasta esta parte de la ruta– está instalado en un estado estacionario de no equilibrio donde hay poca disipación de fotones UV-C.

Suponiendo que es en el paso 3 de la ruta fotoquímica propuesta, donde se terminan formando los ácidos grasos saturados (Fig. 2.1 (a)), es en lo que consideraremos el paso 4, donde estos ácidos saturados se convierten en insaturados. Para lograr la insaturación, se requiere la extracción de átomos de hidrógeno de la cadena saturada, ya que al quitar átomos de hidrógeno se forma un enlace doble de carbono en la cadena, produciéndose de esta manera, un ácido graso insaturado (Fig. 2.1 (b)). Como ya se mencionó, los mecanismos que llevan a la formación de enlaces dobles en la cadena de hidrocarburo en la interfaz aire/agua son comunes, y estos pueden ser por estado triplete o por radicales (OH^\bullet). La figura 5.6 ilustra un posible camino que conduciría a la formación del ácido nonenóico a partir de la remoción de un H del ácido nonanóico.

Finalmente, es en el paso 5 donde se lleva a cabo la conjugación, es decir, donde enlaces individuales y dobles están alternados. Los ácidos grasos conjugados que proponemos están formados por 3 y 4 enlaces dobles de carbono conjugados (figuras 2.3 (b) y 2.4). Es bien sabido que los enlaces simples y dobles alternantes disminuyen la energía total de las moléculas e incrementan su estabilidad. Por lo tanto una vez formados los ácidos grasos insaturados, ya sea por reacciones térmicas, fotoquímicas o cualquier otro mecanismo, las moléculas que se terminarán formando, son precisamente los ácidos grasos conjugados, ya que estos minimizan la energía libre de Gibbs en condiciones de presión y temperatura constantes.

Esta inherente estabilidad termodinámica asociada a cualquier sistema conjugado, puede ser medida experimentalmente comparando el calor de hidrogenación (contrario a la deshidrogenación, en este caso se agrega un átomo de hidrógeno a la cadena para prescindir de un enlace doble de carbono y formar uno sencillo) de dos diferentes dienos. Cuando los dos enlaces dobles conjugados del 1,3–pentadieno son hidrogenados para producir pentano, casi 225 kJ son liberados por mol de pentano formado. Aproximadamente 250 kJ/mol son liberados cuando dos enlaces dobles aislados en 1,4–pentadieno son hidrogenados también para formar pentano, como lo muestra la figura 6.1. Vemos entonces que el dieno conjugado es más bajo en energía y por lo tanto más estable que el dieno no conjugado.

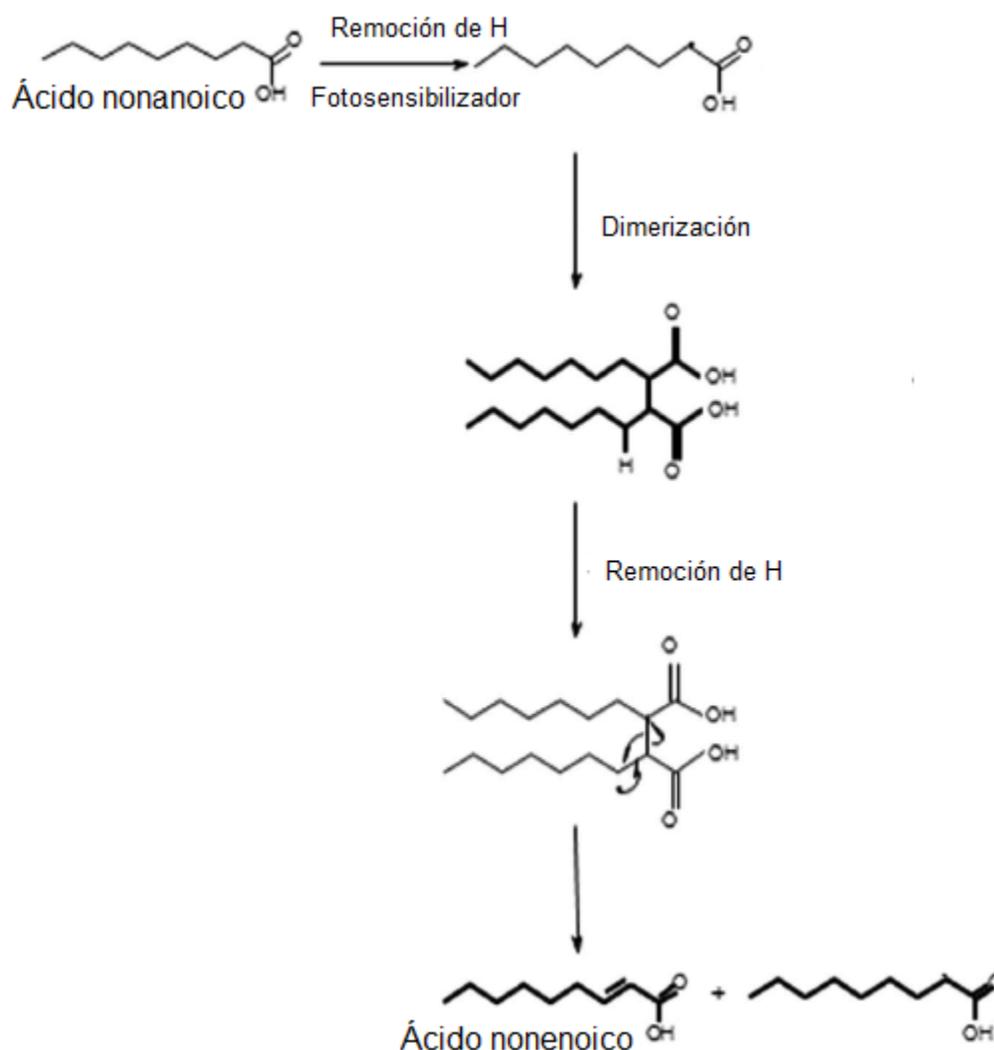


Figura 5.6: Mecanismo de reacción sugerida que conduce a la producción química de compuestos insaturados a partir de un fotosensibilizador en la interfase aire/agua. Dos radicales carboxialquilo, pueden recombinarse para formar un dímero, el cual puede también sufrir remoción de hidrógenos, conduciendo al ácido nonenoico y a nuevos radicales intermedios.

El ácido linolénico conjugado con tres enlaces dobles de carbonos conjugados, tiene un máximo de absorción por alrededor de 270 nm, que era donde ocurría el máximo flujo de energía de radiación en el Arcaico, y como lo veremos en las siguientes subsecciones 5.2.1 y 5.2.2, estos ácidos cuentan con la propiedad de la intersección cónica, lo cual los hace eficientes disipadores de luz UV-C en calor y por lo tanto los lípidos que mejor disipan la energía libre disponible en fotones con esta longitud de onda. Debido a esto, decimos que los ácidos grasos conjugados, dan lugar a la mayor producción de entropía respecto a las otras moléculas formadas

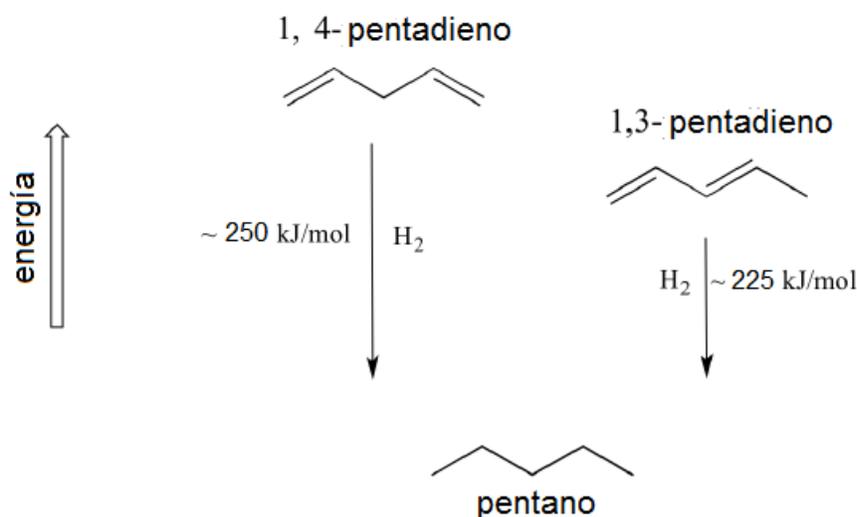


Figura 5.7: Vemos que el dieno conjugado 1,3-pentadieno, es más bajo en energía y por lo tanto más estable 1,4-pentadieno.

en la ruta fotoquímica propuesta, y es por esto que sugerimos que pudieron haber surgido como estructuras microscópicas disipativas hace 3800 millones de años. En la siguiente sección se analizarán los mecanismos de desactivación, que llevan a los ácidos grasos conjugados a disipar fotones UV-C en calor.

5.2. Mecanismos de desactivación del estado electrónico excitado de los ácidos grasos conjugados

5.2.1. Relajación electrónica de los ácidos grasos conjugados

Resulta interesante que los ácidos grasos conjugados también presenten una intersección cónica cuya geometría permite –al igual que las nucleobases– que la energía del estado excitado de la molécula sea desactivada sin la emisión de radiación con un alto *rendimiento cuántico*⁷ (Φ_n) que se define como;

⁷Por ejemplo, el rendimiento cuántico de la fluorescencia, Φ_f , es igual al número de fotones emitidos dividido por el número de fotones absorbidos. El rendimiento cuántico es un indicador de que tan eficiente es un proceso particular.

$$\Phi_n = \frac{\text{Número de moléculas que se someten a un proceso } n}{\text{Número total de fotones absorbidos}} \quad (5.9)$$

Por medio de métodos computacionales y de las herramientas teóricas de la química cuántica, Garavelli et al. [91] investigaron la ruta de relajación de una molécula aislada de *trans*-hexa-1,3,5-trieno (*trans*-HT) mostrada en la figura 5.8, donde la ruta de relajación de los tres estados calculados ($S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$) proporciona una posible explicación del proceso fotoquímico ultra-rápido llevado a cabo por esta molécula, el cual es consistente con los experimentos. Si bien la molécula de *trans*-HT, no es precisamente un ácido graso conjugado sino un *polieno*⁸, ambas moléculas, es decir, ácidos grasos conjugados y polienos, exhiben, sin embargo, muchas propiedades espectroscópicas comunes. Podríamos decir que las cadenas largas de hidrocarburos (C_{18} átomos de carbono) con tres o cuatro enlaces dobles de carbono conjugados, son los polienos que conforman a los ácidos grasos conjugados.

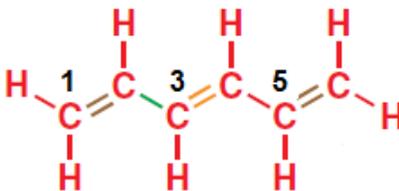


Figura 5.8: Polieno, *trans*-hexa-1,3,5-trieno (*trans*-HT).

Nos limitaremos en esta parte a exponer los resultados más relevantes obtenidos por Garavelli et al. [91] para nuestros fines. En la figura 5.9, estos autores de manera esquemática y general muestran sus resultados. La ruta compuesta de relajación $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, es representada por líneas gruesas sobre las hojas de las tres energías potenciales S_2 , S_1 y S_0 del *trans*-HT. En la figura 5.9, identificamos también dos intersecciones cónicas en los puntos de cruce indicados como S_2/S_1 y S_1/S_0 (es decir, los canales de decaimiento $S_2 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$). En el punto de cruce S_2/S_1 cerca de la región de Franck-Condon **FC**, el estado espectroscópico S_2 se somete a una muy rápida despopulación con un tiempo de vida aproximado de 40-50 fs, el cual involucra la expansión simultánea de los enlaces dobles y la contracción de los enlaces simples. En el punto de cruce S_1/S_0 , la estructura molecular y su subsecuente relajación a lo largo de la superficie de energía S_0 , indica que la formación de vuelta al reactante debe ser el proceso favorecido en tiempos menores a 1 ps.

Una vez que la molécula se instala (a lo largo de S_1) en el punto estacionario S_1

⁸Los polienos son compuestos orgánicos poliinsaturados que contienen al menos tres enlaces alternantes dobles y simples carbono-carbono.

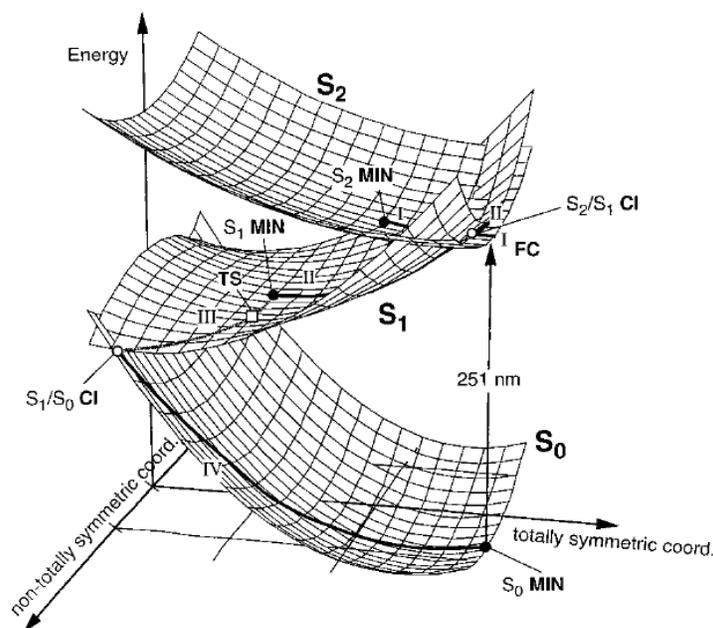


Figura 5.9: Los puntos de equilibrio estacionario (S_2 , S_1 y S_0 MIN) son representados por círculos sólidos, los estados de transición (S_1 TS) por cuadrados abiertos, y puntos de intersección por círculos abiertos. La ruta I, a lo largo de la superficie de energía S_2 es plana y muestra un cruce S_2/S_1 que ocurre en la vecindad del punto FC. La ruta sobre S_1 abarca dos dominios. El primer dominio II, corresponde a un valle centrado a lo largo de las coordenadas totalmente simétricas, conectando el punto de cruce a la energía mínima S_1 (S_1 MIN). El segundo dominio III, es identificado por coordenadas totalmente asimétricas que conectan la región S_1 MIN a la región de cruce S_1/S_0 a través de una estructura de transición (S_1 TS). Finalmente la ruta IV en S_0 , conecta el cruce S_1/S_0 con el pozo de energía potencial del reactivo original a través de un valle muy empinado y sin barreras. Adaptada de [91]

MIN, en la vecindad de dicho punto, dos transiciones no adiabáticas fueron localizadas para el *trans*-HT, las cuales se representan como $TS_{E \rightarrow Z}$ y $TS_{t \rightarrow c}$ ⁹. Estas transiciones se caracterizan por la presencia de un marcado pliegue, que involucran los ángulos $C_2-C_3-C_4$ y $C_1-C_2-C_3$ en $TS_{E \rightarrow Z}$ y $TS_{t \rightarrow c}$, respectivamente. Las rutas de reacción vía los correspondientes estados de transición conducen a una intersección cónica entre las superficies de energía potencial S_1 y S_0 . Tales intersecciones forman un extremadamente eficiente canal de desactivación que no permite la emisión de radiación. También se han identificado transiciones adiabáticas *trans*→*cis*, aunque estas presentan barreras de energía sobre S_1 (18.1 y 7.3 Kcal mol⁻¹) mayores que las no adiabáticas. Ambas rutas no adiabáticas (es decir, $TS_{E \rightarrow Z}$ y $TS_{t \rightarrow c}$) son

⁹ $TS_{E \rightarrow Z}$ está asociada con una isomerización no adiabática E→Z, es decir, debido a una gran torsión de casi 50° sobre el enlace doble central. $TS_{t \rightarrow c}$, tiene que ver con la isomerización no adiabática de un enlace sencillo, debido a la torsión de 43° sobre el enlace sencillo.

energéticamente favorecidas, ya que por ejemplo, en la ruta asociada con el movimiento $E \rightarrow Z$ casi no hay barrera de energía que superar ($0.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$ sobre la superficie de energía S_1).

El mecanismo de relajación para el estado base que se produce justo después del decaimiento $S_1 \rightarrow S_0$, fue investigado por Garavelli et al. [91] a partir de analizar la estructura de la superficie de energía a lo largo del valle de reacción definida por la estructura de transición S_1 más baja ($\mathbf{TS}_{E \rightarrow Z}$) (ruta III, Fig. 5.9). Este camino, como ya lo hemos venido mencionando, conduce a una intersección cónica S_1/S_0 , donde se buscan todos los valles S_0 posibles alrededor de este cruce. Existen dos valles, el primero de ellos es la ruta IV mostrada en la figura 5.9, la cual conduce al estado base de la molécula de *trans*-HT y está además asociado con el proceso que trae de vuelta a la formación del reactante. El segundo valle (ruta V, no mostrada en la Fig. 5.9) está asociado con el proceso de isomerización *trans* \rightarrow *cis*.

El punto estacionario S_1 **MIN** está aproximadamente 25 Kcal mol^{-1} por debajo del punto **FC** (ver Fig. 5.9), de modo que una molécula aislada de *trans*-HT tiene un exceso de energía vibracional de 25 Kcal mol^{-1} . Este exceso de energía será distribuido entre 36 grados de libertad, por lo que se espera que la velocidad promedio del sistema a lo largo del camino III sea baja. Por consiguiente, un sistema que se mueve con baja velocidad de la superficie S_1 para pasar a la superficie S_0 por la intersección cónica S_1/S_0 poblará preferentemente el valle que trae de vuelta a la formación del reactante (ruta IV, Fig. 5.9). Sólo una pequeña cantidad de moléculas S_1 tendrán la suficiente energía cinética para alcanzar el valle de isomerización *trans* \rightarrow *cis*, el cual tiene un bajo rendimiento cuántico de $\Phi_{trans \rightarrow cis} = 0,016$ en solución.

5.2.2. Propiedades espectroscópicas del ácido parinárico

Se ha investigado que polienos cortos como buta-1,3-dieno y *trans*-HT, tienen rendimientos cuánticos para la fluorescencia de prácticamente cero [92], lo cual indica que estas moléculas tienen un muy corto tiempo de vida del estado excitado, dado que, como lo mencionamos arriba, presentan una barrera de energía de casi cero en su ruta de reacción y pueden someterse a un rápido decaimiento (subpicosegundos) al estado base. Este comportamiento contrasta con el del octa-1,3,5,7-tetraeno (y polienos más largos), cuya fluorescencia a partir de su primer estado excitado (S_1) tiene un tiempo de vida de varios nanosegundos [93]. Sin embargo, como veremos a continuación para el caso específico de los isómeros geométricos del ácido parinárico *cis*-PnA (ver Fig. 2.4) y *trans*-PnA, los cuales presenta un polieno largo con 18 átomos de carbonos pero con sólo 4 enlaces dobles conjugados, tanto su rendimiento cuántico (Φ_f) como su tiempo de vida para la fluorescencia (τ), dependen fuertemente

de ciertos factores ambientales, como los son el solvente y la temperatura [24].

El espectro de emisión de fluorescencia del *cis*-PnA mostrado en la figura 2.5, así como el del *trans*-PnA, son esencialmente independientes del solvente particular. Pero como dijimos al final del párrafo anterior, las que si se ven afectadas por cambios en el ambiente son las cantidades Φ_f y τ . Lo interesante del *cis*-PnA y del *trans*-PnA, es que si bien exhiben emisión de luz por medio de fluorescencia, sus respectivos rendimientos cuánticos Φ_f resultan bajos. Por ejemplo en solución acuosa, el *cis*-PnA, presenta un rendimiento cuántico Φ_f menor a 0.001, y en metanol a 25°C un rendimiento de 0.015 con un tiempo de vida τ de aproximadamente 1.3 ns. Para el caso del *trans*-PnA también en metanol, la cantidad Φ_f resulta 0.009 con $\tau < 1$ ns [24]. Es en estos dos solventes polares donde el rendimiento cuántico Φ_f resulta más bajo para ambos isómeros del ácidos parinárico. Para solventes no polares las variaciones de Φ_f son más altas que en solución acuosa y metanol, aunque se mantienen dentro del orden de 10^{-2} . En decano ($C_{10}H_{22}$) a $\sim 25^\circ C$, el *cis*-PnA tiene un Φ_f de 0.054 y un τ de 5.2 ns [24].

Sklar et al. [24], mostraron que resulta una relación casi lineal al graficar $\log \Phi_f$ vs. temperatura recíproca (Fig. 5.10). Estos autores definieron el parámetro θ , como el rango en grados recíprocos (K^{-1}) sobre el cual la intensidad de fluorescencia varía por un factor de dos. Por ejemplo si T_2 es la temperatura a la cual Φ_f es la mitad de su valor que en T_1 , entonces $\theta = (1/T_1) - (1/T_2)$. Para $\theta = 0,25 \times 10^{-3} K^{-1}$, tendremos que $T_1 = 20^\circ C$ (293 K) y $T_2 = 43^\circ C$ (316 K). La figura 5.10 también muestra la dependencia de la temperatura del tiempo de vida de fluorescencia del *cis*-PnA en decano. Cuando $\log \tau$ es graficado vs. $1/T$, resulta una relación casi lineal.

El rendimiento cuántico Φ_f esta relacionado con el tiempo de vida τ por la expresión:

$$\Phi_f = k_e \tau = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (5.10)$$

donde $k_e = 1/\tau_0$ es la constante de velocidad de emisión intrínseca. De acuerdo a la figura 5.10, Φ_f y τ varían casi en forma paralela con la temperatura, resulta obvio entonces que k_e , la constante de velocidad de emisión, no sea en absoluto afectada por cambios en la temperatura. La cantidad k_e , es también aproximadamente independiente de la naturaleza del solvente y en decano se mantiene constante en un rango de temperaturas de 12 a 66°C (Fig. 5.10). Las cantidades medibles Φ_f y τ , están relacionadas con las cantidades más fundamentales k_e , la constante de velocidad de emisión, y k_{nr} , la constante no radiativa, por la expresión:

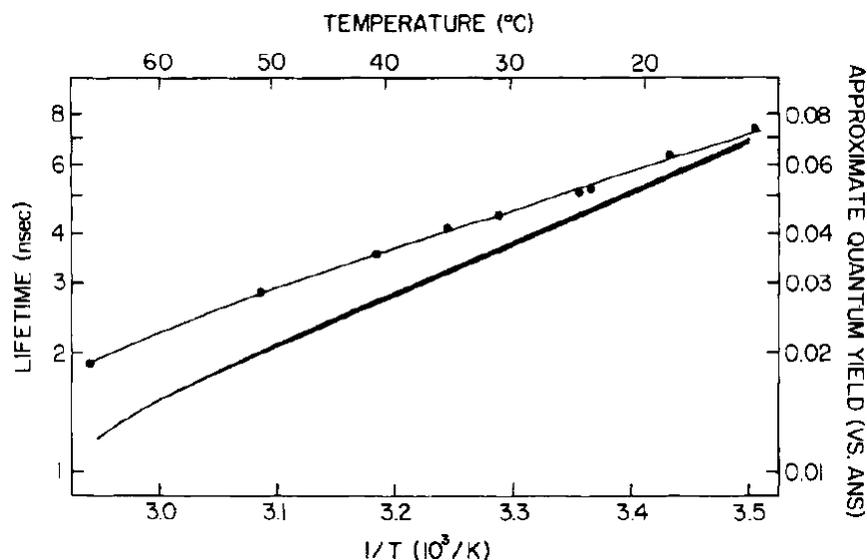


Figura 5.10: Dependencia de la temperatura del tiempo de vida de fluorescencia (círculos) y rendimiento cuántico de fluorescencia del ácido *cis*-parinárico en decano. Imagen adaptada de [24].

$$\Phi_f = \frac{k_e}{k_e + k_{nr}} = k_e \tau. \quad (5.11)$$

Basándonos en la figura 5.10 y en la ecuación 5.10, donde ya mencionamos que k_e se mantiene constante ante cambios de temperatura, es evidente que la cantidad que tiene que cambiar al incrementar la temperatura en la ecuación 5.11, es la constante no radiativa k_{nr} . A partir de esto último, deducimos que al incrementar la temperatura, la constante k_{nr} también incrementa, por lo que Φ_f muestra una disminución tal y como lo muestra la figura 5.10. Como ya lo hemos venido mencionando a lo largo de este trabajo, la temperatura en la superficie de la Tierra primitiva durante el eón Arcaico caía dentro del rango de los 80-85°C, y de acuerdo a lo reportado por Sklar et al. [24] a partir de la figura 5.10, el rendimiento cuántico Φ_f ante estas relativamente elevadas temperaturas, es bastante bajo. Por lo tanto, siguiendo la ecuación 5.11, decimos que el rendimiento cuántico para procesos no radiativos Φ_{nr} será, por así decirlo, el dominante a temperaturas elevadas. De hecho, como lo mostramos arriba, en solventes polares como agua y metanol a $\sim 25^\circ\text{C}$, la cantidad Φ_f para el *cis*-PnA y *trans*-PnA es bastante baja, por lo que para el caso del metanol como solvente tendremos que el proceso no radiativo será altamente eficiente.

Concluimos diciendo que el alto rendimiento cuántico no radiativo Φ_{nr} para el *cis*-PnA y *trans*-PnA a temperaturas elevadas y solventes no polares, se debe a

la propiedad de la intersección cónica que presentan los polienos, cuyo mecanismo de desactivación de la energía del estado electrónico excitado para transitar al estado base por dicha intersección fue explicado detalladamente en la subsección 5.2.1. Hemos propuesto en subsecciones anteriores a partir de unos cuantos pasos, una plausible ruta fotoquímica que pudo haber llevado a la formación de los ácidos grasos conjugados, y con las evidencias encontradas sobre la efectiva desactivación no radiativa de luz en calor por parte de los isómeros geométricos del ácido parinárico expuestas en estas dos últimas subsecciones 5.2.1 y 5.2.2, nuestra hipótesis planteada acerca de que los ácidos grasos conjugados fueron los primeros lípidos en poblar la tierra primitiva y que al igual que los ácidos nucleicos surgieron como estructuras microscópicas disipativas cuyo único fin era el de disipar eficientemente el potencial solar de fotones en el UV-C, se ve ampliamente reforzada.

5.2.3. Quenching fluorescente del triptófano de una proteína por el ácido parinárico

Otra de las características relevantes del ácido parinárico, es que al igual que los ácidos nucleicos puede funcionar como moléculas quencher (ver subsección A.0.3 del apéndice A) para que a partir de una transferencia de energía, desactive la emisión por fluorescencia del aminoácido triptófano. Sklar et al. [94, 24], han mostrado que el ácido parinárico se une a la proteína albumina suero de bovino (ASB) y funciona como un aceptor para la transferencia de energía de la emisión de fluorescencia del triptófano. Sklar et al. [94, 24], analizaron también con bastante detalle los sitios de interacción que mantienen unidas a ambas moléculas, sobre lo cual no hablaremos aquí.

La fluorescencia del triptófano de una proteína generalmente se encuentra entre 330 y 350 nm. El mecanismo de Förster (ver subsección A.0.4 del apéndice A) nos explica que la transferencia de energía del triptófano como donador y ya sea el *cis*-PnA o *trans*-PnA como aceptor, se debe a un traslape espectral entre la fluorescencia del triptófano y la absorción de ácido parinárico (ver Fig. 5.11). Si las distancias entre los triptófanos y los polienos de los ácidos grasos son suficientemente pequeñas, se espera que haya una significativa desactivación de la fluorescencia del triptófano. Las distancias que corresponden al 50 % de la energía transferida del triptófano al *cis*-PnA, se estima que están entre 30 a 45 Å [94]. Mencionamos en la anterior subsección 5.2.2, que Φ_f para el *cis*-PnA en solución acuosa es de 0.001, pero este valor incrementa a aproximadamente 0.04 cuando el *cis*-PnA se une a los triptófanos ASB. Sin embargo, como también dijimos en la subsección 5.2.2, esta cantidad Φ_f se ve fuertemente afectada por las altas temperaturas para el caso del ácido parinárico.

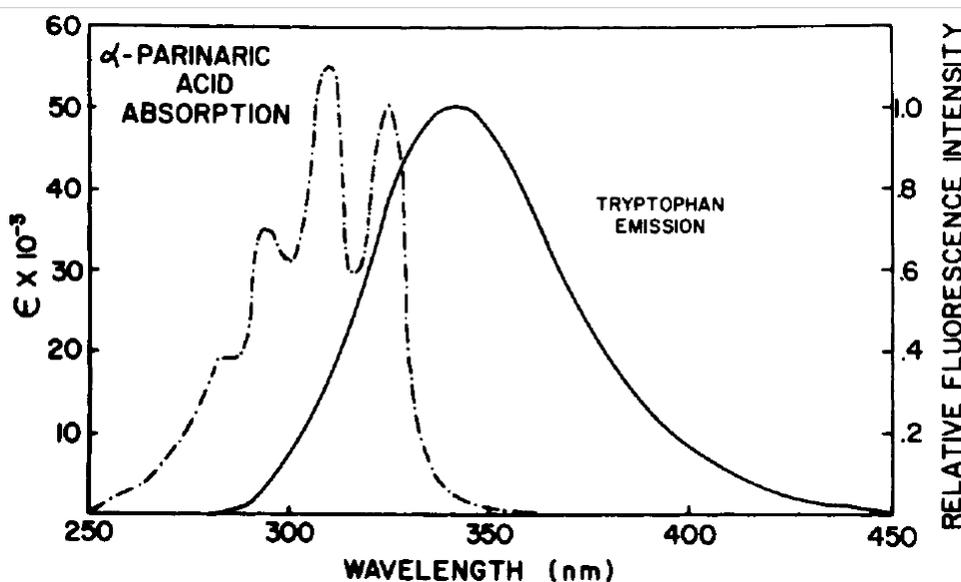


Figura 5.11: Traslape espectral entre el espectro de absorción del *cis*-PnA (ácido α -parinámico) y el espectro de emisión de fluorescencia del triptófano. Imagen adaptada de [94].

La unión del *cis*-PnA a la proteína ASB, trae como consecuencia un considerablemente mayor decrecimiento en la fluorescencia del triptófano que el ácido oleico (Fig. 2.1 (b)). Decimos entonces que los ácidos grasos conjugados, también pueden formar complejos donador-aceptor para disipar más eficientemente la energía del estado excitado del aminoácido triptófano a partir de una transferencia de energía, y que gracias a la intersección cónica que presentan estos ácidos, se tiene un alto rendimiento cuántico Φ_{nr} en un solvente polar como el agua y en las altas temperaturas que predominaban en tiempos del origen de la vida (80-85°C), por lo que la energía transferida de triptófano será desactivada por el ácido parinámico a través de su intersección cónica en calor. Esto último resulta de gran importancia para la TTDOEV, ya que aminoácidos como el triptófano pudieron unirse a las vesículas de ácidos grasos conjugados, dando una mayor estabilidad a la vesícula y al mismo tiempo se lograría una mayor disipación de los fotones solares, lo cual generaría calor en los compartimentos de las vesículas para llevar a cabo los primeros procesos metabólicos de la vida. Pero sobre esto hablaremos un poco más en el capítulo 6.

5.2.4. Replicación Asistida por Calor y Luz Ultravioleta (UV-TAR)

La temperatura de los mares durante el eón Arcaico temprano era de 80-85°C, lo cual nos indica que la desnaturalización del ADN pudo ser posible durante esta época sin la necesidad de enzimas, ya que la temperatura de fusión para cadenas cortas de este ácido nucleico cae justamente dentro de este intervalo de temperaturas. Conforme el gas de invernadero CO₂ se consumía en silicatos carbonatados, la superficie de la Tierra primitiva se iba enfriando gradualmente, llegando a una temperatura promedio que estaría por debajo de las temperaturas de desnaturalización de la doble hélice de ADN, excluyendo al mismo tiempo, la posibilidad de la reproducción del templete. Sin embargo, la desnaturalización de las cadenas dobles tanto de ADN como de ARN, se pudo llevar a cabo gracias a los fotones UV-C que absorben estos pigmentos orgánicos y que disipan eficientemente a través de su intersección cónica en calor sobre sus alrededores. Transcurrido un tiempo lo suficientemente largo, la temperatura local del sitio de los ácidos nucleicos incrementaría debido al calor depositado por la disipación de fotones UV-C, y junto a la absorción de luz infrarroja por parte de las moléculas de agua, la desnaturalización de las dobles hélices sería posible. A este proceso lo hemos llamado *desnaturalización por disipación de fotones*[14, 16]. Ya se ha demostrado experimentalmente la desnaturalización sin enzimas de la doble hélice de ADN utilizando únicamente luz UV-C [95].

Debido a que las cadenas individuales de ADN y ARN son hipercrómicas, es decir, son más eficientes en absorber y disipar fotones UV-C que las dobles hélices, la desnaturalización por luz UV-C incrementaría la tasa de disipación del potencial solar de fotones en el UV-C aproximadamente de 30 a 40 % comparado con la cadena doble. Las cadenas de ADN y ARN permanecerían desnaturalizadas durante el día a través de este mecanismo de absorción y disipación en el UV-C. Estas mismas cadenas desnaturalizadas pudieron funcionar como plantillas para que mononucleótidos y oligos de distintos tamaños que contaban con energía libre adquirida por la interacción con luz UV-C, se juntaran con la cadena plantilla para formar de esta manera cadenas dobles durante la noche (ver Fig. 5.12).

Resulta interesante que algunos aminoácidos pudieron haber contribuido en el mejoramiento de la disipación. Por ejemplo, se ha demostrado que existe una afinidad química para un subconjunto de aminoácidos a sitios que contienen sus codones afines o anticodones [96], lo que hace de este hecho algo relevante para las teorías sobre el origen del código genético, e indicando que existió una era estereoquímica cercana a los comienzos de la vida. Mejía y Michaelian [97] han encontrado que son exactamente estos aminoácidos que tienen afinidad a sus codones y anticodones, los que tienen las propiedades necesarias para fomentar una eficiente disipación a través del mecanismo

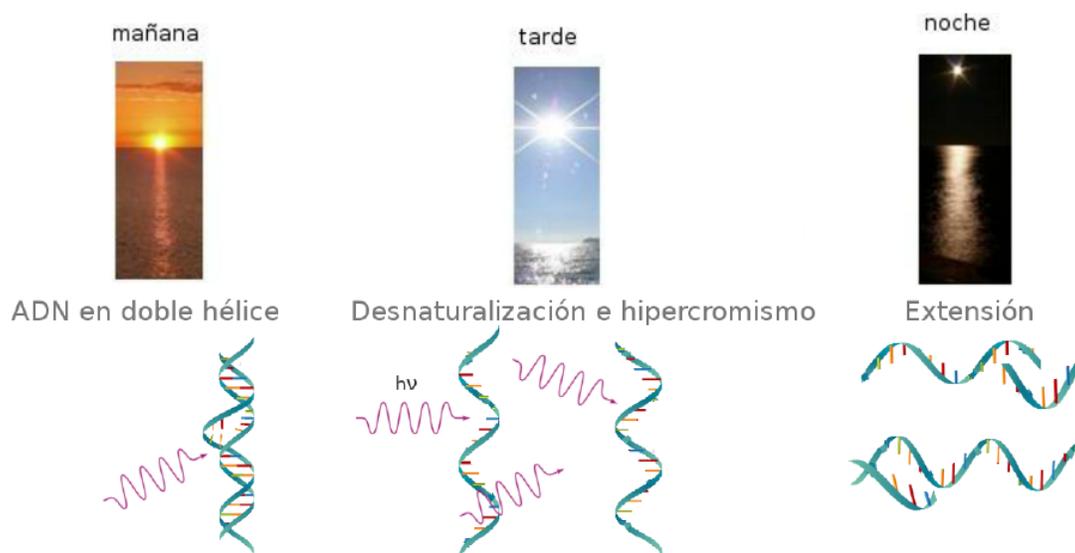


Figura 5.12: Replicación Asistida por Calor y Luz Ultravioleta (UVTAR). El mecanismo UVTAR conecta la selección termodinámica basada en la tasa de disipación de fotones con la replicación del ADN y ARN.

UVTAR¹⁰ para la replicación del ADN y ARN sin la ayuda de enzimas. De acuerdo al análisis realizado por Mejía y Michaelian [97], los primeros aminoácidos en ser codificados fueron los grupos aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptófano) y los positivamente cargados (lisina, histidina y arginina), los cuales tienen una fuerte afinidad química a sus codones y anticodones, haciendo que el mecanismo UVTAR opere más eficientemente.

Los aminoácidos aromáticos tienen una fuerte absorción en la región UV-C, sin embargo, el tiempo de vida de sus estados excitados son del orden de 10^{-9} s, y tienen una significativa eficiencia cuántica para el decaimiento radiativo a través de la fluorescencia. La afinidad de apilamiento natural que existe entre las moléculas aromáticas de los aminoácidos y las bases que conforman a los ácidos nucleicos, mantiene a estos anillos aromáticos lo suficientemente cercanos para permitir que la energía del estado excitado de los aminoácidos sea disipada de forma no radiativa a través de la intersección cónica del ADN y ARN. Se han encontrado evidencias de que la fluorescencia del triptófano es completamente desactivada (ver subsecciones A.0.3 y A.0.4 del apéndice A) cuando nucleobases y nucleosidos son incluidos en la solución [98, 99]. Por lo tanto, los aminoácidos actuando como moléculas antena donantes y el ADN o ARN como aceptores quencher, formarían un complejo donador-aceptor, que resultaría más eficaz en la disipación de fotones de lo que podrían hacerlo sus componentes individuales. Finalmente, la afinidad de los aminoácidos aromáticos

¹⁰Ultraviolet and Temperature Assisted Reproduction, por sus siglas en inglés.

con los oligonucleotidos, contribuiría aún más en la producción de calor local para la desnaturalización de los ácidos nucleicos.

Capítulo 6

Protocélulas

6.1. Estabilización de vesículas de ácidos grasos conjugados a través del proceso de crosslinking

Una vez establecida en el capítulo 4 la posible ruta fotoquímica disipativa que condujo a la formación de los ácidos grasos conjugados, resulta plausible considerar a estas moléculas como los primeros lípidos en aparecer sobre la superficie de los mares del Arcaico, por el simple hecho de que pudieron haber surgido como estructuras microscópicas disipativas, disipando eficientemente (debido a la intersección cónica con que cuentan estas moléculas) el espectro solar UV-C que imperaba en esa época. En lo que a este capítulo respecta, continuaremos hablando sobre el autoensamblaje de ácidos grasos que dieron lugar a las primeras protocélulas que surgieron sobre la superficie de la Tierra primitiva, pero en esta parte, a diferencia de lo tratado en la sección 2.2.3 del capítulo 2, las vesículas estarán formadas de ácidos grasos conjugados con 3 y 4 enlaces dobles de carbono conjugados, lo cual nos permite situar a nuestro modelo de protocélula propuesto, dentro del paradigma de la TTDOEV.

En el capítulo 2, dijimos que las vesículas formadas de ácidos grasos, en general, sean estos conjugados o no, presentan serios problemas cuando se les somete a ambientes similares a los que predominaban en los mares del Arcaico, viéndose afectada su estabilidad, principalmente por un pH ácido (6-6.5) y por las altas concentraciones de sal presentes. En posteriores subsecciones de esta sección, nos enfocaremos en establecer las posibles soluciones a estos inconvenientes a partir de los relevantes

trabajos para el campo de los coloides de Fan et al. [100, 101]. Desde luego, tales inconvenientes afectan a nuestro modelo de protocélula constituida por ácidos grasos conjugados, pero es justamente debido a los muy reactivos enlaces dobles conjugados que presentan, que surge una alta actividad para que se formen enlaces reticulares, por así llamarlos, entre los ácidos grasos conjugados vecinos que constituyen a la vesícula. A este tipo de conexiones cruzadas es lo que en inglés se denomina *cross-linking*, proceso que, de acuerdo a lo que intentamos resolver, podría ayudar a las vesículas de ácidos grasos conjugados a superar su inestabilidad a un pH ácido y a las altas concentraciones de sal.

6.1.1. Propiedades que presentan las vesículas de ácidos grasos conjugados sometidas al proceso de crosslinking

El crosslinking, es el término general para el proceso de formar enlaces covalentes o secuencias relativamente cortas de enlaces químicos para unir dos cadenas poliméricas como lo muestra la figura 6.1. Los polímeros pueden ser sintéticos o naturales (como las proteínas). El proceso de crosslinking puede ser generado de diversas formas, como por ejemplo por radicales libres a partir de un iniciador y calor, por condensación, pero lo más importante es que también puede ser llevado a cabo por radiación ultravioleta, que comparado con la polimerización por radicales libres y condensación, la radiación UV es una ruta barata para obtener el crosslinking y generalmente se realiza a temperatura ambiente. Otra ventaja de obtener el crosslinking por radiación UV, es que es una forma segura y limpia de polimerización, ya que no puede deteriorar las propiedades del polímero, además de que no necesita de ningún iniciador.

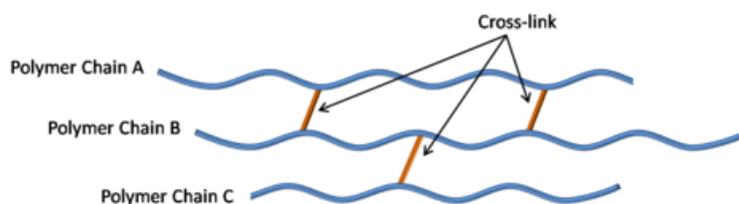


Figura 6.1: Cadenas de polímeros sometidas al proceso de crosslinking.

Fan et al. [100, 101] han sido los primeros en utilizar el proceso de crosslinking como un método para superar el problema de la inestabilidad que presentan las vesículas ¹ de ácidos grasos conjugados, ya que estas, al igual que las vesículas de

¹Fan et al., llamaron a estos autoensamblajes de ácidos grasos ufosomas, nosotros utilizaremos el término de vesículas.

ácidos grasos insaturados no conjugados vistas en la sección 2.2.3 del capítulo 2, se mantienen estables en condiciones ambientales muy restringidas. Anteriormente, se había logrado la estabilidad de vesículas conformadas por lípidos aniónicos en solución acuosa a través del proceso de crosslinking entre los enlaces dobles terminales de estos lípidos [102, 103], así como también la estabilidad de vesículas de ácido 10-undecenoico (AUD) fue mejorada a través del mismo proceso [104]. La razón por la cual no ha sido obtenida dicha estabilidad en vesículas conformadas por ácidos grasos insaturados, como por ejemplo el ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), el ácido linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$) y el ácido linolénico ($C_{18}H_{30}O_2$), es por que los enlaces dobles de estos lípidos no son conjugados y están localizados en medio de las moléculas, resultando, debido a esto, un largo impedimento estérico ². El método utilizado por Fan et al. [100, 101] para obtener el crosslinking en las vesículas de ácidos grasos conjugados, no fue a través de luz UV, sino termoinducido. Estos investigadores añadieron también un iniciador (persulfato de amonio) a la mezcla a una temperatura de 80°C bajo una atmósfera de N_2 . Ya se logró obtener una vesícula estable introduciendo en la bicapa lipídica ácido 10,12-pentacosadinoico (APCD) y atada químicamente al liposoma por crosslinking de enlaces triples conjugados en la parte media de la molécula de APCD utilizando luz UV [105].

Los ácidos grasos utilizados por Fan et al. [100, 101] para estudiar la estabilidad de las vesículas formadas por medio del proceso de crosslinking, fueron los ácidos linoleicos conjugados (ALC) (ver Fig. 2.3 (a)). Una vez logrado el crosslinking entre los ácidos de la vesícula formada, el pico de absorción característico de los enlaces dobles conjugados centrado en 234 nm en el espectro UV desaparece, lo cual indica que las moléculas de ALC se enlazan entre sí, y el grado de crosslinking de los enlaces dobles está aproximadamente completo (Fig. 6.2 (A)). Las vesículas de ALC sometidas a crosslinking presentan un tamaño medio de 41.5 ± 8.5 nm como se muestra en la distribución del tamaño (Fig. 6.2 (B)). También estas vesículas tienen un diámetro de alrededor de 20–50 nm observado mediante la técnica TEM ³ (Fig. 6.2 (C)). En la figura 6.2 (D) se observa por la técnica TEM a las vesículas formadas más de cerca, donde se encontró que presentan un tamaño promedio y un espesor promedio en la bicapa de 48 ± 2 y 2.7 ± 0.5 nm respectivamente.

Otra de las cosas dignas de mención sugeridas por Fan et al. [100, 101], es que a diferencia del arreglo molecular “cola a cola” que presentan los ácidos oleico (AO) y decanoico (AD) dentro de una bicapa lipídica, en una bicapa conformada por ácidos linoleicos conjugados (ALC), el arreglo de estas moléculas dentro de la membrana es “lado a lado” (Fig 6.3). Para el caso de una bicapa constituida por AO, su espesor

²Este efecto es muy común en química orgánica, y se produce cuando el volumen ocupado por un grupo funcional o átomo en una molécula impide que otra parte de la misma reaccione. Dicho de otro modo, el efecto estérico, se da cuando la estructura o reactividad de una molécula es afectada por el tamaño físico y proximidad de partes vecinas de la molécula.

³Transmission electron microscopy.

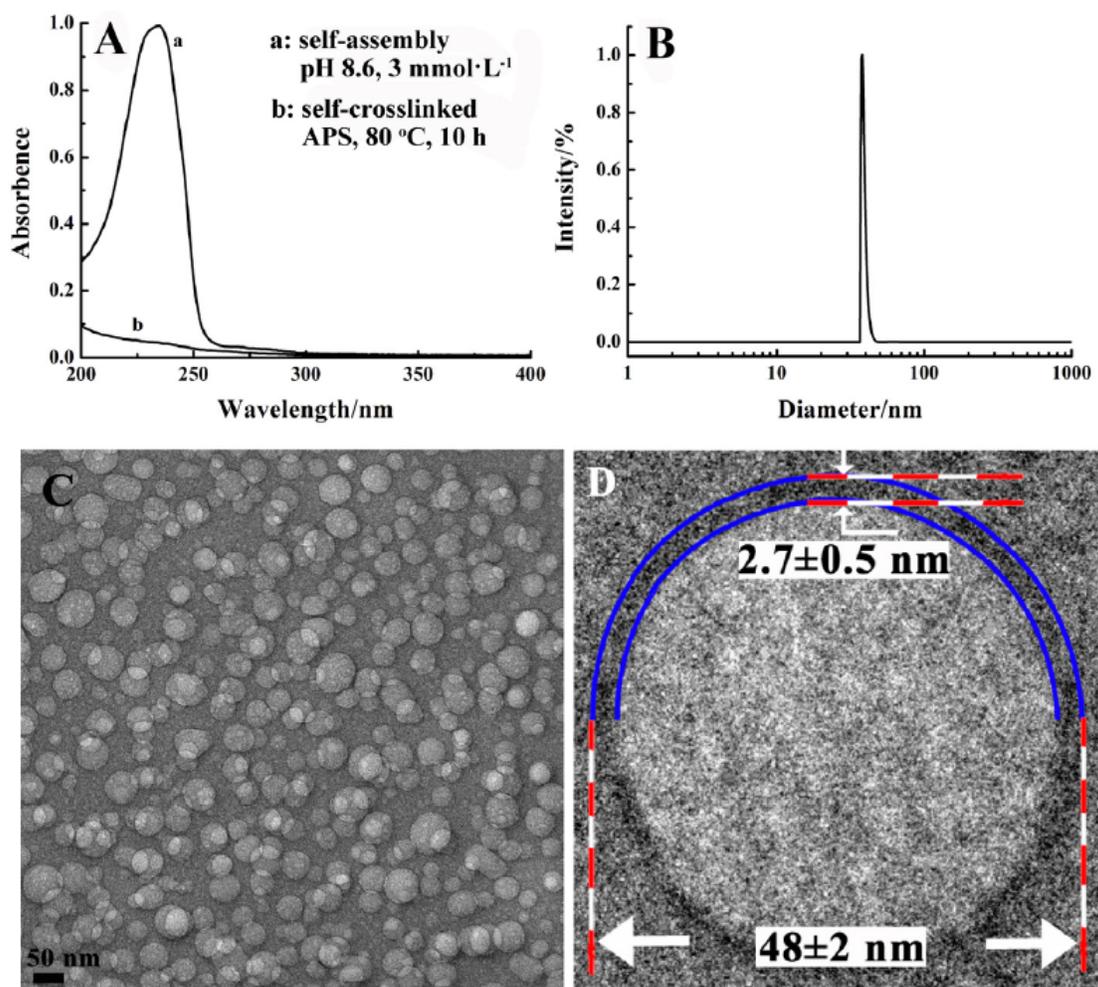


Figura 6.2: Espectro UV de una solución acuosa de ácidos linoleicos conjugados (3 mmolL⁻¹) a un pH de 8.6 antes y después del crosslinking (A). Distribución del tamaño de las vesículas de ácidos linoleicos conjugados una vez llevado a cabo el proceso de crosslinking (B). Y las imágenes TEM (C, D) son las vesículas de ácidos linoleicos conjugados con sus enlaces dobles conjugados sometidos a crosslinking. Imagen adaptada de [101].

está un poco por debajo del doble de la longitud de la cadena de AO como lo muestra la figura 6.3. El espesor de la bicapa de un vesícula de ALC unidos por crosslinking es mayor que la longitud de una molécula de ALC extendida pero mucho más corta que el doble de la longitud de la cadena de ALC. Esto sugiere que en las hojas interna y externa de la bicapa, los ácidos grasos están intercalados o están considerablemente distorsionados debido a los enlaces dobles conjugados en la parte media de la cadena hidrofóbica. A partir de lo anterior, se concluye que en lugar de la longitud de las cadenas de ácidos grasos, el espesor de la bicapa de las vesículas, depende más probablemente del arreglo de los ácidos grasos dentro de la membrana ya sea “cola

a cola” o “lado a lado”, lo cual es gobernado por la localización, número y grado de conjugación de los enlaces dobles.

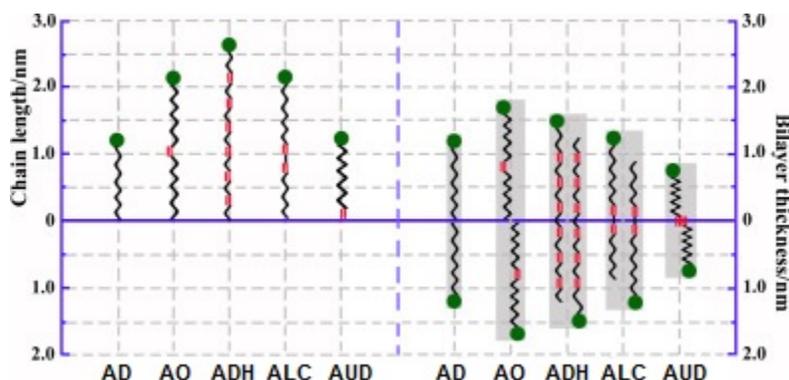


Figura 6.3: Longitud máxima de las cadenas de ácidos grasos comparada con el espesor de las bicapas de las correspondientes vesículas, así como sus posibles arreglos dentro de la membrana. El ADH representa el ácido decosaheptaenoico, ya que este lípido no se menciona en el texto. Imagen adaptada de [101].

Un mecanismo tentativo propuesto por Fan et al.[100, 101] para explicar la formación de vesículas estables de ALC a través del autoensamblaje de estos lípidos seguido por el proceso de crosslinking es mostrado en la figura 6.4. De acuerdo a lo mostrado en la figura 6.4, la inserción de moléculas de ALC en el ensamblaje compuesto también por ALC iónicos, pueden parcialmente provocar un efecto pantalla en las repulsiones electrostáticas ejercidas entre los ALC iónicos. Debido a esto, los puentes de hidrógeno junto con las interacciones hidrofóbicas entre las especie de ALC, generan un arreglo molecular más compacto en el ensamble, favoreciendo la formación de vesículas. De esta manera, los enlaces dobles de las moléculas de ALC en las vesículas constituidas por estos lípidos, pueden polimerizarse ya sea en la misma capa laminar (es decir, polarización lineal), o por una compresión de las moléculas de ALC en las capas laminares tanto interna como externa dentro de la bicapa lipídica, y de esta forma obtener el crosslinking en el interior de la membrana que conforma a las vesículas de ALC.

6.1.2. Estabilidad de las vesículas de ALC a pH ácido, al agua dura

Como lo hemos venido diciendo, las vesículas de ALC se mantienen estables únicamente en una región muy estrecha de pH, fuera de ese pequeño rango de pH mostrado en la figura 2.10, las vesículas colapsan o se convierten en micelas. Sabemos que los mares del Arcaico eran ligeramente ácidos, lo cual imposibilitaría la formación

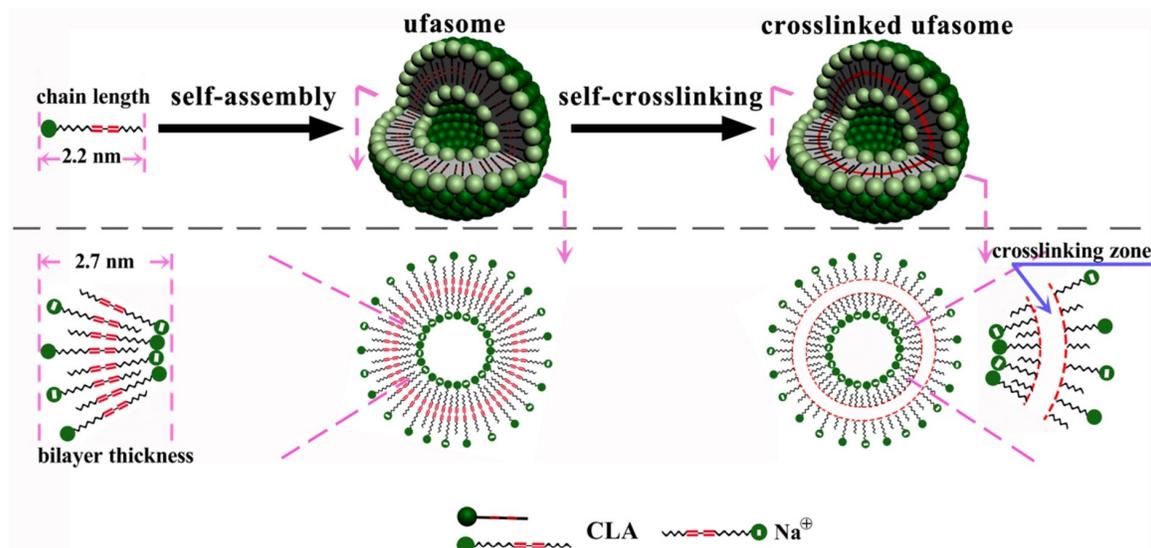


Figura 6.4: En la parte superior de la figura, se aprecia la transición de moléculas de ALC autoensamblados en vesículas a vesículas de ACL sometidas a crosslinking. En la parte inferior, podemos observar el perfil de la sección transversal de la vesícula. Imagen adaptada de [101].

de vesículas de ALC, y de acuerdo a lo argumentado en la subsección 2.2.2 donde se habló sobre el efecto de la sal y en la sección 4.1, desde el enfoque de la TTDOEV, la vida surgió inexorablemente sobre la superficie de los mares del Arcaico. Fan et al.[100, 101] ensayaron la estabilidad de las vesículas de ALC antes y después de verse sometidas al proceso de crosslinking a partir de su sensibilidad al pH, y observaron la estabilidad después del ajuste del pH mantenido durante 48 horas. En la parte del centro de la figura 6.5 (B), observamos que la solución de vesículas de ALC con crosslinking se mantiene visualmente clara para el amplio rango de pH que va de 1 a 14. Esto es contrario a lo observado cuando se cambia el pH digamos de 8.6 a 6.9 en una solución de vesículas de ALC sin crosslinking, es decir, las vesículas son muy inestables y en un pH ligeramente ácido colapsan, lo que hace que la solución se vuelva más turbia como lo muestra la figura 6.5 (A).

Fan et al.[100, 101] verificaron la estabilidad de las vesículas de ALC a partir de las curvas mostradas en la figura 6.5 (B), las cuales indican que la variación del pH no tuvo ningún efecto sobre la intensidad del scattering ni sobre el diámetro de las vesículas de ALC con crosslinking. Lo que Fan et al. también encontraron (específicamente en la referencia [100]) es que en una solución de agua dura ⁴ las vesículas de ALC con crosslinking muestran cierta resistencia y por lo tanto estabilidad a este ambiente iónico, no sucediendo lo mismo para vesículas de ALC sin crosslinking. A

⁴Es aquella agua que contiene un alto nivel de minerales, en particular sales de magnesio y calcio.

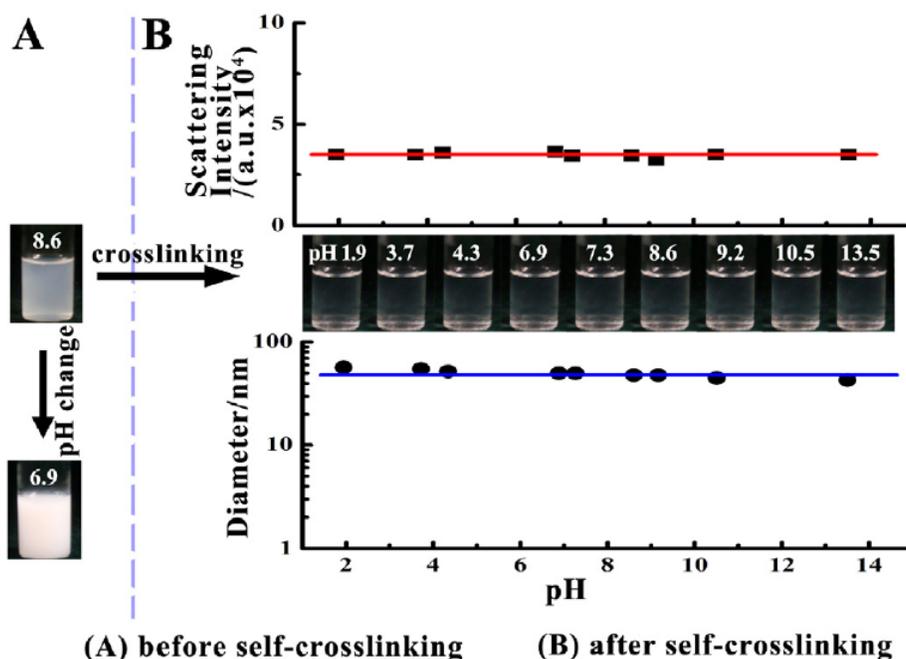


Figura 6.5: Prueba de estabilidad de las vesículas de ALC con crosslinking, en respuesta al pH. Imagen adaptada de [101].

pesar de que Fan et al. [100] se enfocaron únicamente en el caso específico de iones de calcio, lo relevante de sus resultados es que las vesículas de ALC con crosslinking no tan sólo pueden resistir ambientes con valores de pH ácidos, sino también un ambiente iónico, lo cual nos indica que pudo haber sido también gracias a este mecanismo, que las vesículas de ácidos grasos conjugados se mantuvieron estables en los salados mares del Arcaico.

Evidentemente, las vesículas de ALC de Fan et al.[100, 101] no fueron tratadas como modelos de protocélulas enfocadas al tema del origen de la vida, pero debemos decir que las características con que cuentan estas vesículas de ALC de acuerdo a lo reportado por estos autores, resultan interesantes desde el punto de vista de la TTDOEV, ya que son los ácidos grasos conjugados, los lípidos que en este trabajo estamos considerando a modo de hipótesis como los primeros en surgir sobre la superficie de la Tierra primitiva. Resumiendo lo encontrando por Fan et al., es que los ALC son capaces de autoensamblarse para formar vesículas a temperaturas de 70 a 80°C, y que debido a la conjugación y al arreglo que presentan estos lípidos dentro de la membrana, sus enlaces dobles conjugados pueden unirse por medio del mecanismo de crosslinking, lo que le brinda a la vesícula una mayor estabilidad a amplios rangos de pH y a un ambiente de intensidad iónica alta. Es debido a tales propiedades que presentan estos autoensamblajes, lo que nos motiva a sugerir que las vesículas de ácidos grasos conjugados, dentro del paradigma de la TTDOEV, fueron

las primeras protocélulas en poblar la superficie de los mares del Arcaico.

6.2. Permeabilidad y estabilidad de vesículas de ácidos grasos a altas temperaturas

Una importante cuestión no abordada hasta ahora en este trabajo dentro del contexto de las vesículas de ácidos grasos como modelos de protocélulas, es el de la *permeabilidad*. Es verdad que ya se ha investigado sobre la permeabilidad de moléculas orgánicas en vesículas de ácidos grasos, sin embargo, los ácidos utilizados son no conjugados y por lo tanto las vesículas no están sometidas al proceso de crosslinking. Fan et al.[100, 101], únicamente analizaron la microencapsulación y liberación in vitro de 5-fluorouracil (5-FU) usando vesículas de ALC con crosslinking a un pH de 8.6 y temperatura de 80°C, encontrando una eficiencia de atrapamiento de 5-FU de 34.9% y una liberación acumulativa de 51.4% durante 1 hora.

En la subsección 2.2.3 del capítulo 2, dijimos que se ha encontrado que vesículas de ácidos grasos son termoestables para intervalos de temperatura que van de 0 a 100°C [3]. Mansy y Szostak [3], se dieron a la tarea de investigar —una vez probada la estabilidad térmica de vesículas de ácidos grasos— la posibilidad de separar térmicamente a las cadenas dobles de polímeros genéticos en el interior de las vesículas (un proceso parecido a UVTAR, pero sin tener en cuenta la disipación). Estos autores probaron la estabilidad de las vesículas encapsulando un oligodesoxinucleótido 10-mer (dA₁₀) marcado con fluoresceína, eliminando el ADN no encapsulado mediante cromatografía de exclusión de tamaño. Vesículas de ácidos miristoleico puro (C14:1) liberaron pequeñas cantidades de ADN después de 1 hora a 50°C incrementando las cantidades liberadas a más altas temperaturas ($\approx 10\%$ – 20% liberados después de 1 hora a 60-80°C). Las vesículas de ácido palmitoleico (C16:1) y oleico (C18:1) fueron completamente estables a 90°C, pero mostraron un 30-35% de fuga de ADN atrapado después de 1 hora a 100°C. Por lo tanto, el aumento de la longitud de la cadena incrementa la estabilidad térmica de la membrana lipídica.

Mansy y Szostak [3] se enfocaron en analizar vesículas compuestas de cadenas cortas de ácidos grasos (C₁₀ átomos de carbono), argumentado que estas cadenas son prebióticamente más plausibles. Vesículas formadas con cadenas cortas, son incapaces de retener dA₁₀ a temperaturas elevadas. Para superar este problema, se ha demostrado que vesículas formadas por una mezcla de hidrocarburos, alcoholes, aldehídos y ésteres de glicerol [106], muestran una mayor termoestabilidad, además de ser capaces de encapsular ácidos nucleicos y retenerlos por breves periodos de tiempo a altas temperaturas. Hemos visto, sin embargo, que es posible formar en una interfa-

ce aire/agua cadenas de ácidos grasos con C_{18} átomos de carbono, aunque la mezcla de la membrana lipídica con otros compuestos, podría mejorar la resistencia de la vesícula a los efectos de los cationes divalentes [106]. Otra de las cosas observadas por Mansy y Szostak, es la resistencia que muestran las vesículas de ácidos grasos a termociclos de 2 min a 20°C y 2 min a 90°C , observando también que después de 20 ciclos no hubo pérdida de ácidos nucleicos.

A partir de la estabilidad que presentan las vesículas de ácidos grasos a los ciclos térmicos, se llevo a cabo por un proceso de calentamiento y enfriamiento la separación de la doble hélice de ADN y su posterior reconstitución dentro de las vesículas [3]. Se observó también, que la permeabilidad de los nucleótidos mejora significativamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas por ejemplo, se demostró que la permeabilidad de monofosfatos de nucleósidos inactivados fue significativamente más lenta que la de nucleosidos activados [107], sin embargo, la permeabilidad de monofosfatos de nucleósidos no activados polares incrementa dramáticamente a altas temperaturas. Oligonucleótidos cortos pueden también cruzar las membranas a altas temperaturas [3]. Queda demostrado a partir de este interesante trabajo de Mansy y Szostak [3], el importante rol que juega la temperatura para la mejoría de la permeabilidad de ácidos nucleicos en las vesículas de ácidos grasos.

6.3. Disipación de fotones UV-C de las vesículas de ácidos grasos conjugados

Como discutimos en la sección anterior, el trabajo de Mansy y Szostak [3] resulta interesante por el hecho de que al parecer las primeras células tomaron ventaja de su estabilidad a los ciclos térmicos con variaciones de 20 a 90°C para facilitar tanto la separación de la cadena de ADN al interior de la vesícula, como la rápida absorción de nutrientes cuando se hacían presentes las altas temperaturas. Sin embargo, para estos autores, el proceso específico de desnaturalización y replicación de la doble hélice de ADN, es llevado a cabo en ambientes con grandes y/o frecuentes fluctuaciones de temperatura, como lo podrían ser ubicaciones cercanas a superficies sujetas a variaciones de temperaturas diurnas, así como también cerca de fuentes de calor tal como los respiradores hidrotermales y las aguas termales. Lo que nosotros proponemos en contraste a lo sugerido por Mansy y Szostak, es que la desnaturalización y replicación del ADN en el interior de las vesículas, es posible gracias al calor producido en sus compartimentos, donde la fuente de calor es la fuerte disipación de fotones por los ácidos grasos conjugados que constituyen a las vesículas; por lo que el mecanismo UVTAR continuó eficazmente operando, tal y como se explicó en la subsección 5.2.4.

Naturalmente, la temperatura promedio de la Tierra primitiva iba gradualmente disminuyendo, mientras los gases de invernadero se disolvían en el mar, incorporándose a los carbonatos de calcio. Se estima que de alrededor de 80°C hace 3.8 Ga, la temperatura cayó a $70\pm 15^{\circ}\text{C}$ durante el período entre 3.5-3.2 Ga [108]. Debido a esta disminución en la temperatura de los mares del Arcaico, la posibilidad de desnaturalizar la doble hélice de ADN se veía obstaculizada, incluso el mecanismo UVTAR ante esas disminuidas temperaturas ya no resultaría tan eficiente, por lo que tuvo que haber surgido una forma de adaptación que permitiera la recurrente desnaturalización del ADN y ARN durante el día.

La selección termodinámica, en base a los principios establecidos por la TT-DOEV, continuó operando durante este tiempo de enfriamiento, ya que la radiación UV-B y UV-C aún incidían sobre la superficie terrestre con gran intensidad. Fue en esta época, cuando pudieron haber surgido las primeras protocélulas, cuyas membranas lipídicas constituidas por ácidos grasos conjugados, contribuyeron a la fuerte disipación del potencial solar de fotones en calor (fotones infrarrojos). El calor disipado por los ácidos grasos conjugados que formaban a las membranas, quedaría gran parte de éste, atrapado en los compartimentos de las vesículas, donde también habitarían nucleótidos, oligonucleótidos, cadenas dobles de ADN, aminoácidos, iones, etc. que sometidas al calor mantenido al interior de las vesículas, se lograría la desnaturalización y replicación del ADN y ARN por medio del mecanismo UVTAR (Fig. 6.6).

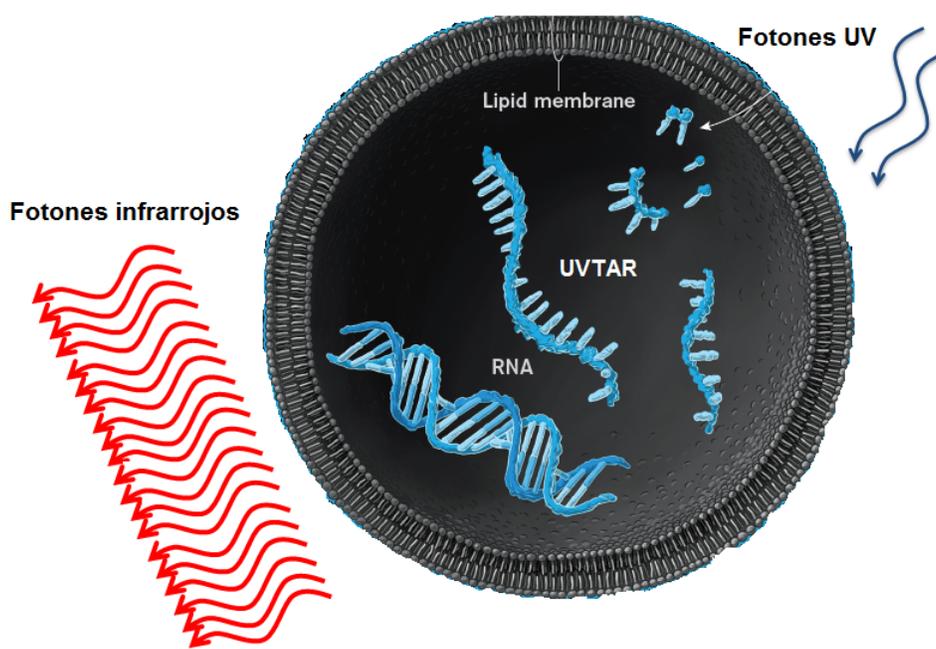


Figura 6.6: Proceso UVTAR operando en los compartimentos de las protocélulas de ácidos grasos conjugados (ver texto).

Como habíamos dicho en la sección anterior, las primeras protocélulas de ácidos grasos conjugados, no pudieron haber estado restringidas a la conformación de sus membranas por un sólo tipo de ácido carboxílico. Ya se ha investigado la posibilidad de que en diversos modelos de protocélulas (que en la gran mayoría de los casos suelen estar conformadas por ácidos grasos), la membrana lipídica que las recubre esté compuesta por una variada mezcla de moléculas anfífilas que incluyen largas cadenas de alcoholes, monoacrilato de glicerol entre algunas otras; que contribuirían a una menor sensibilidad de los cationes divalentes por parte de las vesículas [106, 109]. Esto sin duda ayudaría a las vesículas, junto con los enlaces unidos por crosslinking al interior de las membranas, a mantener una mayor resistencia a las sales divalentes que abundaban en los mares primitivos.

La membrana lipídica del modelo de protocélula que estamos proponiendo, está conformada por ácidos grasos con 3 y 4 enlaces dobles conjugados. El ácido parinárico pierde uno de sus enlaces dobles para someterse al proceso de crosslinking y brindar estabilidad a la vesícula. Podemos suponer que no todos los ácidos parináricos que conforman la membrana se enlazan por crosslinking, algunos pueden verse libres de este proceso. Sabemos que los ácidos linolénicos conjugados (ver Fig. 2.3 b)), presentan un máximo de absorción a una longitud de onda de 260 nm, y de acuerdo a lo expuesto en las subsecciones 5.2.1 y 5.2.2 del capítulo 4, estos ácidos linolénicos conjugados también pudieron disipar eficientemente la luz UV-C absorbida (a través de su intersección cónica) en calor al interior de la vesícula.

Un hecho importante para nuestro modelo de protocélula es que se ha demostrado que hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)⁵, se incorporan a las membranas de las vesículas de ácidos grasos, ayudando a incrementar la estabilidad de las vesículas a altos grados de salinidad, así como a altas temperaturas y amplios rangos de pH [111]. Pero lo más relevante, es que los PAHs incrustados en las membranas lipídicas, pudieron incrementar, y por lo tanto hacer más efectiva, la disipación del potencial solar de fotones en las vesículas. Como vimos en la subsección 5.2.3 del capítulo 4, otra asociación que se pudo haber dado en el interior o sobre las membranas de las protocélulas de ácidos grasos conjugados, es la incorporación de aminoácidos aromáticos, tal como el triptófano. Dado que el ácido parinárico puede funcionar como un quencher, es a través de un proceso de transferencia de energía, que puede desactivar la fluorescencia del triptófano, y dado también que el ácido parinárico cuenta con la propiedad de la intersección cónica, la disipación en calor a través de dicha intersección es más eficiente. Los pigmentos atados a la membranas de las protocélulas, formarían en conjunto, un complejo molecular con el único fin de disipar con una

⁵Estas moléculas PAHs, abundan en el medio interestelar, en regiones galácticas y extragalácticas, discos protoplanerios y objetos en el sistema solar. Los PAHs absorben fuertemente en la región UV/Vis, por lo que se especula que surgieron como estructuras microscópicas disipativas como una respuesta termodinámica fuera del equilibrio, para disipar el potencial estelar de fotones impuesto [110].

mayor eficacia los fotones que impactaban sobre la membrana lipídica (ver Fig. 6.6), por lo que dicha asociación de pigmentos orgánicos, pudo dar lugar a diferentes e ingeniosos mecanismos que harían posible una mejor disipación del potencial solar impuesto, que gradualmente se desplazaría hacia longitudes de onda más largas de mayor intensidad. Dichos mecanismos serían termodinámicamente seleccionados, lo cual finalmente llevaría al surgimiento de las primeras formas de vida, que con sus incipientes procesos metabólicos intrínsecos disipando longitudes de onda más largas, poblarían la faz de la Tierra.

Conclusiones

La termodinámica de no equilibrio dentro del régimen no lineal —como lo hemos analizado a lo largo de este trabajo— resulta ser una buena base fisicoquímica, sobre la cual se fundamenta el surgimiento de la vida en la Tierra, partiendo de la formación de las moléculas orgánicas que la componen. En este trabajo específicamente, hemos demostrado que una de las moléculas de mayor relevancia para la vida como son los lípidos, surgieron como respuesta para fomentar la disipación en calor de fotones UV-C emitidos por el Sol en el Arcaico. Los compuestos primordiales que predominaban en ésta era geológica —particularmente CO_2 como la mayor fuente de carbono y H_2O — estuvieron sometidos a la intensa radiación UV-C que llegaba a la superficie de la Tierra primigenia, siendo ésta luz ultravioleta, la fuerza impulsora que a través de una ruta fotoquímica condujo a la autoorganización del sistema molecular para formar a los ácidos grasos conjugados con tres y cuatro enlaces dobles de carbonos conjugados. Los ácidos grasos conjugados resultaron ser los lípidos que se formaron a partir de la mezcla de CO_2 , H_2 y iones de hierro F^{2+} disueltos, además de que estos ácidos grasos son los lípidos que mejor disipan en calor la luz UV-C que absorben.

Hemos establecido también, que los ácidos grasos conjugados con C_{18} átomos de carbono, resultan ser buenos candidatos para la formación de vesículas que servirían como modelos de protocélulas, ya que gracias al sistema conjugado que presentan, les permite tener una mayor resistencia a ambientes acuosos con amplios rangos de pH, así como a una alta intensidad iónica, tal como era en los mares de Arcaico.

Hemos podido confirmar que no hace falta limitarnos a ambientes muy específicos como los respiradores hidrotermales para buscar indicios del desarrollo de la química prebiótica, ya que una fuente muy importante de material orgánico, dados los interesantes procesos fotoquímicos que se dan en esta región, es la interfaz aire/agua. La ruta fotoquímica trazada en este trabajo para la formación de los ácidos grasos conjugados, se llevo a cabo en esta región del océano primitivo. Es interesante que en la interfaz aire/agua no hacen falta catalizadores ni sensibilizadores, para que se produzcan los diversos mecanismos fotoquímicos que den lugar a la formación de compuestos orgánicos, únicamente con una alta concentración de material orgánico

simple recubierto en la interfaz y sometida a luz UV-C, resulta suficiente para desencadenar la fotoquímica que pudo haber sido de gran importancia para la química prebiótica, de acuerdo al paradigma que en este trabajo proponemos.

Naturalmente, aún quedan muchas interrogantes importantes respecto a la síntesis fotoquímica disipativa de los ácidos grasos conjugados, sin embargo, este trabajo nos permite entrever la posibilidad –en base a los principios establecidos por la TTDOEV– de que los primeros lípidos pudieron ser formados a través de una ruta fotoquímica sobre la superficie de los mares del Arcaico, sin necesidad de tener que recurrir a los ambientes geológicos del fondo del océano o a algún hipotético origen extraterrestre. El siguiente paso sería llevar las hipótesis planteadas en este trabajo al laboratorio, empezando evidentemente, con algunos experimentos sencillos que nos marquen la pauta de que vamos por el camino correcto. Este trabajo también podría contribuir en la construcción epistemológica de los todavía poco firmes fundamentos sobre los que yace el incipiente campo de la Astrobiología, debido a que aún se necesitan bases teóricas más sólidas que soporten a las hipótesis y teorías propuestas.

Apéndice A

Mecanismos de desactivación de la energía del estado excitado y procesos fotofísicos bimoleculares

Uno de los principales propósitos de la TTDOEV es tratar de entender y esclarecer los mecanismos de desactivación de la energía depositada en el estado excitado de los pigmentos orgánicos debido a la absorción del potencial solar de fotones UV-C que prevalecía durante el Arcaico, por lo que consideramos conveniente hablar en este apéndice –de forma muy resumida y un tanto cualitativa– acerca de las rutas de desactivación más comunes por las que las moléculas excitadas llegan al estado base (un análisis mucho más completo sobre temas de fotoquímica y fotofísica puede consultarse en las referencias [112, 113]). Afortunadamente, para la mayoría de los propósitos, sólo las energías de los estados excitados más bajos son de interés para los fotoquímicos. La figura A.1, conocida como *diagrama de Jablonski*, muestra tres superficies de energía que corresponden al estado base S_0 ¹ y una vez que la molécula absorbe un fotón pasará a un primer estado excitado singlete S_1 o a algún estado con espín alternativo siendo el estado triplete T_1 el más común. En pocas palabras, el diagrama de Jablonski, identifica los procesos fotofísicos fundamentales que se deben considerar cuando las moléculas son irradiadas por luz UV/Vis.

Como lo señala la figura A.1, en el paso 1, el cromóforo evidentemente absorbe un fotón UV/Vis. La transición de S_0 a S_1 es esencialmente instantánea, esta ocurre en un intervalo de tiempo de 10^{-16} - 10^{-14} s. La rapidez a la que ocurre la absorción se debe a que únicamente el movimiento de los electrones está involucrado. El

¹Por lo general, en el estado base, las moléculas se encuentra en el estado singlete. Un caso excepcional es el O_2 , que se encuentra en el estado triplete.

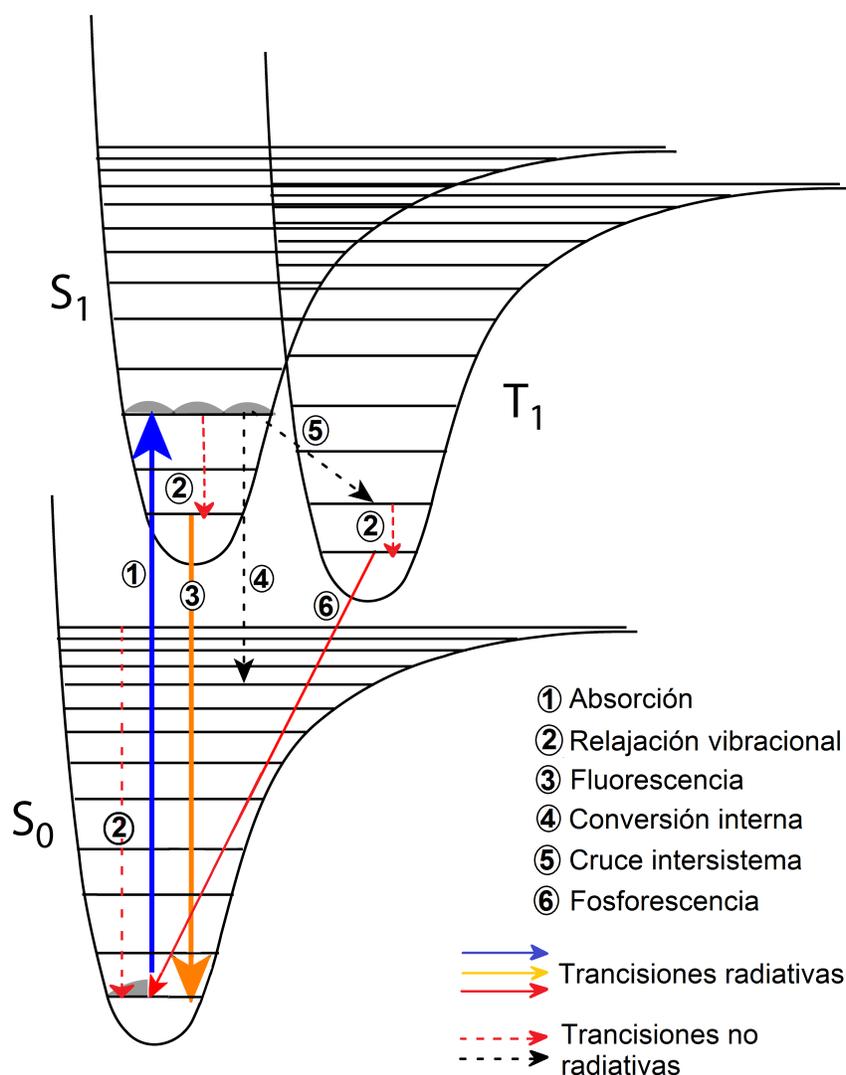


Figura A.1: Diagrama de Jablonski. Ver el texto para una discusión de los diferentes mecanismos de desactivación.

movimiento del núcleo, debido a su enorme masa comparada a la de los electrones, es mucho más lento que estos, ocurriendo en una escala de tiempo de 10^{-13} - 10^{-12} s. Este hecho conduce a un concepto considerado clave en fotoquímica y fotofísica, llamado *principio de Franck-Condon*².

²Este principio establece que las transiciones electrónicas ocurren más rápido que los movimientos nucleares, la absorción es vertical sobre un eje que representa el movimiento nuclear (eje x en un diagrama de Jablonski). Esto significa que las transiciones electrónicas son más favorables cuando las geometrías (posiciones nucleares) del estado final e inicial son las mismas.

A.0.1. Procesos no radiativos

Relajación vibracional

La *relajación vibracional* representa el paso 2 de la figura A.1. En este paso, naturalmente, no son emitidos fotones. Las moléculas excitadas vibracionalmente tenderán a disipar su exceso de energía vibracional (termalizar) por interacciones (colisiones) con las moléculas de los alrededores. En solución, donde las tasas de colisión son del orden de 10^{13} s^{-1} , la relajación vibracional total ocurre en una escala de tiempo de picosegundos.

Conversión interna y cruce intersistema

Transiciones no radiativas entre estados de igual o diferente multiplicidad de espín son llamados *conversión interna* (paso 4, Fig. A.1) y *cruce intersistema* (paso 5, Fig. A.1) respectivamente. La conversión interna dentro de cada variedad de estado excitado de cualquier multiplicidad dada (esto es, $S_n \rightsquigarrow S_1$ y $T_n \rightsquigarrow T_1$) es excesivamente rápida (del orden de picosegundos). Una vez digamos, que se da la transición $S_1 \rightsquigarrow S_0$ por conversión interna, el exceso de energía, por relajación vibracional, se disipa al medio circundante en forma de calor. El proceso de cruce intersistema, por otro lado, es un poco más complejo, por lo que nos limitaremos únicamente a decir que este proceso es la interconversión de diferentes estados de espín. Por ejemplo, este proceso entre los estados excitados más bajos de cualquier multiplicidad, se escribe como $S_1 \rightsquigarrow T_1$, y puede ser de rápido a moderadamente rápido (de subnanosegundos a nanosegundos).

A.0.2. Procesos radiativos

Fluorescencia y fosforescencia

La conversión de S_1 de regreso a S_0 con la concomitante emisión de un fotón (paso 3, Fig. A.1) es lo que se le conoce como *fluorescencia*. La fluorescencia es un proceso generalmente bastante rápido, con constante de velocidad de reacción k_f que caen dentro de un intervalo de $10^8 - 10^5 \text{ s}^{-1}$, dando un tiempo de vida de la fluorescencia ($1/k_f = \tau_f$) de $10^{-8} - 10^{-5} \text{ s}$. Para el caso de la *fosforescencia* (paso 5, Fig. A.1), un fotón será emitido del estado excitado triplete al estado base singlete. Tanto para la

fluorescencia como para la fosforescencia, el espectro de emisión de una molécula será desplazado hacia longitudes de onda más largas relativas al espectro de absorción, lo cual sugiere, de acuerdo con la figura A.1, que el efecto debería de ser más largo para lo fosforescencia que para la fluorescencia ya que T_1 es más bajo en energía que S_1 . Las constantes de velocidad típicas para la fosforescencia, por ejemplo, para transiciones tipo π, π^* , están dentro del rango de $10^{-1} - 10 \text{ s}^{-1}$, por lo que los tiempos de vida para la fosforescencia pueden ir de segundos, a incluso minutos.

A.0.3. Quenching, excímeros, exiplejos y complejos donador-aceptor

En la subsección anterior analizamos los procesos de desactivación a los que se somete una molécula en el estado excitado por si misma, esto es, intramolecularmente. También existen procesos de desactivación que se dan a partir de la colisión de una molécula en su estado excitado con otro cromóforo o molécula reactiva en su estado base. Los dos tipos más importantes de interacción de un estado excitado $*D$ con una molécula A , son los procesos de *transferencia de electrones* y *transferencia de energía*. Ambos procesos para sistemas moleculares se resumen de acuerdo a las ecuaciones A.1, A.2 y A.3:



Estos procesos, digamos extinguen o apagan ³ el estado excitado de la molécula $*D$. Todo proceso que compita con las rutas de desactivación intramoleculares de $*D$, y por lo tanto se manifiesten en apagar la luminiscencia de $*D$ (así como cualquier otra ruta de desactivación intramolecular de $*D$) es a lo que se le conoce con el nombre de *quenching*.

En solución fluida, donde los procesos de desactivación intramoleculares no son tan rápidos, esto es, cuando el tiempo de vida del estado excitado es suficientemente largo, una molécula excitada $*D$, puede tener una mayor probabilidad de encontrarse con una molécula de otra especie B. Cabe señalar que los estados excitados S_1 ,

³En inglés se utiliza el verbo *quench*. Nosotros para estos procesos utilizaremos la palabra en inglés *quenching* y a las moléculas que se encargan de desactivar el estado excitado de $*D$ las llamaremos *quenchers*.

los cuales tienen tiempos de vida cortos, no pueden estar involucrados en procesos quenching bimoleculares, a menos que sea empleada una alta concentración de B. Por otra parte, estados excitados T_1 son fácilmente apagados, incluso para una baja concentración de quenchers. Esta es la razón por la que la fosforescencia no puede ser vista en solución fluida.

Pasemos ahora a hablar un poco sobre los *excímeros* (que viene de dímeros excitados), que se definen como especies excitadas $^*[D - D]$ que surgen de la asociación de una molécula en estado excitado con otra en estado base, siendo ambas de la misma especie química:



La asociación de *D con una molécula de diferente tipo conduce a un *exiplejo*:



Los espectros de emisión de los excímeros y exiplejos ocurren a más baja energía que la emisión de las especies excitadas separadas, además de no presentar estructura vibracional. Los excímeros y exiplejos existen únicamente en el estado excitado debido a que en el estado base la curva de energía potencial es disociativa. Los excímeros son usualmente obtenidos cuando un estado excitado de una molécula aromática interactúa con el estado base de una molécula del mismo tipo por una interacción $\pi - \pi$. Los exiplejos, por otra parte, son obtenidos cuando un electrón donador (aceptor) en una molécula en estado excitado interactúa con un electrón aceptor (donador) de una molécula en el estado base.

Los complejos donador-aceptor ⁴, surgen cuando dos moléculas actúan cooperativamente para absorber un fotón. Para la formación de estos también llamados sistemas supramoleculares, una molécula (**A**) (electrón aceptor) y una molécula **D** (electrón donador), se asocian para formar el compuesto **A•D**. El donador (**D**) es una molécula con un bajo potencial de ionización, mientras el aceptor (**A**) tiene una alta afinidad electrónica. Ambas moléculas pueden asociarse en el estado base, formando por lo tanto un sistema estable en este estado, lo cual difiere de los excímeros y exiplejos, que son moléculas estables en el estado excitado. El espectro de absorción de los complejos donador-aceptor, resulta una banda más amplia e intensa desplazada más lejos del espectro de absorción de las moléculas individuales.

⁴En inglés *donor-acceptor complexes*.

A.0.4. Transferencia de energía

Los mecanismos de transferencia de energía se resumen de acuerdo a la ecuación A.3. El primer mecanismo de transferencia que consideraremos es un proceso relativamente directo que involucra la colisión entre *D y A , llamado *transferencia de energía colisional* o *mecanismo de Dexter*. Tal colisión produce una interacción directa de las funciones de onda de *D y A , lo que puede ser mejor considerado como un proceso de transferencia doble de electrones, es decir, un electrón moviéndose del LUMO⁵ del estado excitado del donante a el LUMO del aceptor, y el otro del aceptor HOMO⁶ al donante HOMO tal como lo muestra la figura A.2.

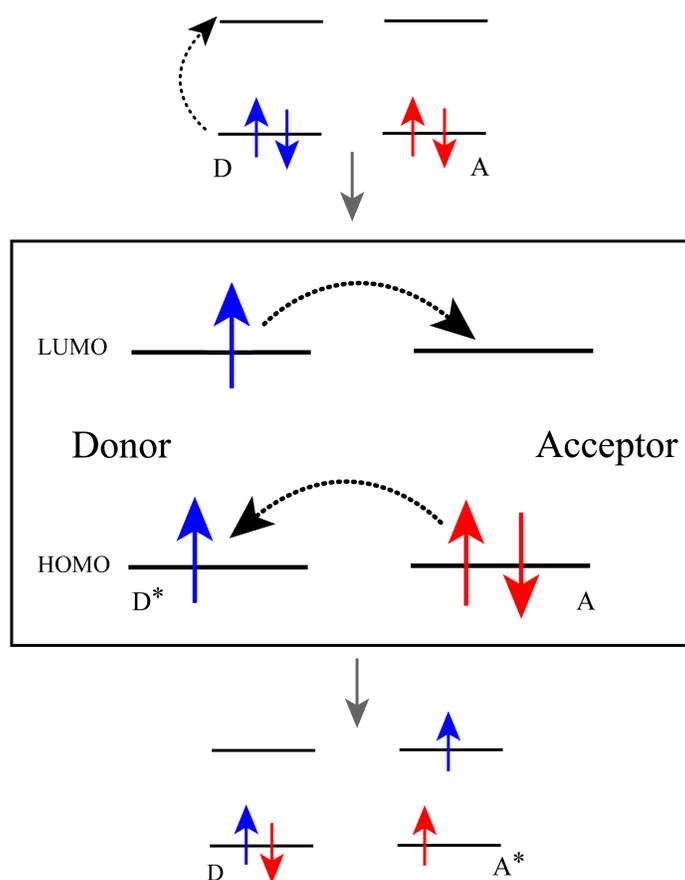


Figura A.2: Mecanismo de transferencia de energía de Dexter o intercambio de electrones.

La eficiencia de la transferencia de energía dependerá fuertemente de la distancia, donde de acuerdo con los cálculos teóricos, la mayor eficiencia se obtiene en distancias cortas del orden de $r = 5-10 \text{ \AA}$. Como lo muestra la figura A.2, la forma más útil

⁵Por sus siglas en inglés, lowest unoccupied molecular orbital.

⁶Por sus siglas en inglés, highest occupied molecular orbital.

de transferir energía por intercambio de electrones involucra al estado triplete de *D . Ya que la transferencia de energía debe de conservar el espín, el producto es el estado triplete de *A . Esta última característica del mecanismo de Dexter mostrada en la figura A.2, digamos que es una forma esquemática de representar este proceso de transferir energía y no debe tomarse literalmente ya que hay fenómenos cuánticos involucrados. Cuando una molécula *D en el estado triplete, es usada para producir una molécula *A también en el estado triplete a través de transferencia de energía, es a lo que se le conoce con el nombre de *sensibilización* y la molécula que genera fotoproductos en el estado triplete, en este caso *D , se le llama *sensibilizador*.

El *mecanismo de Förster* o de *intercambio coulombiano de energía*, es otro tipo de transferencia de energía muy común e importante a la vez, y en el cual no ocurre colisión alguna entre *D y A . En lugar de ser transferida la energía por colisiones, está es transferida por una sorprendente interacción a largas distancias, resultando, debido a esto, un mecanismo de transferencia útil y novedoso. A diferencia del mecanismo de Dexter, el de Förster está más comúnmente asociado con el estado singlete. El mecanismo de Förster es proporcional a la interacción de dos dipolos de transición D ; por lo que es un *acoplamiento dipolo-dipolo*. Como con cualquier acoplamiento dipolo-dipolo, la energía de interacción E , es proporcional al producto de los dipolos dividido por la distancia cúbica (Ecu. A.6), sin embargo, la cantidad que se utiliza es la constante de velocidad de la transferencia de energía, que es proporcional a E^2 (Ecu. A.7).

$$E \propto \frac{D_D D_A}{r_{DA}^3} \quad (\text{A.6})$$

$$k \propto E^2 \propto \frac{D_D^2 D_A^2}{r_{DA}^6} \quad (\text{A.7})$$

Por lo tanto, la diferencia más importante entre el mecanismo de Dexter y el de Förster, es que el primero requiere de un traslape directo de las funciones de onda de *D y A , mientras que el segundo es simplemente un acoplamiento de dipolos de transición. Es esta la razón por la que el mecanismo de Förster puede actuar a distancias mucho mayores que el mecanismo de Dexter.

Una notable aplicación al mecanismo de transferencia de energía de Förster, es la transferencia de energía por resonancia de fluorescencia (FRET) ⁷. El mecanismo de transferencia FRET se resume en la figura A.3, donde D es excitada, y puede someterse a fluorescencia en su longitud de onda característica λ_1 . Sin embargo si

⁷En inglés, fluorescence resonance energy transfer.

Bibliografía

- [1] Juske Horita and Michael E. Berndt. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 285(5430):1055–1057, 1999.
- [2] Jerry Han and Melvin Calvin. Occurrence of fatty acids and aliphatic hydrocarbons in a 3.4 billion-year-old sediment. *Nature*, 224(5219):576–577, 1969.
- [3] Sheref S. Mansy and Jack W. Szostak. Thermostability of model protocell membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(36):13351–13355, 2008.
- [4] Stanley L. Miller and Jeffrey Bada. Submarine hot springs and the origin of life. *Nature*, 334:609–11, 09 1988.
- [5] Victor Sojo, Aya Ohno, Shawn E. McGlynn, Yoichi M.A. Yamada, and Ryuhei Nakamura. Microfluidic reactors for carbon fixation under ambient-pressure alkaline-hydrothermal-vent conditions. *Life*, 9(1), 2019.
- [6] Hideshi Ooka, Shawn E. McGlynn, and Ryuhei Nakamura. Electrochemistry at deep-sea hydrothermal vents: Utilization of the thermodynamic driving force towards the autotrophic origin of life. *ChemElectroChem*, 6(5):1316–1323.
- [7] L. Paul Knauth. Temperature and salinity history of the precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219(1):53 – 69, 2005. *Geobiology: Objectives, Concept, Perspectives*.
- [8] Daniel Milshteyn, Bruce Damer, Jeff Havig, and David Deamer. Amphiphilic compounds assemble into membranous vesicles in hydrothermal hot spring water but not in seawater. *Life*, 8(2), 2018.
- [9] L. Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes, I. *Phys. Rev.*, 37:405–426, 1931.
- [10] L. Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes, II. *Phys. Rev.*, 38:2265, 1931.

-
- [11] I. Prigogine. *Introduction to Thermodynamics Of Irreversible Processes*. John Wiley & Sons, third edition, 1967.
- [12] P. Glansdorff and I. Prigogine. *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Wiley-Interscience, 1978.
- [13] Karo Michaelian. Thermodynamic function of life. *arXiv preprint arXiv:0907.0040*, 2009.
- [14] K. Michaelian. Thermodynamic dissipation theory for the origin of life. *Earth Syst. Dynam.*, 224:37–51, 2011.
- [15] Karo Michaelian. *Thermodynamic Dissipation Theory of the Origina and Evolution of Life: Salient characteristics of RNA and DNA and other fundamental molecules suggest an origin of life driven by UV-C light*. Self-published. Printed by CreateSpace. Mexico City. ISBN:9781541317482., 2016.
- [16] K. Michaelian. Microscopic Dissipative Structuring and Proliferation at the Origin of Life. *Heliyon*, 3:e00424, 2017.
- [17] Carl Sagan. Ultraviolet selection pressure on the earliest organisms. *Journal of Theoretical Biology*, 39(1):195 – 200, 1973.
- [18] K. Michaelian and 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(16):4913–4937, 2015.
- [19] Karo Michaelian and Norberto Santillán Padilla. Uvc photon-induced denaturing of dna: A possible dissipative route to archean enzyme-less replication. *Heliyon*, 5(6):e01902, 2019.
- [20] Mario Barbatti, Adélia J. A. Aquino, Jaroslaw J. Szymczak, Dana Nachtigallová, Pavel Hobza, and Hans Lischka. Relaxation mechanisms of uv-photoexcited dna and rna nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(50):21453–21458, 2010.
- [21] Serhiy Perun, Andrzej L. Sobolewski, and Wolfgang Domcke. Conical intersections in thymine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(49):13238–13244, 2006. PMID: 17149840.
- [22] Yuejie Ai. *Theoretical studies on photophysics and photochemistry of DNA*. PhD thesis, KTH, Theoretical Chemistry and Biology, 2010. QC 20110530.
- [23] Gao-Feng Yuan, Xiao-E. Chen, and Duo Li. Conjugated linolenic acids and their bioactivities: a review. *Food Funct.*, 5:1360–1368, 2014.

- [24] Larry A. Sklar, Bruce S. Hudson, and Robert D. Simoni. Conjugated polyene fatty acids as fluorescent probes: binding to bovine serum albumin. *Biochemistry*, 16(23):5100–5108, 1977. PMID: 911814.
- [25] Henry S. Frank and Marjorie W. Evans. Free volume and entropy in condensed systems iii. entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 13(11):507–532, 1945.
- [26] Bengt Kronberg. The hydrophobic effect. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 22:14 – 22, 2016.
- [27] Charles Tanford. *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes 2d ed.* J. Wiley., 1980.
- [28] James R. Kanicky and Dinesh O. Shah. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pka of long-chain fatty acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(1):201 – 207, 2002.
- [29] Anne-Laure Fameau, Audrey Arnould, and Arnaud Saint-Jalmes. Responsive self-assemblies based on fatty acids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5):471 – 479, 2014.
- [30] Brian H. Morrow, Peter H. Koenig, and Jana K. Shen. Self-assembly and bilayer–micelle transition of fatty acids studied by replica-exchange constant ph molecular dynamics. *Langmuir*, 29(48):14823–14830, 2013. PMID: 24215478.
- [31] Bruce Damer and David Deamer. Coupled phases and combinatorial selection in fluctuating hydrothermal pools: A scenario to guide experimental approaches to the origin of cellular life. *Life (Basel, Switzerland)*, 5:872–887, 03 2015.
- [32] Itay Budin, Anik Debnath, and Jack W. Szostak. Concentration-driven growth of model protocell membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(51):20812–20819, 2012. PMID: 23198690.
- [33] Christian Hentrich and Jack W. Szostak. Controlled growth of filamentous fatty acid vesicles under flow. *Langmuir*, 30(49):14916–14925, 2014. PMID: 25402759.
- [34] Itay Budin and Jack W. Szostak. Physical effects underlying the transition from primitive to modern cell membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(13):5249–5254, 2011.
- [35] D. Deamer. *First Life: Discovering the Connections between Stars, Cells, and How Life Began.* University of California Press, 2011.

- [36] David Deamer. The role of lipid membranes in life's origin. *Life*, 7(1):5, Jan 2017.
- [37] Kenichi Morigaki and Peter Walde. Fatty acid vesicles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(2):75 – 80, 2007.
- [38] E. Schrödinger. *¿Qué es la vida?* Cuadernos ínfimos ; 107/Serie Metatemas. Tusquets Editores, 1984.
- [39] I. Prigogine. *Tan sólo una ilusión?: una exploración del caos al orden*. Cuadernos infimos : Metatemas. Tusquets, 1983.
- [40] L. Boltzmann. *Theoretical Physics and Philosophical Problems: Selected Writings*. Vienna Circle Collection. Springer Netherlands, 2012.
- [41] D. Kondepudi and I. Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*. CourseSmart. Wiley, 2014.
- [42] P. Manneville, M.L. Abell, and J.P. Braselton. *Dissipative Structures and Weak Turbulence*. Perspectives in physics. Academic Press, 1990.
- [43] K Michaelian. A non-linear irreversible thermodynamic perspective on organic pigment proliferation and biological evolution. *Journal of Physics: Conference Series*, 475(1):012010, 2013.
- [44] Andrew J. Watson and James E. Lovelock. Biological homeostasis of the global environment: the parable of daisyworld. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 35(4):284–289, 1983.
- [45] Karo Michaelian. *The Biosphere: A Thermodynamic Imperative*. 03 2012.
- [46] J. Oró. Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive earth conditions. *Nature*, 191, 1961.
- [47] J. Oró and A.P. Kimball. Synthesis of purines under possible primitive earth conditions: Ii. purine intermediates from hydrogen cyanide. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 96(2):293 – 313, 1962.
- [48] James P. Ferris and L. E. Orgel. An unusual photochemical rearrangement in the synthesis of adenine from hydrogen cyanide1. *Journal of the American Chemical Society*, 88(5):1074–1074, 1966.
- [49] Eliot Boulanger, Anakuthil Anoop, Dana Nachtigallova, Walter Thiel, and Mario Barbatti. Photochemical steps in the prebiotic synthesis of purine precursors from hcn. *Angewandte Chemie*, 125(31):8158–8161, 2013.

- [50] John B. Corliss, Jack Dymond, Louis I. Gordon, John M. Edmond, Richard P. von Herzen, Robert D. Ballard, Kenneth Green, David Williams, Arnold Bainbridge, Kathy Crane, and Tjeerd H. van Andel. Submarine thermal springs on the galápagos rift. *Science*, 203(4385):1073–1083, 1979.
- [51] F. N. Spiess, Ken C. Macdonald, T. Atwater, R. Ballard, A. Carranza, D. Cordoba, C. Cox, V. M. Diaz Garcia, J. Francheteau, J. Guerrero, J. Hawkins, R. Haymon, R. Hessler, T. Juteau, M. Kastner, R. Larson, B. Luyendyk, J. D. Macdougall, S. Miller, W. Normark, J. Orcutt, and C. Rangin. East pacific rise: Hot springs and geophysical experiments. *Science*, 207(4438):1421–1433, 1980.
- [52] Thomas M. McCollom, Gilles Ritter, and Bernd R. T. Simoneit. Lipid synthesis under hydrothermal conditions by fischer-tropsch-type reactions. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 29(2):153–166, Mar 1999.
- [53] Thomas M. McCollom and Jeffrey S. Seewald. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 243(1):74 – 84, 2006.
- [54] Thomas M. McCollom. Miller-urey and beyond: What have we learned about prebiotic organic synthesis reactions in the past 60 years? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 41(1):207–229, 2013.
- [55] Thomas M McCollom and Jeffrey S Seewald. A reassessment of the potential for reduction of dissolved co₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21):3769 – 3778, 2001.
- [56] Thomas M. McCollom and Jeffrey S. Seewald. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. formic acid and formate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19):3625 – 3644, 2003.
- [57] Dionysis I. Foustoukos and William E. Seyfried. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. *Science*, 304(5673):1002–1005, 2004.
- [58] Fuwu Ji, Huaiyang Zhou, and Qunhui Yang. The abiotic formation of hydrocarbons from dissolved co₂ under hydrothermal conditions with cobalt-bearing magnetite. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38(2):117–125, Apr 2008.
- [59] Jeffrey C. Alt and Wayne C. Shanks. Serpentinization of abyssal peridotites from the mark area, mid-atlantic ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4):641 – 653, 2003.
- [60] Frieder Klein and Wolfgang Bach. Fe–ni–co–o–s phase relations in peridotite–seawater interactions. *Journal of Petrology*, 50(1):37–59, 2009.

-
- [61] Carl Sagan and George Mullen. Earth and mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*, 177(4043):52–56, 1972.
- [62] Philip H. Abelson. Chemical events on the primitive earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 55(6):1365–1372, 1966.
- [63] James C. G. Walker, P. B. Hays, and J. F. Kasting. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth’s surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C10):9776–9782.
- [64] Melissa G. Trainer, Alexander A. Pavlov, H. Langley DeWitt, Jose L. Jimenez, Christopher P. McKay, Owen B. Toon, and Margaret A. Tolbert. Organic haze on titan and the early earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(48):18035–18042, 2006.
- [65] Peng Hong, Yasuhito Sekine, Tsutoni Sasamori, and Seiji Sugita. Experimental study of heterogeneous organic chemistry induced by far ultraviolet light: Implications for growth of organic aerosols by ch₃ addition in the atmospheres of titan and early earth. *Icarus*, 307:25 – 39, 2018.
- [66] Stéphanie Rossignol, Liselotte Tinel, Angelica Bianco, Monica Passananti, Marcello Brigante, D. James Donaldson, and Christian George. Atmospheric photochemistry at a fatty acid-coated air-water interface. *Science*, 353(6300):699–702, 2016.
- [67] D. J. Donaldson and Veronica Vaida. The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes. *Chemical Reviews*, 106(4):1445–1461, 2006. PMID: 16608186.
- [68] *The Sea Surface and Global Change*. Cambridge University Press, 1997.
- [69] Sabrina M. Phillips and Geoffrey D. Smith. Light absorption by charge transfer complexes in brown carbon aerosols. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(10):382–386, 2014.
- [70] Raluca Ciuraru, Ludovic Fine, Manuela van Pinxteren, Barbara D’Anna, Hartmut Herrmann, and Christian George. Unravelling new processes at interfaces: Photochemical isoprene production at the sea surface. *Environmental Science & Technology*, 49(22):13199–13205, 2015. PMID: 26355365.
- [71] Raluca Ciuraru, Ludovic Fine, Manuela Van Pinxteren (née Schellin, Barbara D’Anna, Hartmut Herrmann, and Christian George. Photosensitized production of functionalized and unsaturated organic compounds at the air-sea interface. *Scientific reports*, 5:12741, 08 2015.

- [72] Liselotte Tinel, Stéphanie Rossignol, Angelica Bianco, Monica Passananti, Sébastien Perrier, Xinming Wang, Marcello Brigante, D. James Donaldson, and Christian George. Mechanistic insights on the photosensitized chemistry of a fatty acid at the air/water interface. *Environmental Science & Technology*, 50(20):11041–11048, 2016. PMID: 27611489.
- [73] Duncan C. Blanchard. Sea-to-air transport of surface active material. *Science*, 146(3642):396–397, 1964.
- [74] Kamila Kočí, Lucie Obalová, and Zdeněk Lacný. Photocatalytic reduction of co₂ over tio₂ based catalysts. *Chemical Papers*, 62(1):1–9, Feb 2008.
- [75] S. R. Lingampalli, Mohd Monis Ayyub, and C. N. R. Rao. Recent progress in the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *ACS Omega*, 2(6):2740–2748, 2017.
- [76] Mohammad Mansoob Khan, Sajid A. Ansari, D. Pradhan, M. Omaish Ansari, Do Hung Han, Jintae Lee, and Moo Hwan Cho. Band gap engineered tio₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A*, 2:637–644, 2014.
- [77] S. D. Senanayake and H. Idriss. Photocatalysis and the origin of life: Synthesis of nucleoside bases from formamide on tio₂(001) single surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(5):1194–1198, 2006.
- [78] Mohammad Khodadadi-Moghaddam. Photocatalytic reduction of co₂ to formaldehyde: Role of heterogeneous photocatalytic reactions in origin of life hypothesis. *Iranian Journal of Catalysis*, 4(2):77–83, 2014.
- [79] Aubrey R. Liu Rihe Orgel Leslie E. Ferris, James P. Hill Jr. Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces. *Nature*, 381, 1996.
- [80] Robert M. Hazen, Dominic Papineau, Wouter Bleeker, Robert T. Downs, John M. Ferry, Timothy J. McCoy, Dimitri A. Sverjensky, and Hexiong Yang. Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11-12):1693, 2008.
- [81] Lorenzo Botta, Bruno Mattia Bizzarri, Davide Piccinino, Teresa Fornaro, John Robert Brucato, and Raffaele Saladino. Prebiotic synthesis of carboxylic acids, amino acids and nucleic acid bases from formamide under photochemical conditions*. *The European Physical Journal Plus*, 132(7):317, Jul 2017.
- [82] Albert Eschenmoser. On a hypothetical generational relationship between hcn and constituents of the reductive citric acid cycle. *Chemistry & Biodiversity*, 4(4):554–573.
- [83] A G. Cairns-Smith. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations [7]. *Nature*, 276:807–808, 12 1978.

- [84] Zofia Borowska and David Mauzerall. Photoreduction of carbon dioxide by aqueous ferrous ion: An alternative to the strongly reducing atmosphere for the chemical origin of life. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 85(18):6577–6580, 1988.
- [85] H. James Cleaves. The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Research*, 164(3):111 – 118, 2008.
- [86] J.P. Fouassier and J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. EngineeringPro collection. Wiley, 2013.
- [87] Sueo Machi, Miyuki Hagiwara, and Tsutomu Kagiya. The photopolymerization of ethylene under high pressure. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(12):1019–1022, 1966.
- [88] Miyuki Hagiwara, Hidemasa Okamoto, Tsukasa Kagiya, and Tsutomu Kagiya. Importance of the singlet–triplet transition of ethylene in its photopolymerization in the presence of oxygen. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(11):3295–3301.
- [89] D. F. Evans. 347. magnetic perturbation of singlet–triplet transitions. part iv. unsaturated compounds. *J. Chem. Soc.*, pages 1735–1745, 1960.
- [90] Franco Cataldo. A study on ethylene and acetylene photoligomerization and photopolymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 99(1):75 – 81, 1996.
- [91] Paolo Celani, Marco Garavelli, Stefano Ottani, Fernando Bernardi, Michael A. Robb, and Massimo Olivucci. Molecular "trigger" for the radiationless deactivation of photoexcited conjugated hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 117(46):11584–11585, 1995.
- [92] Veronica Vaida. Electronic absorption spectroscopy of jet-cooled molecules. *Accounts of Chemical Research*, 19(4):114–120, 1986.
- [93] Bryan E. Kohler. Additions and corrections - octatetraene photoisomerization. *Chemical Reviews*, 93(6):2335–2335, 1993.
- [94] Larry A. Sklar, Bruce S. Hudson, and Robert D. Simoni. Conjugated polyene fatty acids as fluorescent membrane probes: Model system studies. *Journal of Supramolecular Structure*, 4(4):449–465.
- [95] Karo Michaelian and Norberto Santillán Padilla. Dna denaturing through uv-c photon dissipation: A possible route to archean non-enzymatic replication. *bioRxiv*, 2014.

- [96] Michael Yarus, Jeremy Joseph Widmann, and Rob Knight. Rna–amino acid binding: A stereochemical era for the genetic code. *Journal of Molecular Evolution*, 69(5):406, Oct 2009.
- [97] Julián Mejía and Karo Michaelian. Origin of information encoding in nucleic acids through a dissipation-replication relation. *arXiv preprint arXiv:1804.05939*, 2018.
- [98] THÉRÈSE MONTENAY-GARESTIER and CLAUDE HÉLÈNE. Molecular interactions between tryptophan and nucleic acid components in frozen aqueous solutions. *Nature*, 217:844–5, 04 1968.
- [99] Claude Helene and Therese Montenay-Garestier. Reflectance and luminescence studies of molecular complex formation between tryptophan and nucleic acid components in frozen aqueous solutions. *Biochemistry*, 10(2):300–306, 1971. PMID: 5539232.
- [100] Ye Fan, Yun Fang, Lin Ma, and Hang Jiang. Investigation of micellization and vesiculation of conjugated linoleic acid by means of self-assembling and self-crosslinking. *Journal of Surfactants and Detergents*, 18(1):179–188, Jan 2015.
- [101] Ye Fan, Yun Fang, and Lin Ma. The self-crosslinked ufasome of conjugated linoleic acid: Investigation of morphology, bilayer membrane and stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123:8–14, 2014.
- [102] Rati Ranjan Nayak, Sumita Roy, and Joykrishna Dey. Characterization of polymeric vesicles of poly(sodium 11-acrylamidoundecanoate) in water. *Colloid and Polymer Science*, 285(2):219–224, Nov 2006.
- [103] Sumita Roy and Joykrishna Dey. Self-organization and microstructures of sodium 11-acrylamidoundecanoate in water. *Langmuir*, 19(23):9625–9629, 2003.
- [104] Jae-Ho Lee, Dganit Danino, and Srinivasa R. Raghavan. Polymerizable vesicles based on a single-tailed fatty acid surfactant: A simple route to robust nanocontainers. *Langmuir*, 25(3):1566–1571, 2009. PMID: 19138066.
- [105] Caixin Guo, Shaoqin Liu, Chang Jiang, Wenyuan Li, Zhifei Dai, Hiroe Fritz, and Xiaoyi Wu. A promising drug controlled-release system based on diacetylene/phospholipid polymerized vesicles. *Langmuir*, 25(22):13114–13119, 2009. PMID: 19852472.
- [106] Trishool Namani and David W. Deamer. Stability of model membranes in extreme environments. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38(4):329–341, Aug 2008.

-
- [107] Sheref Mansy, Jason Schrum, Mathangi Krishnamurthy, Sylvia Tobé, Doug Treco, and Jack Szostak. Template-directed synthesis of a genetic polymer in a model protocell. *Nature*, 454:122–5, 08 2008.
- [108] Donald R. Lowe and Michael Tice. Geologic evidence for archean atmospheric and climatic evolution: Fluctuating levels of co₂, ch₄, and o₂ with an overriding tectonic control. *Geology*, 32, 06 2004.
- [109] Sarah Maurer. The impact of salts on single chain amphiphile membranes and implications for the location of the origin of life. *Life*, 7(4), 2017.
- [110] Karo Michaelian and Aleksandar Simeonov. Thermodynamic explanation for the cosmic ubiquity of organic pigments. *Journal of Astrobiology & Outreach*, 5(1):7–9, 2017.
- [111] Joost Groen, David W. Deamer, Alexander Kros, and Pascale Ehrenfreund. Polycyclic aromatic hydrocarbons as plausible prebiotic membrane components. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42(4):295–306, Aug 2012.
- [112] E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, E.V. Dougherty, and University Science Books. *Modern Physical Organic Chemistry*. G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series. University Science Books, 2006.
- [113] V. Balzani, P. Ceroni, and A. Juris. *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*. Wiley, 2014.