



**Contribución al Estudio de la Generación de Homoquiralidad de
Aminoácidos en Condiciones Prebióticas. Abordaje desde las
Redes Conceptuales y Estequiométricas**

Rubén Danilo Bourdon García

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia
Abril 2018

**Contribución al Estudio de la Generación de Homoquiralidad de
Aminoácidos en Condiciones Prebióticas. Abordaje desde las
Redes Conceptuales y Estequiométricas**

Rubén Danilo Bourdon García

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ciencias - Química

Director:
Jesús Alberto Ágreda Bastidas Dr. Sc.

Línea de Investigación:
Dinámica Química no Lineal
Grupo de Investigación:
Grupo de Investigación GERMINA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia
Abril 2018

Resumen

Esta disertación trata de la generación de homociralidad de aminoácidos en condiciones de la atmósfera prebiótica, tema relevante en el estudio del origen de la vida. La investigación se basa en la producción de aminoácidos vía síntesis de Strecker y se ajusta dicha producción al modelo autocatalítico de Kondepudi - Nelson. Se estudió el rompimiento de simetría quiral (RSQ) del modelo Kondepudi-Nelson-Strecker (KNS) y de modelos derivados de éste, como el modelo Kondepudi-Nelson-Strecker con diferencia energética por violación de la paridad (KNS-DEVP) o el modelo Kondepudi-Nelson-Strecker con inhibición cruzada (KNSIC). En los cálculos, que correspondían, se consideraron los valores obtenidos de la literatura para Alanina. Se estimó la producción total de Alanina en $7,56 \times 10^9$ mol/año, en condiciones de la atmósfera prebiótica y a partir de tal valor se calcularon las velocidades de reacción para los modelos estudiados. Los modelos KNS y KNS-DEVP, son gobernados por las interacciones electro débiles núcleo - electrón para el RSQ. Esta interacción electro débil genera una diferencia energética entre enantiómeros (ΔE_{pv}), de $5,98 \times 10^{-13}$ J/mol, que induce el RSQ y genera un exceso constante de L-Alanina del 17%. Los modelos con inhibición cruzada o formación de dímero aquiral *D, L-ADCN* (KNSIC y KNSIC-DEVP), son controlados por fluctuaciones estocásticas durante el RSQ. El valor de la fluctuación estocástica se estimó en $1,286 \times 10^{-15}$ mol/L y ésta fluctuación indujo el rompimiento de simetría quiral en dichos modelos. Finalmente, los resultados del rompimiento de la simetría quiral se representaron en una retícula conceptual con el Análisis Formal de Conceptos (FCA) y se hallaron las hipótesis o verdades correspondientes.

Abstract

This dissertation is about the amino acid homochirality generation in prebiotic atmosphere conditions, a relevant issue in the study of life origin. The research is based on the production of amino acids via Strecker synthesis and it is adjusted to the Kondepudi - Nelson autocatalytic model. The mirror symmetry breaking (MSB) of the Kondepudi-Nelson-Strecker (KNS) model and other ones, such as the Kondepudi-Nelson-Strecker model with parity violating energy difference (KNS-DEVP) or the Kondepudi-Nelson-Strecker model with Cross Inhibition (KNSIC) were studied. In the calculations, the values obtained from the literature for Alanine were considered. A total production of Alanine of $7,56 \times 10^9$ mol/year was determined under prebiotic atmosphere conditions and starting from that value, the reaction rates for the models studied were estimated. The KNS and KNS-DEVP models are driven

by electron-nucleus electroweak interactions for MSB. The electroweak interaction generates an energy difference between enantiomers (ΔE_{pv}) of $5,98 \times 10^{-13}$ J/mol, which induces the MSB and generates an excess of L-Alanine of 17%. Models with cross inhibition or achiral *D, L-ADCN* dimer formation (KNSIC and KNSIC-DEVP) are driven by stochastic fluctuations during the MSB. The value of the stochastic fluctuation (ee_{flu}) was estimated in a value of $1,286 \times 10^{-15}$ mol/L. This perturbation was enough to induced MSB. Finally, the results of MSB were represented in a concept lattice with the Formal Concept Analysis (FCA) and the corresponding hypotheses or truths were found.

Agradecimientos

Esta investigación fue producto del trabajo directo e indirecto de muchas personas y por lo tanto es el momento de darles reconocimiento.

Por supuesto debo agradecer al pueblo colombiano por la beca de estudios de posgrado 617 que recibí y que fue canalizada a través de COLCIENCIAS y mi Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, beca que posibilitó la realización de esta investigación.

A mi director Jesús Alberto Ágreda Bastidas, con quien compartí el trabajo, la investigación e incluso situaciones personales durante este tiempo y que dejó huellas positivas en mi formación académica y personal.

Al profesor Javier Dario Burgos Salcedo por apoyarme en los detalles matemáticos de la investigación y con quien continuamos trabajando e investigando en los temas que nos apasionan.

A los profesores David Hochberg Newman, Pedro Bargeño de Retes y Jorge Iván Zuluaga Callejas, quienes aceptaron ser jurados evaluadores de esta disertación y de los que tuve contribuciones importantes para la investigación, incluso antes de la sustentación.

Un agradecimiento especial a los profesores Josep Ribó, Joaquim Crusats, Zoubir El Hachemi y David Hochberg Newman, de la Universidad de Barcelona y del Centro Astrobiología de España, por aceptarme para realizar una pasantía que complementó mi preparación.

A los profesores José Daniel Muñoz, Oscar Rodríguez, Leonardo Castañeda y Rafael Hurtado, por regalarme parte de su tiempo para resolver algunas dudas.

Al profesor Thomas Bushe de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por revisar y hacer las sugerencias correspondientes a la propuesta de tesis y al profesor Bernhard Ganter de la Universidad de Dresden por resolver mis dudas sobre el FCA de manera oportuna.

A los profesores y estudiantes del grupo GERMINA del departamento de Química, por acogerme todos estos años y tolerar mis charlas llenas de teoría y condiciones prebióticas y donde tuve un aprendizaje importante tanto académico como personal.

Un agradecimiento muy especial a mi familia que me apoyó todo el tiempo y estuvo al tanto de mis necesidades durante todo este periodo, sin su apoyo no hubiera sido posible este logro.

A mis amigos que siempre me sacaron de la monotonía y me plantearon situaciones de reflexión y aprendizaje, Juan Carlos, John, Oscar, Sonia, Doris, Inés, Jenny, Myriam, Diana Carolina Sierra, Alejandro, Simón, Juan Pablo y a mi novia Diana Carolina Castaño Castaño con quien hablamos de la investigación durante largas horas.

Contenido

Glosario	xiii
1. Introducción	1
1.1. Importancia del Rompimiento de la Simetría Quiral para el Surgimiento y Sostenimiento de la Vida	1
1.2. Posibles Escenarios de Generación de Homoquiralidad: Astrofísicos y en el Planeta Tierra	2
1.3. Los Estudios Estocásticos y Determinísticos para el Rompimiento de la Simetría Quiral	4
2. Marco Referencial y Resultados Preliminares	5
2.1. Condiciones de la Atmósfera Prebiótica de la Tierra	5
2.1.1. Composición de la atmósfera primitiva	5
2.1.2. Atmósferas reductora y débilmente reductora	7
2.1.3. Temperatura y presión	12
2.1.4. Fuentes energéticas para impulsar los procesos primigenios	13
2.2. Rompimiento de la Simetría Quiral	17
2.2.1. Rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ)	18
2.2.2. Rompimiento determinístico de simetría quiral (RDSQ)	19
2.3. Sobre el Estudio de las Redes Químicas	20
2.3.1. Formalismo para el estudio de redes estequiométricas usando SNA	20
2.3.2. Integración en red conceptual (FCA)	23
3. Problema de Investigación	26
3.1. Justificación de la Investigación	26
3.2. Pregunta de Investigación	28
3.3. Hipótesis	29
3.4. Objetivos	29
4. Metodología	30
4.1. Rutas de Reacción para la Producción de Aminoácidos	30
4.1.1. Síntesis o ruta de Strecker	30
4.1.2. Ruta de Bernstein - Strecker	30
4.1.3. Ruta de interacción radical - radical de Woon	31

4.1.4.	Ruta del nitrilo modificado de Elsila	31
4.1.5.	Mecanismo de nitrógeno atómico de Zahnle	31
4.2.	Modelos Seleccionados para el Rompimiento de la Simetría Quiral en Aminoácidos	32
4.2.1.	Modelos con rompimiento espontáneo de la simetría quiral	32
4.2.2.	Modelos con rompimiento determinístico de la simetría quiral	36
4.3.	Ajuste del Mecanismo de Reacción de Strecker al Modelo de Kondepudi-Nelson	39
4.3.1.	Ampliación del mecanismo de reacción de Strecker al modelo de Kondepudi-Nelson	40
4.4.	Dinámica del RESQ en Aminoácidos con SNA	40
4.5.	Dinámica del RDSQ en Aminoácidos	42
4.6.	Representación Formal del RSQ en Aminoácidos	42
4.6.1.	Objetos y atributos	42
4.6.2.	Contexto Formal y Retícula Conceptual para la producción de Aminoácidos	42
4.6.3.	Hipótesis o verdades	44
5.	Resultados y Discusión	45
5.1.	Mecanismo de Reacción Seleccionado para la Producción de Aminoácidos	45
5.2.	Modelos Seleccionados para el Rompimiento de la Simetría Quiral en Aminoácidos	47
5.3.	Ajuste del Mecanismo de Reacción de Strecker a los Modelos Escogidos de RSQ	48
5.3.1.	Proceso autocatalítico en el mecanismo de reacción de Strecker para la producción de aminoácidos	48
5.3.2.	Ampliación del mecanismo de reacción de Strecker al modelo de Kondepudi-Nelson	48
5.4.	Estudio de la Dinámica del RESQ en Aminoácidos usando SNA	50
5.4.1.	Consideraciones iniciales para el estudio de la dinámica del modelo KNS	50
5.4.2.	Dinámica del modelo KNS para aminoácidos	51
5.4.3.	Dinámica del modelo KNS para aminoácidos con enantioselectividad limitada	61
5.4.4.	Dinámica del Modelo KNS para aminonitrilos con inhibición cruzada	74
5.4.5.	Dinámica del modelo KNSIC para aminonitrilos con enantioselectividad limitada	90
5.5.	Dinámica del RDSQ en Aminoácidos	109
5.6.	Dinámica del Efecto Combinado del Rompimiento de Simetría Quiral en Aminoácidos	114
5.7.	Representación Formal del RSQ en Aminoácidos	118
5.7.1.	Objetos y atributos	119

5.7.2. Contexto Formal y Retícula Conceptual para la producción de aminoácidos	122
5.7.3. Hipótesis o verdades	127
6. Conclusiones	135
A. Diagramas de Látimer y Frost para Carbono y Nitrógeno	137
B. Potencial Químico de Sustancias Gaseosas en Condiciones Ideales	139
B.1. La función de Partición para un Gas Ideal	139
B.1.1. Temperatura característica	140
B.1.2. Función de partición traslacional	141
B.1.3. Función de partición rotacional (molecular)	142
B.1.4. Función de partición vibracional (molecular)	144
B.1.5. Función de partición electrónica	145
B.2. Determinación del Potencial Químico	146
B.3. Determinación del Potencial Químico para Posibles Sustancias Constituyentes de la Atmósfera Prebiótica	148
B.3.1. Potencial químico o energía libre de Gibbs molar para sustancias con geometría lineal	149
B.3.2. Potencial químico o energía libre de Gibbs molar para sustancias con geometría no lineal	153
B.4. Energía Libre de Gibbs Molar para Sustancias Constituyentes de la Atmósfera Prebiótica	155
B.5. Cálculo Alternativo de la Energía Libre de Gibbs Molar para Sustancias Constituyentes de la Atmósfera Prebiótica	156
B.6. Determinación del Potencial Químico para Alanina y sus Precursores en la Atmósfera Prebiótica	160
B.7. Determinación del Potencial Químico para Pasos de Reacción en la Síntesis de Strecker en la Atmósfera Prebiótica	164
C. Diagramas de Látimer para Carbono, Nitrógeno y Alanina en Condiciones de la Atmósfera de la Tierra Prebiótica	165
C.1. Diagrama de Látimer para Carbono en Condiciones de la Atmósfera Prebiótica	165
C.2. Diagrama de Látimer para Nitrógeno en Condiciones de la Atmósfera Prebiótica	168
C.3. Diagrama de Látimer para Alanina en Condiciones de la Atmósfera Prebiótica	171
D. Producción de Aminoácidos en la Atmósfera Primitiva	173
D.1. Producción de Aminoácidos con Descargas Eléctricas de Chispa en Condiciones Prebióticas	175
D.2. Producción de Aminoácidos por Radiación Solar en Condiciones Prebióticas	177

D.3. Producción de Aminoácidos con Radiación Cósmica Primaria en Condiciones Prebióticas	180
D.4. Producción de Aminoácidos con Ondas de Choque en Condiciones Prebióticas	184
D.5. Producción de Aminoácidos con Energía Geotérmica en Condiciones Prebióticas	190
D.6. Producción de Aminoácidos por Radiación Nuclear en Condiciones Prebióticas	191
E. Aminoácidos y Algunas de sus Propiedades	193
F. Clasificación de la Estabilidad Lineal para Sistema con Dos Variables	194
G. Objetos, Atributos y Contexto Formal para el RSQ en Aminoácidos	196
H. Retícula Conceptual del RSQ	207
Bibliografía	210

Glosario

- Análisis de Red Estequiométrica (Stoichiometric Network Analysis, SNA). Método de aproximación general y sistemática para el estudio cualitativo de la dinámica no-lineal de mecanismos de reacción química y otros sistemas con estequiometría, que se basa en pseudografos y utiliza matrices para el análisis.
- Análisis Formal de Conceptos (Formal Concept Analysis, FCA). Campo de la matemática aplicada basado en la matematización de conceptos y jerarquía de conceptos, que permite activar el pensamiento matemático para el análisis de datos conceptuales y el procesamiento de conocimiento.
- Atmósfera prebiótica de la tierra. Atmósfera de la tierra en condiciones anteriores al surgimiento de la vida en el planeta.
- Condiciones de referencia. Condiciones de un sistema fisicoquímico en el que se establecieron una presión y temperatura determinadas de referencia para los experimentos, simulaciones o resultados experimentales.
- Condición estándar de presión. Condición de un sistema fisicoquímico en el que la presión es de 100,000 *kPa* o un bar de presión.
- Condición normal de presión. Condición de un sistema fisicoquímico en el que la presión es de 101,325 *kPa* o una atmósfera de presión.
- Constante de Boltzmann. Constante hallada por el físico austriaco Ludwig Boltzmann que relaciona la energía con la temperatura absoluta (K) y que además relaciona los estados microscópicos (W u ω) de un sistema con muchas entidades y la entropía (S) de dicho sistema, sea mesoscópico o macroscópico ($S = k_B \log W$). Su valor es de $1,380649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.
- Constante de Planck. Constante hallada por el físico Max Planck y que relaciona la energía con la frecuencia de un fotón. También se le denomina cuanto fundamental de acción o cuanto de acción. Su valor es de $6,62607 \times 10^{-34} \text{ Js}$
- Constante de los gases ideales. Esta constante fue deducida a partir de los trabajos de varios investigadores: Robert Boyle, Louis Joseph Gay-Lussac, Jacques Charles y Amadeo Avogadro, quienes lograron relacionar las variables termodinámicas de los

gases ideales (temperatura, presión y composición) y determinaron la constante de proporcionalidad correspondiente o constante de los gases ideales. El valor de esta constante es de $8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

- Corriente extrema E_p . Subred o submecanismo de un sistema químico que reproduce la reacción global de dicho sistema o red estequiométrica. Existen dos clases de corrientes extremas: Las corrientes estequiométricas que son las que representan propiamente la reacción global del sistema químico y las corrientes de intercambio que representan los procesos reversibles de la red y que, además, permiten conectar las corrientes estequiométricas.
- Energía de atomización. Energía mínima necesaria para que una molécula se descomponga en sus átomos constituyentes, a ciertas condiciones de temperatura y presión.
- Exceso enantiomérico. Fracción ($ee = (L-X - D-X)/(L-X + D-X)$) o porcentaje de exceso de un enantiómero sobre el otro ($ee = (L-X - D-X) * 100/(L-X + D-X)$), en una mezcla que contiene a dos enantiómeros de una sustancia ($L-X$ y $D-X$).
- Factor quiral. Fenómeno fisicoquímico que en su interacción con moléculas quirales discrimina entre los dos enantiómeros de la misma y produce consecuencias o resultados diferentes para los enantiómeros.
- Fluctuación estocástica. Variación en la proporción de enantiómeros, debido a la diferencia de producción de éstos para un tiempo finito, en reacciones con rompimiento espontáneo de simetría quiral. Su valor es $ee_{ftu} = KN$, donde, $K = 0,6743/\sqrt{N}$ y N es el número total de moléculas de enantiómeros producidas en la mezcla.
- Frustración por impacto. Se refiere al proceso de inhibición de formación de moléculas orgánicas prebióticas, debido al bombardeo más intenso que sufrió el planeta tierra durante sus primeros 600 millones de años de formación.
- Invarianza. Propiedad que poseen ciertas entidades matemáticas, físicas o químicas de ser invariantes. Es decir, cuando se le aplica un conjunto de transformaciones a una de dichas entidades, la imagen final no se puede distinguir de la imagen de partida o inicial de la entidad y por lo tanto ésta es invariante ante ese conjunto de transformaciones.
- Homoquiral. Se dice de una entidad fisicoquímica que presenta un solo tipo de quiralidad L o D . También se dice de un compuesto 100% enantiopuro.
- Ligadura. Restricción que se le impone al movimiento de un sistema de partículas.
- Mecanismo determinístico local de rompimiento de la simetría quiral. Este tipo de mecanismo es aquel que se produce en ciertas regiones del espacio (o tiempo) y que influye sobre las moléculas quirales.

- Mecanismo determinístico universal de rompimiento de la simetría quiral. La característica de este tipo de mecanismo es que influye sobre las moléculas quirales de forma permanente y omnipresente.
- Mezcla racémica. Mezcla de enantiómeros (L - X y D - X) en proporciones tales que no producen actividad óptica. Se asume que la proporción entre enantiómeros en la mezcla es de 50 - 50, en porcentaje.
- Modelo KNS. Modelo de Kondepudi - Nelson - Strecker. Mecanismo de reacción o modelo cinético que parte de la síntesis de Strecker para aminoácidos y se ajusta al modelo autocatalítico de Kondepudi - Nelson sin inhibición cruzada.
- Modelo KNS-LES. Modelo de Kondepudi - Nelson - Strecker con Enantioselectividad Limitada. Mecanismo de reacción que parte del modelo KNS y que presenta reacciones heterocatalíticas de enantioselectividad limitada.
- Modelo KNSIC. Modelo de Kondepudi - Nelson - Strecker con Inhibición Cruzada. Mecanismo de reacción o modelo cinético que parte de la síntesis de Strecker para aminoácidos y se ajusta al modelo autocatalítico de Kondepudi - Nelson con inhibición cruzada.
- Modelo KNSIC-LES. Modelo de Kondepudi - Nelson - Strecker con Inhibición Cruzada y Enantioselectividad Limitada. Mecanismo de reacción que parte del modelo KNSIC y que presenta reacciones heterocatalíticas de enantioselectividad limitada.
- Moléculas sillares de la vida. Las moléculas sillares de la vida son los péptidos, las proteínas, los ácidos nucleicos, los lípidos y las cadenas de carbohidratos, principalmente. En algunos contextos se conocen como biopolímeros o macromoléculas de la vida. Es a partir de estas macromoléculas que se pueden formar los componentes más simples de la vida como protocélulas y autoreplicadores, que posteriormente impulsarán procesos de formación de estructuras variadas y reacciones catalizadas.
- Principio de reversibilidad microscópica para el equilibrio. Bajo condiciones de equilibrio termodinámico, cualquier proceso molecular directo y su opuesto ocurrirán, en promedio, a la misma velocidad ($v_d = v_{-d}$).
- Principio del balance detallado. Como consecuencia de la condición de equilibrio de un sistema termodinámico, se tiene que para cada proceso reversible sus flujos directo y opuesto son iguales y por lo tanto el flujo neto del proceso es cero. En consecuencia, en un sistema en equilibrio que contenga varios procesos reversibles acoplados y que sean degenerados termodinámicamente, el cociente de las constantes directa y opuesta de cada proceso se puede igualar a los demás cocientes ($k_1/k_{-1} = k_2/k_{-2} = k_3/k_{-3}...$).

- Quiral. Condición química de asimetría espacial de una molécula que no presenta centro, planos ni ejes propios o impropios de simetría. También se puede decir de una sustancia o mezcla compuesta por moléculas quirales.
- Rompimiento de Simetría Quiral. Proceso o transformación química en la que una sustancia (A) o mezcla aquiral ($A + B + \dots$) produce una mezcla quiral ($L-X + D-X + \dots$) y en la que además se presenta un exceso enantiomérico o condición final homoquiral. También se puede producir rompimiento de simetría quiral cuando una mezcla racémica (quiral) deriva en el tiempo en una mezcla con exceso enantiomérico o condición homoquiral.
- Rompimiento Espontáneo de Simetría Quiral. Proceso de Rompimiento de Simetría Quiral en el que la generación del exceso enantiomérico se debe únicamente a fluctuaciones estocásticas, sin la influencia de otro factor quiral. Para que exista rompimiento espontáneo de simetría quiral son necesarios pasos autocatalíticos para la producción de los enantiómeros, la generación de un exceso enantiomérico y su amplificación, donde el estado con exceso enantiomérico debe ser más estable que el estado racémico, en las condiciones dadas.
- Rompimiento Determinístico de Simetría Quiral. Transformación química de Rompimiento de Simetría Quiral, en la que la generación del exceso enantiomérico se debe a la influencia de las asimetrías de las interacciones del universo o sus efectos cruzados, sin tener en cuenta las fluctuaciones estocásticas.

1. Introducción

Esta disertación aborda el tema de como surgió el rompimiento de simetría quiral en los aminoácidos bajo condiciones de la atmósfera prebiótica de la tierra, acontecimiento histórico muy importante para el desarrollo de estructuras regulares en las moléculas de la vida. El estudio de la generación de rompimiento de simetría quiral (RSQ) en aminoácidos se abordó mediante el uso del análisis de red estequiométrica (Stoichiometric Network Analysis, SNA) y el análisis formal de conceptos (Formal Concept Analysis, FCA), dos herramientas matemáticas bien establecidas, aunque relativamente nuevas, pero sobre todo no usadas previamente para el estudio de este tema.

1.1. Importancia del Rompimiento de la Simetría Quiral para el Surgimiento y Sostenimiento de la Vida

En cuanto a la vida en nuestro planeta, se conoce que la mayor parte de las unidades moleculares y estructurales de los seres vivos la constituyen péptidos, proteínas, ácidos nucleicos (ADN y ARN) y cadenas de lípidos y carbohidratos. Estas son las moléculas sillares de la vida. Dichas moléculas están constituidas por otras más o menos sencillas (los bloques de construcción), que se unen para formar cadenas muy largas de estructura regular que dan funcionalidad a las diferentes partes de un organismo.

Las cadenas moleculares presentan estructura regular, debido a que están formadas por bloques de construcción del mismo tipo de quiralidad, en el caso de los seres vivos aminoácidos *L*, carbohidratos *D* y ácidos grasos *cis*. El estudio de la quiralidad tiene sus raíces en las observaciones de Jean Baptiste Biot, quien observó por primera vez actividad óptica en sustancias químicas en 1815.

Poco después, Louis Pasteur en 1848 separó los cristales de una sal de ácido tartárico en dos tipos, que eran imágenes especulares entre sí. Pasteur disolvió en agua la mezcla de cristales y cada tipo de cristal por separado y encontró que la mezcla no produjo actividad óptica, mientras que cada tipo de cristal rotó la luz el mismo ángulo pero en dirección contraria.

Pasteur propuso que en los dos tipos de cristales, las moléculas que los conformaban eran imágenes especulares entre sí: estaba proponiendo la existencia de estereoisómeros (enan-

tiómeros), cuyas estructuras difieren solo en que son imágenes especulares y cuyas propiedades solamente difieren, en principio, en la dirección de rotación de la luz polarizada [1]. A este tipo de compuestos se les denominó quirales (Lord Kelvin fue quien acuñó el término [2]).

Así pues, como los seres vivos presentan un solo tipo de quiralidad en sus moléculas, se dice que son homoquirales. La vida es homoquiral. El origen de la homoquiralidad es un interrogante que no ha sido completamente resuelto. En particular, resulta de interés aclarar si ¿La homoquiralidad es un requisito *sine qua non* para el surgimiento de la vida? tal como afirman muchos investigadores [3, 4], y de ser así, ¿Cómo se dio el surgimiento de la homoquiralidad en condiciones prebióticas?

La homoquiralidad es una condición que deriva del proceso de rompimiento de simetría quiral (RSQ), en el que un factor quiral (sustancia quiral, radiación quiral o interacción cruzada) o fluctuación estocástica, afecta la producción de la mezcla racémica, favoreciendo o inhibiendo la producción de uno de sus enantiómeros. Como resultado del RSQ se obtiene un exceso enantiomérico e incluso una condición homoquiral.

La generación de homoquiralidad se puede expresar de manera sucinta como un proceso en el que se dan condiciones aptas para la formación de moléculas orgánicas simples (por ejemplo en condiciones prebióticas), luego se da la formación propiamente dicha de tales moléculas (aminoácidos, carbohidratos, aminas, entre otras), después se debe producir una discriminación o selección quiral de las moléculas sintetizadas (generación de exceso enantiomérico) y finalmente un enriquecimiento del compuesto quiral favorecido (amplificación del exceso enantiomérico y generación de homoquiralidad).

En la figura 1-1 se presenta, de forma relacional, el proceso de generación de homoquiralidad de aminoácidos en condiciones prebióticas empleado para esta disertación. Allí se pueden visualizar algunas de las implicaciones de la homoquiralidad y sus posibilidades.

1.2. Posibles Escenarios de Generación de Homoquiralidad: Astrofísicos y en el Planeta Tierra

Existen diversas investigaciones para la producción de aminoácidos y sustancias orgánicas en condiciones prebióticas. Por ejemplo, el denominado escenario frío donde la síntesis de aminoácidos y sustancias orgánicas se realiza a bajas temperaturas ($< 100\text{K}$) y bajas presiones, que simulan ambientes astrofísicos. Dichas investigaciones se realizan sobre cristales análogos al hielo interestelar, sometidos a radiación ultravioleta [5, 6, 7].

Una vez sintetizados los aminoácidos en este escenario, se supone que los cristales se distri-

buyeron por el sistema solar y una parte alcanzó la tierra.

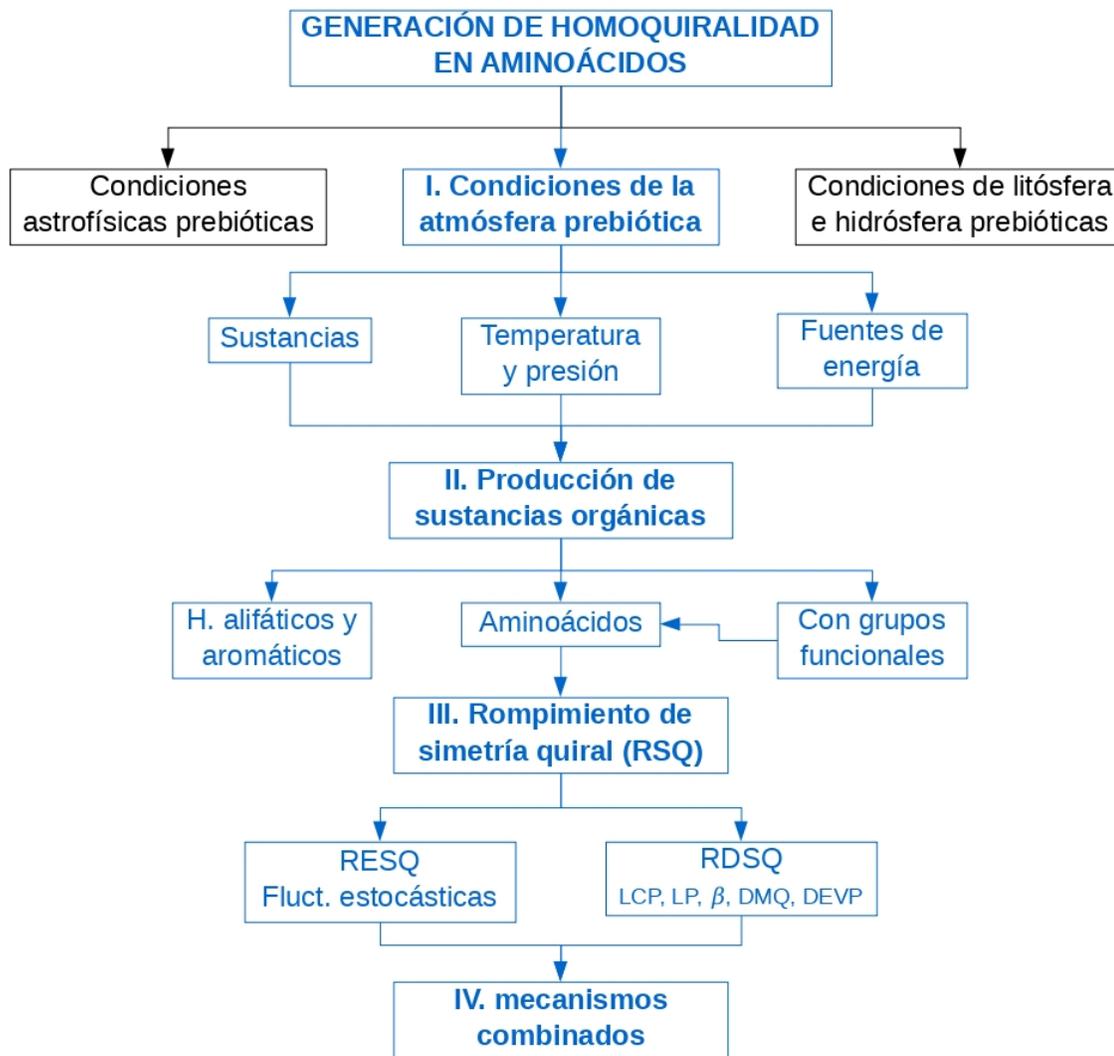


Figura 1-1.: Esquema general para la producción de aminoácidos y el rompimiento de la simetría quiral en la atmósfera primigenia de la tierra.

Otras exploraciones para la producción de sustancias orgánicas y aminoácidos en condiciones diferentes a las de la atmósfera primitiva del planeta, plantean los océanos y cuerpos de agua como ambientes factibles para la producción de dichas sustancias. Específicamente, la producción de sustancias y aminoácidos se daría en las fumarolas oceánicas [8, 9, 10], los geisers y aguas o manantiales termales [11, 12, 13, 14].

Los escenarios astrofísicos, de las fumarolas oceánicas y manantiales termales no se abordaron en la presente disertación. No obstante, estos escenarios pueden ser fuentes de sustancias orgánicas y aminoácidos en condiciones prebióticas.

1.3. Los Estudios Estocásticos y Determinísticos para el Rompimiento de la Simetría Quiral

Existen varias teorías que intentan explicar el surgimiento de exceso enantiomérico y homoquiralidad en los bloques de construcción. Las mismas se pueden clasificar en:

- Aquellas basadas en mecanismos autocatalíticos, en las que los propios compuestos quirales actúan como catalizadores, llevando a que una mezcla racémica se convierta en un sistema homoquiral o con exceso enantiomérico.
- Las que se basan en las asimetrías de las fuerzas que componen el universo (nucleares fuerte y débil, gravitatoria y electromagnética) y que favorecen la formación o conservación de un solo tipo de enantiómero.

Las teorías basadas en mecanismos catalíticos y autocatalíticos explican, usando los métodos de la cinética química, la variación de las concentraciones, cantidades y propiedades de las sustancias durante el transcurso de la reacción. Las teorías basadas en las asimetrías de las fuerzas del universo emplean la química teórica y la física cuántica en los estudios de las propiedades de átomos y moléculas, por ejemplo para saber si existen diferencias energéticas entre los enantiómeros *L* y *D*.

Por lo tanto, existen modelos cinéticos y mecánico - cuánticos para explicar las características y propiedades de las sustancias quirales y sus reacciones. Estos modelos se pueden representar por medio de ecuaciones diferenciales, diferenciales parciales, en diferencias finitas, en redes, grafos o cualquier otra representación que presente consistencia física, química y matemática.

Uno de los métodos que se puede usar para el abordaje de la investigación de los procesos químicos en general, utiliza el Análisis de Red Estequiométrica (SNA) para el conocimiento del régimen o dinámica de mecanismos en reacciones acopladas. Otro, hace uso del Análisis Formal de Conceptos (FCA) para revisar e integrar propiedades y características de las sustancias químicas y explicar su reactividad. Estos dos métodos de investigación fueron empleados para el desarrollo de la presente disertación.

Habiendo establecido el punto de partida (RSQ), el contexto (generación de homoquiralidad de aminoácidos) y las herramientas empleadas (SNA y FCA) con los que se realizó el presente trabajo, es importante precisar que el interés de esta investigación se centró en el origen de la homoquiralidad en aminoácidos en condiciones de la atmósfera prebiótica de la tierra. Se aclara que las condiciones de la atmósfera prebiótica de la tierra hacen referencia a las sustancias constituyentes de la fase gaseosa, su temperatura, presión y fuentes energéticas disponibles.

2. Marco Referencial y Resultados Preliminares

2.1. Condiciones de la Atmósfera Prebiótica de la Tierra

De acuerdo con el proceso completo para la generación de homoquiralidad en aminoácidos, se requiere como primera etapa (ver figura 1-1) que existan algunas sustancias químicas y condiciones físicas en la atmósfera primigenia. Para la determinación de las sustancias se realizó una búsqueda en la literatura y se determinó qué posibles sustancias constituyeron la atmósfera de la tierra prebiótica.

También se halló que las condiciones límite que producen sustancias orgánicas en la atmósfera prebiótica son la reductora (CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2 y H_2S) y la débilmente reductora (CO , H_2O y N_2). Además, como parte de los resultados de esta disertación, se investigaron las dos condiciones límite de la atmósfera prebiótica y se estableció que termodinámicamente no existe una diferencia energética notable (1,14 kJ/mol), entre los procesos que ocurren en la atmósfera reductora y la débilmente reductora.

De otro lado, se determinaron las condiciones de temperatura, presión y fuentes energéticas, para la atmósfera primigenia a partir de la literatura disponible. Se hallaron seis fuentes naturales de energía (descargas eléctricas de la atmósfera, radiación solar, radiación cósmica, impacto de bólidos, fuente geotérmica y radiación nuclear) y un intervalo de temperatura de 60 a 100 grados Célcius para dicha atmósfera. A continuación se presenta con mayor extensión cada condición de la atmósfera de la tierra prebiótica.

2.1.1. Composición de la atmósfera primitiva

En relación con las condiciones primigenias que precedieron a la formación de sustancias orgánicas en el planeta tierra, es importante resaltar que las condiciones de la atmósfera deben haber sido reductoras o débilmente reductoras¹, de acuerdo con la mayoría de las investigaciones consultadas [16, 17, 18, 19]. Lo anterior, con el fin de favorecer la síntesis de compuestos orgánicos. Dicha condición reductora o débilmente reductora se refiere a la

¹Las condiciones reductoras comprenden mezclas de CH_4 , H_2 , NH_3 y H_2O hasta mezclas de CO , H_2O y N_2 . Las condiciones neutras son mezclas de CO_2 , N_2 y H_2O [15].

posibilidad de reducir carbono y/o nitrógeno para la formación de compuestos orgánicos.

Por ejemplo, si se observan los diagramas de Latimer y Frost del carbono (ver Anexo A), en condiciones reductoras este elemento puede formar alcoholes, aldehídos, ácidos o hidrocarburos. Por el contrario, el carbono en condiciones oxidantes forma monóxido y dióxido de carbono.

De acuerdo con los diagramas de Latimer y Frost del nitrógeno (anexo A), en condiciones reductoras este elemento forma aminas, hidroxilaminas y amoníaco, que contrasta con los compuestos formados en condiciones oxidantes donde se forman sustancias inorgánicas (las más conocidas son óxidos de nitrógeno y ácidos).

Además, en condiciones reductoras, el oxígeno interviene en su forma reducida (O^{-2}) para formar compuestos orgánicos, pues de lo contrario este elemento gana los electrones de los otros elementos (por su electronegatividad), los oxida y se forman compuestos inorgánicos.

De otra parte, el hidrógeno por ser el elemento más abundante en el universo (70% de masa del estado gaseoso y 90% de masa de los estados condensados), puede encontrarse en forma estable (H_2) y dicha abundancia permite que otros elementos más electronegativos se encuentren completamente hidrogenados, por ejemplo carbono como metano (CH_4), nitrógeno como amoníaco (NH_3) y oxígeno como agua (H_2O).

Debe señalarse que Miller y Urey [17] revisaron los intentos hasta ese momento por obtener sustancias orgánicas bajo condiciones neutras a partir de CO_2 y H_2O . Como resultado de la revisión encontraron que todos los experimentos realizados para obtener sustancias orgánicas sencillas fueron infructuosos, excepto cuando estuvieron presentes contaminantes reductores en pequeñas cantidades.

Una corroboración adicional de la necesidad de las condiciones reductoras, para la síntesis de sustancias orgánicas la obtuvo Abelson en 1956 [20], quien realizó experimentos con mezclas reductoras o débilmente reductoras y obtuvo pequeñas cantidades de aminoácidos, lo que fue impedido cuando se introdujo oxígeno molecular en la mezcla.

Por último, el único experimento que produjo cantidades detectables de formaldehído y ácido fórmico en condición neutra, fue el realizado por Garrison y colaboradores [21] en el ciclotrón de 60 pulgadas del laboratorio Crocker de la Universidad de California en Berkeley, donde se bombardearon mezclas de CO_2 y H_2O con iones helio de 40 MeV. Los resultados obtenidos en las condiciones citadas fueron rendimientos inferiores a 10^{-6} y 10^{-7} moléculas de ácido fórmico y formaldehído por par iónico Fe^{+2}/Fe^{+3} formado en las mismas condiciones. Estos valores son bajos para suponer que en condiciones oxidantes y de alta energía

se puedan sintetizar sustancias orgánicas. Además, solo se sintetizaron moléculas sencillas y ninguna compleja o con dos o más átomos de carbono.

2.1.2. Atmósferas reductora y débilmente reductora

A partir de las investigaciones sobre las posibles sustancias formadas en la tierra en condiciones prebióticas, Oparín y Haldane, de manera independiente, fueron los primeros investigadores en proponer las sustancias y condiciones propicias para la formación de los bloques de construcción o moléculas orgánicas básicas (aminoácidos, carbohidratos, bases nitrogenadas y ácidos grasos). Reproduciendo las hipótesis de Oparín citadas por Rauchfuss [16], se tiene que:

- La atmósfera prebiótica tuvo propiedades reductoras ya que los bioelementos C, O, N y S estuvieron presentes en formas reducidas como CH_4 , H_2O , NH_3 y trazas de H_2S .
- Esta atmósfera primitiva estuvo sometida a varias fuentes de energía como descargas eléctricas, radiación solar y calor desde los volcanes. En estas condiciones se formaron moléculas orgánicas pequeñas.
- Estas sustancias químicas acumuladas en la hidrósfera, se convirtieron en una sopa diluída, desde la que las primeras formas de vida evolucionaron espontáneamente.

La teoría de Oparín fue corroborada posteriormente por investigadores como Miller [17, 22] y Oró [23], quienes comprobaron que bajo las condiciones propuestas por Oparín (condiciones atmosféricas reductoras) se producían sustancias orgánicas, entre éstas aminoácidos, N - metil aminoácidos y aminas.

Entonces, cuando se habla de condiciones reductoras de la atmósfera prebiótica la referencia es a mezclas con especies hidrogenadas CH_4 , NH_3 , H_2O y H_2 , hasta mezclas con CO , N_2 y H_2O . Esta última mezcla representa la condición débilmente reductora de la atmósfera en cuestión.

Más tarde, se pudo deducir que las condiciones reductoras de la atmósfera correspondieron a una etapa primaria y que realmente la formación de sustancias orgánicas se produjo sobre condiciones menos reductoras que las planteadas por Oparin y Haldane, en una atmósfera secundaria [15]. La atmósfera secundaria estaría compuesta por CO , CO_2 , N_2 , H_2O y alguna sustancia hidrogenada (CH_4 , NH_3 , H_2 e incluso H_2S) en menor concentración [24].

Para considerar con más detalle las condiciones reductora y débilmente reductora de la atmósfera primigenia, se construyeron los diagramas de Látimer de Carbono, Nitrógeno y Alanina en fase gaseosa. Los cálculos termodinámicos de dichos diagramas están soportados en las teorías de la mecánica cuántica, la mecánica estadística y la termodinámica estadística

molecular (ver Anexo B) y se presentan en el Anexo C.

Desde el diagrama de Látimer de carbono de la Figura 2-1 se puede observar que los procesos favorables para la producción de sustancias reducidas son las conversiones $HCHO \rightarrow CH_3OH$ y $CH_3OH \rightarrow CH_4$, tanto para condiciones reductoras como ligeramente reductoras de la atmósfera prebiótica.

Además, el proceso más favorable para la producción de sustancias orgánicas reducidas en la atmósfera prebiótica es la conversión de $CH_3OH \rightarrow CH_4$ ($-121,91$ y $-123,05 \text{ kJmol}^{-1}$) y el proceso menos favorable es la transformación de dióxido de carbono en ácido fórmico ($52,19 \text{ kJmol}^{-1}$). Esto indica que la transformación de sustancias inorgánicas a orgánicas es menos favorecida termodinámicamente ($CO_2 \rightarrow HCOOH$), que la conversión entre sustancias orgánicas en el sentido de la reducción (por ejemplo $CH_3OH \rightarrow CH_4$).

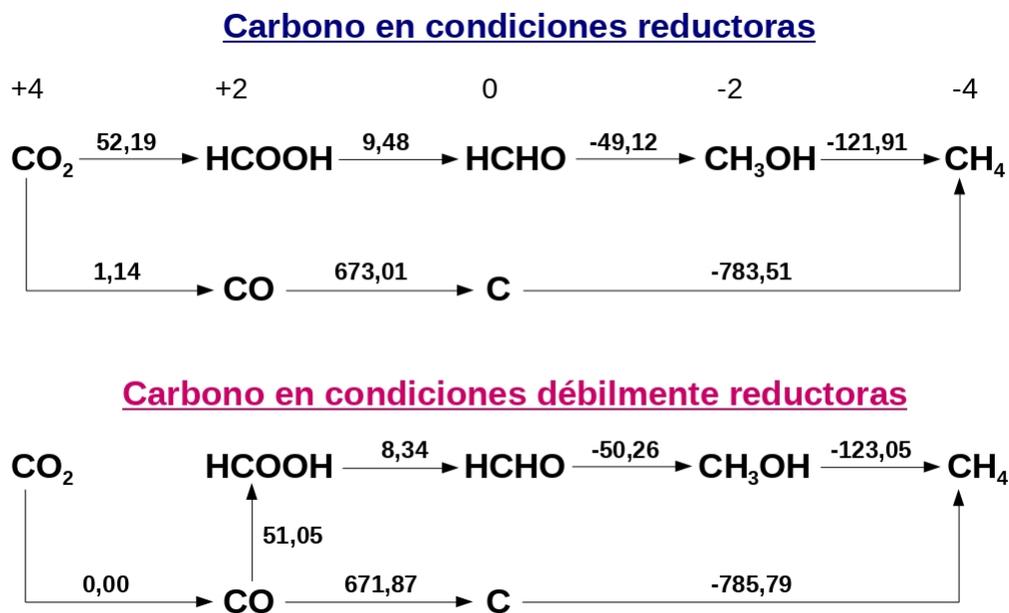


Figura 2-1.: Diagrama de Látimer de carbono para atmósferas reductora y débilmente reductora. Los valores son de energía libre de Gibbs molar de reacción, en kJmol^{-1} , a 298,15 K y 101,325 kPa. Cálculos propios.

En los diagramas de látimer para carbono de la Figura 2-1, también se observa una diferencia energética constante de $1,14 \text{ kJmol}^{-1}$ entre los valores de energía de la atmósfera reductora y la débilmente reductora, para las transformaciones entre las distintas especies. Por ejemplo, la transformación $HCHO \rightarrow CH_3OH$ en atmósfera reductora tiene un valor de $-49,12 \text{ kJmol}^{-1}$ y en atmósfera débilmente reductora el valor es de $-50,26 \text{ kJmol}^{-1}$. La diferencia en este proceso es de $1,14 \text{ kJmol}^{-1}$, que corresponde a la energía necesaria para

transformar CO_2 a CO en una atmósfera reductora (hidrogenación del dióxido de carbono con H_2 para formar agua y CO). Otro ejemplo, es que en la transformación de C a CH_4 la diferencia es de 2 veces $1,14 \text{ kJmol}^{-1}$, consistente con una hidrogenación con dos moléculas de H_2 .

Esta diferencia de $1,14 \text{ kJmol}^{-1}$ entre los valores de energía de la atmósfera reductora y la débilmente reductora, representa la diferencia termodinámica entre dos procesos que produzcan la misma sustancia en un diagrama de Látimer en la atmósfera de la tierra primitiva.

En el diagrama de Látimer de carbono en atmósfera débilmente reductora de la figura **2-1** no aparece la conversión de CO_2 a $HCOOH$, ya que experimentalmente se estableció que la mezcla $CO_2 + H_2O$ (que corresponde a la mezcla neutra de la atmósfera prebiótica), prácticamente no produce sustancias orgánicas. Teóricamente, la reacción que procedería es la siguiente:



que no corresponde a la condición reductora ni a la débilmente reductora de la atmósfera, ya que se produce oxígeno molecular (O_2) un agente oxidante, que inhibe la producción de sustancias orgánicas (contrario a lo que se busca), y su $\Delta\bar{G}_r$ es de $249,43 \text{ kJmol}^{-1}$, lo que indica que el proceso es menos favorable que la conversión de CO a $HCOOH$ ($51,05 \text{ kJmol}^{-1}$), en la atmósfera débilmente reductora.

De otro lado, la conversión a sustancias más reducidas, entre sustancias inorgánicas de carbono, tampoco se favorece, por lo menos eso se deduce del diagrama de Látimer para carbono. Solo la transformación de átomos de carbono gaseoso a metano presenta un fuerte favorecimiento termodinámico ($-783,03$ y $-785,79 \text{ kJmol}^{-1}$) y corresponde a una transformación de una especie inorgánica a otra orgánica.

Del diagrama de Látimer de carbono de la Figura **2-1**, se deduce que los átomos gaseosos de carbono inorgánico C , son una buena fuente para la formación de sustancias, ya que es favorable termodinámicamente la producción tanto de especies inorgánicas por oxidación, por ejemplo hasta CO , como de orgánicas por reducción por ejemplo CH_4 .

A partir del diagrama de Látimer para nitrógeno de la Figura **2-2**, se observa que el nitrógeno molecular es la forma termodinámicamente más estable y siempre tiende a formarse en lugar de reducirse ($251,42$ y $250,85,11 \text{ kJmol}^{-1}$) u oxidarse fácilmente ($-419,37$ y $-420,51 \text{ kJmol}^{-1}$), incluso cuando la reacción parte de hidrazina (N_2H_4) es favorable termodinámicamente ($190,86$ y $188,58 \text{ kJmol}^{-1}$). El amoniaco también tiende a producirse desde formas orgánicas de nitrógeno como la hidroxilamina (NH_2OH) e hidrazina y es otra forma estable de nitrógeno tal como el N_2 .

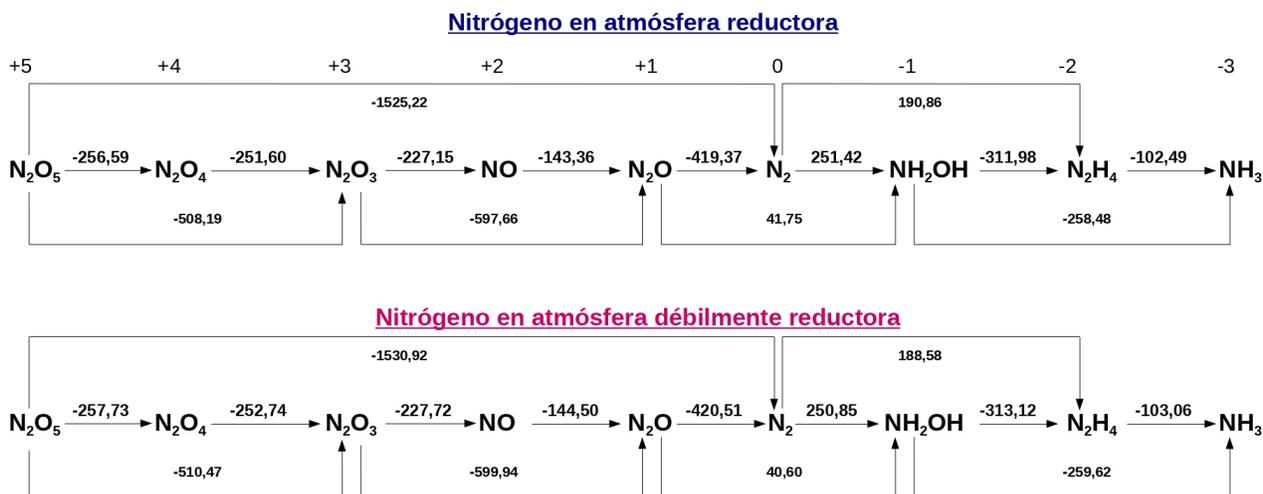


Figura 2-2.: Diagrama de Látimer de nitrógeno para atmósferas reductora y débilmente reductora. Los valores son de energía libre de Gibbs molar de reacción, en $kJmol^{-1}$, a 298,15 K y 101,325 kPa.

En el nitrógeno, a diferencia del carbono, se favorecen termodinámicamente los procesos de reducción entre especies inorgánicas tal como se puede observar en la figura 2-2. Además, en las especies orgánicas del nitrógeno, la tendencia es también a reducirse, pero estabilizándose en el amoníaco. También, para Nitrógeno, no es favorable la conversión de especies inorgánicas (oxidadas) a orgánicas (reducidas).

De nuevo en el diagrama de Látimer de nitrógeno, la diferencia entre los procesos que ocurren en condiciones reductoras y débilmente reductoras de la atmósfera prebiótica es de 1, 14 $kJmol^{-1}$ y se recuerda que corresponde a la transformación de CO_2 a CO por la acción del agente reductor H_2 y que es la diferencia energética posible entre las dos condiciones límite de la atmósfera prebiótica de los diagramas de Látimer, para la producción de sustancias orgánicas.

Con base en los resultados de los diagramas de Latímer para carbono y nitrógeno, se observa que las transformaciones a formas reducidas en especies inorgánicas, son más favorables para compuestos de nitrógeno que de carbono. En la formación de sustancias orgánicas reducidas, tanto Carbono como Nitrógeno favorecen la formación de dichas sustancias, salvo para $HCOOH$. Además, los procesos de transformación reductora de sustancias inorgánicas a orgánicas no son favorables ni para Carbono o Nitrógeno, salvo para el carbono elemental (C).

El diagrama de Látimer de Alanina (Figura 2-3) solo presenta especies orgánicas, debi-

do a que el carbono base para el cambio en el número de oxidación fue el carbono uno de la alanina y no el dos o carbono alfa. Esto porque el carbono uno no cambia su número de oxidación para las distintas especies del diagrama de Látimer de Alanina. Por lo tanto, el resto de cadena de la alanina fue siempre el mismo ($CH_3CH(NH_2)-$) y esto implica que desde las sustancias inorgánicas sea más complicado incluir compuestos con dicho resto de cadena, con el fin de revisar cambios energéticos del carbono uno de la alanina. Por esta razón no se incluyeron el CO_2 o el CO en el diagrama de Látimer de Alanina.

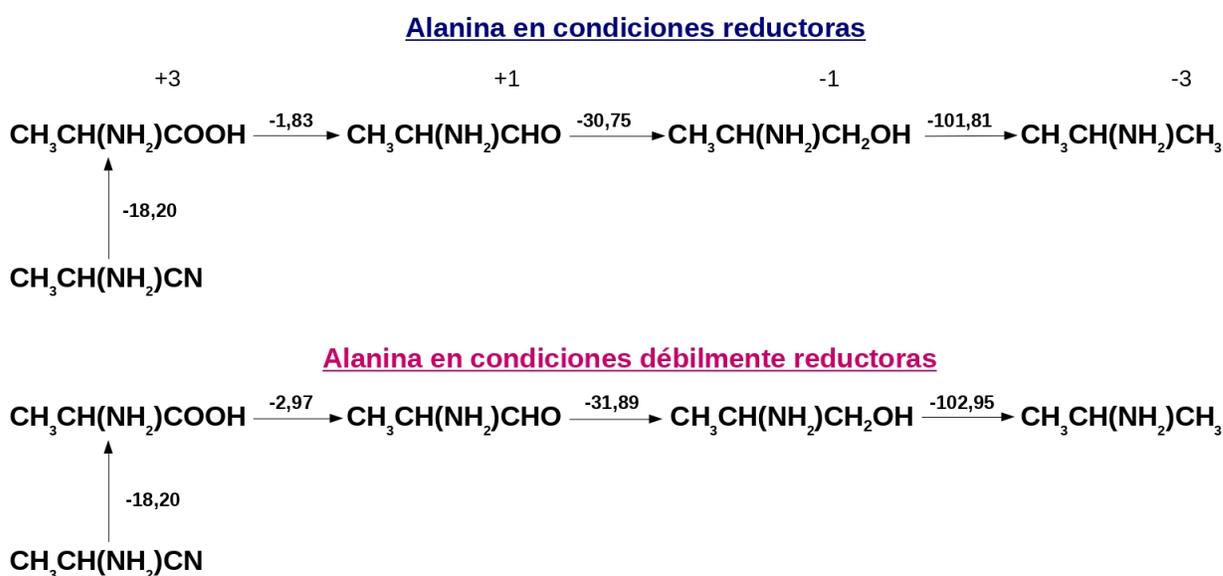


Figura 2-3.: Diagrama de Látimer de Alanina para atmósferas reductora y débilmente reductora. Los valores son de energía libre de Gibbs molar de reacción, en $kJmol^{-1}$, a 298,15 K y 101,325 kPa.

Los valores de energía ($\Delta\bar{G}_r$) del diagrama de Látimer de Alanina (Figura 2-3) presentan que los procesos de reducción son favorables termodinámicamente. Incluso, la transformación de $CH_3CH(NH_2)CN$ a $CH_3CH(NH_2)COOH$ es favorable, a pesar de que no existe cambio en el número de oxidación de las especies y son las moléculas de agua las que promueven dicho cambio.

El proceso más favorable termodinámicamente para la transformación por reducción en el diagrama de Látimer es el de $CH_3CH(NH_2)CH_2OH$ a $CH_3CH(NH_2)CH_3$. También se encontró la diferencia energética constante para las dos condiciones de la atmósfera (de $1,14 kJmol^{-1}$). Esto ratifica que es una diferencia energética constante debido a las condiciones de la atmósfera reductora y la débilmente reductora y que no depende de la serie de reacciones que se trabajen en los diagramas de Látimer.

2.1.3. Temperatura y presión

De acuerdo con las condiciones necesarias para la formación de aminoácidos y sustancias orgánicas en la atmósfera primigenia de la tierra, las sustancias constituyentes deben haber permanecido disponibles en fase gaseosa por periodos largos de tiempo. Los periodos largos se refieren a aquellos necesarios para que los procesos geológicos, hidrológicos y atmosféricos del planeta se llevaran a cabo con suficiencia y en consecuencia brindaran las condiciones para la síntesis de sustancias orgánicas y la continuación de la evolución química de la vida.

Para garantizar estabilidad y disponibilidad de sustancias en la atmósfera prebiótica de la tierra, la temperatura de la misma debe haber sido suficientemente alta para que permitiera la síntesis de sustancias orgánicas, pero que a su vez brindara condiciones de estabilidad a las moléculas formadas, en particular a los aminoácidos. Esto es, una temperatura no muy alta para evitar la descomposición de las moléculas formadas ó la evaporación completa del agua.

Además, los aminoácidos deben persistir suficiente tiempo para formar polímeros; es decir, tener un tiempo de estabilidad de orden geológico. A partir de los resultados de estabilidad térmica para alanina realizados por Abelson [25] y que se encuentran en la Figura 2-4, se pudo establecer que la temperatura de la atmósfera debe haber estado entre 60 a 100 grados Celsius², lo que generó un tiempo de estabilidad del aminoácido de diez mil a un millón de años (orden geológico) y que además no permitió la evaporación total del agua del planeta.

De otra parte, la presión en la atmósfera primitiva fue un asunto relevante para la producción de sustancias orgánicas y en particular para aminoácidos. Variaciones en la presión atmosférica pueden cambiar la producción de aminoácidos en varios órdenes de magnitud, así como su acumulación y degradación.

El escape de sustancias orgánicas al espacio (tal como ocurre con el hidrógeno), o la condensación del vapor de agua (para la formación de los océanos), también fueron importantes para conocer el valor de la presión en la fase gaseosa del planeta.

Se estimó que la variación de la presión de la atmósfera prebiótica osciló entre 27000 kPa (266 atmósferas [27]), para el caso en el que se evaporó toda el agua oceánica y 101,325 kPa (1 atmósfera), durante los primeros 600 millones de años de su formación. Este intervalo de variación fue debido al intenso bombardeo que sufrió el planeta y los procesos de evaporación - condensación del agua y las sustancias volátiles de la superficie, además de la desintegración de los constituyentes de los cuerpos o bólidos de impacto, como meteoritos o cometas. Al final del periodo de formación del planeta, la presión disminuyó notablemente,

²Lo que concuerda con los datos de Kasting de 45 a 85 °C [26], solo con 15 °C por encima.

principalmente por la condensación del agua y el escape al espacio exterior de las sustancias más livianas, hasta alcanzar el valor de la presión actual de 101,325 kPa.

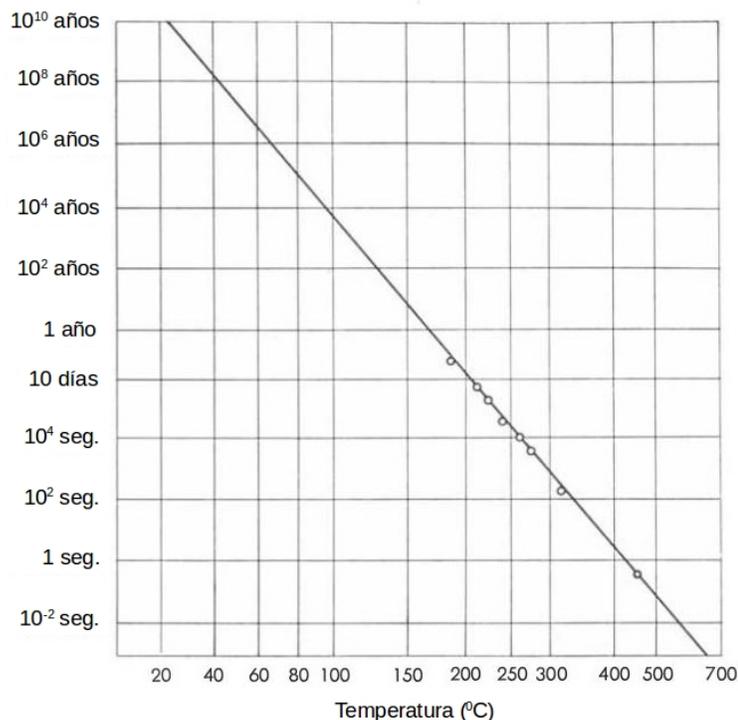


Figura 2-4.: Estabilidad de Alanina con la temperatura. Tomado de [25].

2.1.4. Fuentes energéticas para impulsar los procesos primigenios

En la Figura 2-5 se observan las fuentes energéticas de la tierra prebiótica. Aquí se ilustran los fenómenos naturales que aportan energía, no sus mecanismos de acción. Los resultados sobre la indagación de los fenómenos naturales que suministran energía en la tierra primigenia, arrojó que existieron las siguientes fuentes energéticas:

1. Descargas eléctricas de chispa o relámpagos, provenientes de la dinámica de la atmósfera primitiva y de las erupciones volcánicas. Se debe aclarar que la energía producida por las descargas es energía eléctrica (debida al movimiento de los electrones).
2. Radiación proveniente del sol (ondas electromagnéticas), que no es reflejada por los componentes de la atmósfera. Las radiaciones que componen el espectro del sol, en la actualidad y para hacerse a una idea de lo que pudo existir en la atmósfera prebiótica, de acuerdo con la Agencia Estatal De Meteorología de España [28] son: 7 % ultravioleta (U.V.), 43 % visible (Vis), 49 % infrarroja (I.R.) y 1 % de otros tipos.

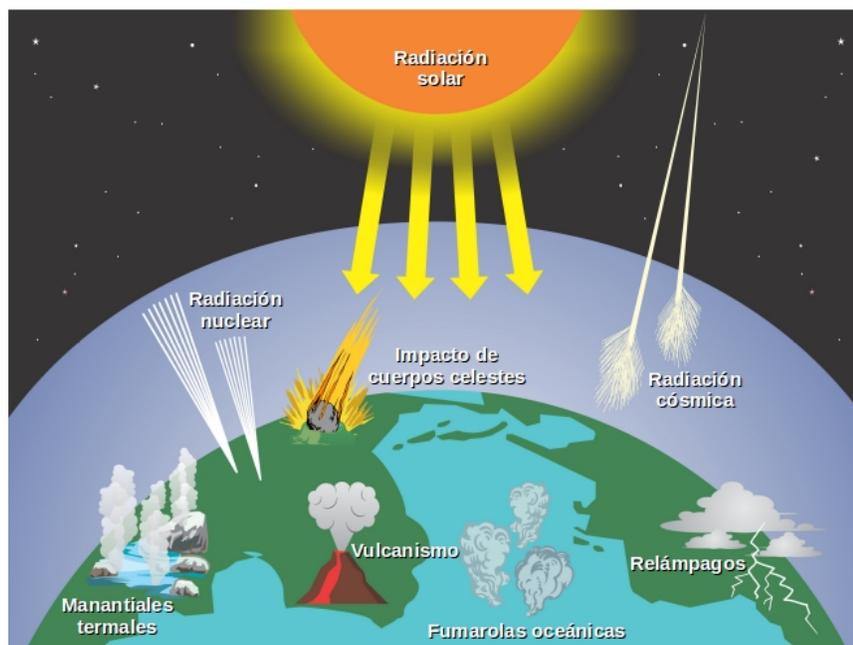


Figura 2-5.: Fenómenos naturales que aportaron energía para la síntesis de sustancias orgánicas y aminoácidos en condiciones prebióticas. Fuente: construcción propia.

3. Radiación cósmica primaria. De acuerdo con Bertolotti [29] este tipo de radiación contiene partículas de alta energía cinética que fueron expulsadas de formaciones estelares e interestelares (a la tierra llegan solo las que tienen energías mayores a 1 GeV), que se han detectado en el espacio y en la tierra y que pueden contener: protones o núcleos de hidrógeno (p^+), partículas α o núcleos de helio (He^{2+}), electrones, positrones, antiprotones, neutrinos, iones de oxígeno, carbono, nitrógeno, neón, hierro, silicio, magnesio y en bajo porcentaje otros iones de elementos con $Z > 30$.
4. Ondas de choque. A las ondas mecánicas generadas por la explosión de las erupciones volcánicas, el impacto de meteoritos y asteroides en la tierra o los truenos de relámpagos, se les denominan ondas de choque y pueden suministrar energía térmica y cinética suficiente para generar vibración, excitación, disociación o ionización molecular, así como favorecer las reacciones químicas para la formación de sustancias orgánicas, tal como menciona Brun [30].
5. Energía geotérmica. De los procesos que se llevan a cabo en el manto de la tierra, algunos producen afloramiento de fluidos con alta temperatura y presión a nivel continental y oceánico. Dichos procesos de afloramiento producen enorme influencia en la hidrósfera, corteza y atmósfera terrestres y han sido fuentes permanentes de energía térmica y materia (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 y compuestos de azufre, entre otros), para la posible síntesis de sustancias orgánicas. Esta energía puede ser liberada durante

las erupciones volcánicas y a través de las grietas en la corteza terrestre y oceánica (en manantiales, geisers, aguas termales y fumarolas oceánicas).

6. Energía nuclear. Durante la formación del planeta tierra, hace 4,6 Ga, hubo acreción de una gran cantidad de sustancias, algunas formas estables (con isótopos estables) y otras menos estables (con isótopos inestables). De los isótopos inestables, solo se pueden detectar hoy en día aquellos con tiempo de vida media muy grande. Los isótopos inestables con tiempo de vida media superior a 5×10^8 años son Torio 232, Uranio 235, Uranio 238 y Potasio 40 [31]. Dichos isótopos se han desintegrado de manera permanente y durante este proceso han liberado partículas de alta energía cinética, radiación electromagnética y calor. En consecuencia, durante la desintegración de los isótopos inestables mencionados anteriormente y los isótopos de descomposición rápida como carbono 14, se ha producido gran cantidad de energía que actuó como fuente energética para la producción de sustancias orgánicas en condiciones prebióticas.

A continuación se presentan los valores de producción de aminoácidos bajo condiciones de la atmósfera prebiótica de la tierra y con las fuentes energéticas disponibles (para el detalle de los cálculos ver el anexo D). En la tabla 2-1 se encuentra la relación de todas las formas de energía, fuentes de energía y valor de aminoácidos sintetizados por cada tipo de fuente.

Tabla 2-1.: Producción de aminoácidos¹ desde diferentes fenómenos naturales y fuentes energéticas en condiciones de la atmósfera prebiótica.

Fenómeno natural	Fuente energética				
	Corriente y campo eléctrico	Ondas de Choque	Radiación UV	Partículas de alta energía	Calor (Q)
Descargas eléctricas	$1,1 \times 10^9$ mol/año	$6,94 \times 10^{11}$ mol/año	-	-	-
Radiación solar	-	-	$3,2 \times 10^8$ mol/año	-	-
Radiación cósmica	-	-	-	$6,5 \times 10^8$ mol/año	-
Bólidos de impacto	-	$2,8 \times 10^{10}$ mol/año	-	-	-
Fuente geotérmica	$1,8 \times 10^7$ mol/año	$1,2 \times 10^9$ mol/año	-	-	$2,5 \times 10^4$ mol/año
Radiación nuclear	-	-	-	$7,4 \times 10^8$ mol/año	-
Total fuente	$1,1 \times 10^9$ mol/año	$7,2 \times 10^{11}$ mol/año	$3,2 \times 10^8$ mol/año	$1,4 \times 10^9$ mol/año	$2,5 \times 10^4$ mol/año

¹ o precursores de aminoácidos.

De acuerdo con la tabla **2-1** que presenta los resultados de producción de aminoácidos totales por fuente energética en condiciones prebióticas y producto de la acción de fenómenos naturales sobre la atmósfera primitiva, se tiene un gran total de producción de aminoácidos $7,2 \times 10^{11}$ mol/año.

Para el periodo de formación de aminoácidos antes del surgimiento de la vida se debe tener en cuenta que desde la formación de la tierra (hace 4,6 Ga) y durante 600 millones (hasta hace 4 Ga), hubo frustración por impacto. Se estima que la vida apareció hace 3,8 Ga [32], lo que da un periodo de formación de aminoácidos desde hace 4 Ga hasta hace 3,8 Ga. Entonces, los aminoácidos se acumularon en los cuerpos de agua de la tierra por un periodo aproximado de 200 millones de años. La producción total de aminoácidos durante este periodo de 200 millones de años fue de $1,4 \times 10^{20}$ mol de aminoácidos.

De otro lado, Kasting y colaboradores [27] han realizado predicciones sobre la posible composición de la atmósfera prebiótica y sus resultados se presentan en la Figura **2-6**. A partir de esta figura se puede inferir que la parte más importante de la atmósfera prebiótica fue aquella que iba de 0 a 10 km de altura sobre el nivel del mar, ya que esta región contiene todos los gases necesarios para la síntesis de sustancias orgánicas y además no contiene oxígeno; es decir, es la parte reductora de la atmósfera prebiótica.

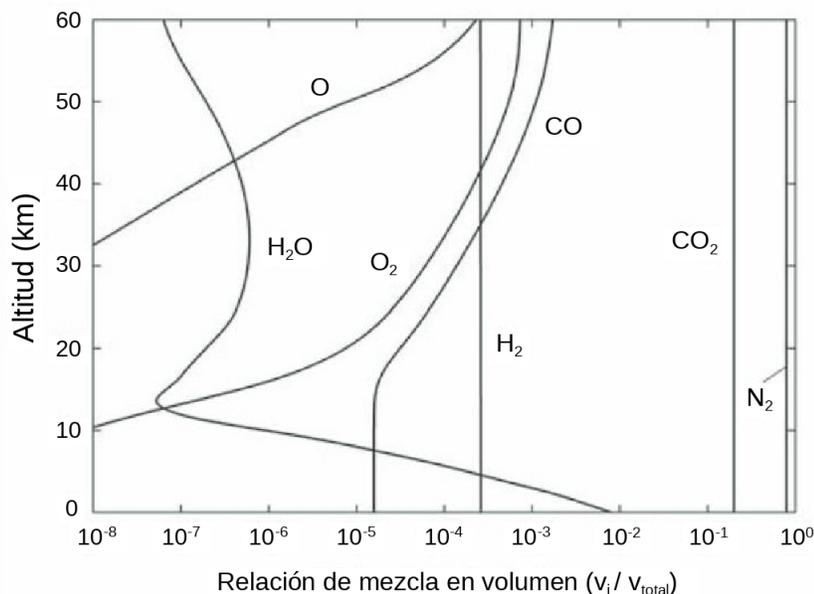


Figura 2-6.: Composición y perfil vertical de la atmósfera prebiótica de acuerdo con Kasting y colaboradores. Tomado de [27].

El valor estimado para el volumen de la capa baja de la atmósfera prebiótica en sus primeros 10 kilómetros, teniendo en cuenta que el radio de la tierra es de 6371 km y que no ha variado

considerablemente desde su formación final hace 4 Ga, es de $5,11 \times 10^{21}$ L.

Por lo anterior, se asume que existe un conocimiento básico y suficiente sobre las posibles condiciones prebióticas de la atmósfera y que bajo tales condiciones se pueden obtener compuestos orgánicos, entre éstos aminoácidos. Estos resultados son el punto de partida para los modelos estudiados en esta disertación.

2.2. Rompimiento de la Simetría Quiral

Siguiendo el esquema del proceso de generación de homoquiralidad en aminoácidos de la figura **1-1**, después de la síntesis de aminoácidos, debe ocurrir el rompimiento de la simetría quiral, es decir, la generación de un exceso enantiomérico (ee) y luego un enriquecimiento en el enantiómero favorecido, posiblemente hasta valores cercanos al 100 % de pureza o condición homoquiral. El rompimiento de la simetría quiral se puede dar a través de mecanismos que impliquen rompimiento espontáneo de simetría quiral (RESQ) u otros que impliquen rompimiento determinístico de simetría quiral (RDSQ).

Debe recordarse que la posibilidad de generar un exceso enantiomérico en sustancias orgánicas existe desde la época de la formación del sistema solar y es factible propagarlo. Las evidencias vienen de los mensajeros del sistema solar: meteoritos, asteroides y cometas.

Los meteoritos (y sus constituyentes) que han sido estudiados son aquellos que cayeron sobre el planeta y no se desintegraron completamente durante su entrada. Estos conservan los vestigios de la composición del material protoplanetario de hace unos 4.600 millones de años [33], periodo en el que comenzó la formación de los planetas del sistema solar. Los meteoritos con mayor contenido de compuestos orgánicos son las condritas carbonáceas [33, 34, 35, 36], que contienen aproximadamente 10 % en peso de metales, 2 % de compuestos orgánicos y 0,4 % de agua.

Un meteorito representativo y muy estudiado de las condritas carbonáceas es el Murchison [19, 33, 37, 38, 39]. El análisis en composición de sustancias orgánicas de este meteorito, arrojó coincidencias con el experimento de Miller - Urey [17] en los primeros 18 compuestos e inclusive algunos de estos se encuentran en cantidades relativas del mismo orden de magnitud [19]. Otros meteoritos han sido investigados en su composición y contenido de sustancias orgánicas como el Orgueil, el Murray y el Mokoia [37, 38, 39, 40].

En el meteorito Murchison, además de sustancias orgánicas, se encontró un exceso enantiomérico en aminoácidos y N - metil aminoácidos del 3 al 15 % [37, 39, 41]. Esto corrobora la existencia de RSQ en aminoácidos en condiciones astrofísicas prebióticas, condiciones po-

siblemente reducturas³.

Los mecanismos de RSQ en meteoritos, cometas, asteroides y en la tierra no se conocen. Los modelos propuestos derivan de dos corrientes de estudio.

- La primera corriente propone el rompimiento *espontáneo* de simetría quiral a través de mecanismos autocatalíticos y fluctuaciones estocásticas.
- La segunda corriente, propone el favorecimiento, la inhibición o destrucción de la producción de uno de los enantiómeros, donde el mecanismo principal utilizado para este efecto, hace uso de las asimetrías de las interacciones básicas del universo (interacciones gravitacional, electromagnética, nuclear fuerte y nuclear débil) o sus efectos cruzados. En consecuencia esta corriente de estudio, utiliza mecanismos *determinísticos* para el rompimiento de la simetría quiral en sustancias orgánicas.

2.2.1. Rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ)

En el estudio del rompimiento espontáneo de simetría quiral (RESQ)⁴, se plantean mecanismos hipotéticos de reacción química que generan un ligero exceso de uno de los enantiómeros, que luego se amplifica gracias a un proceso autocatalítico. El primer modelo cinético de RESQ fue el de Frank [3] y ha sido extendido con el fin de buscar mecanismos de reacción posibles de corroborar experimentalmente. Algunos modelos autocatalíticos derivados del modelo de Frank son los modelos de Kondepudi, Calvin, Iwamoto o Islas.

Debe mencionarse que Plasson y su equipo [34] encontraron una serie de generalidades para los modelos desarrollados como extensión del modelo de Frank y que se complementaron para la presente disertación. A continuación se presentan las generalidades complementadas:

- a. Estos modelos tienen una entrada de flujo de un único compuesto aquiral A (o mezcla aquiral, por ejemplo A + B) o la racemización rápida de un compuesto quiral.
- b. La síntesis directa de compuestos quirales $L-X$ y $D-X$ a partir de un compuesto aquiral A (o mezcla aquiral). Por simetría, estas síntesis deben presentar tasas de formación de $L-X$ y $D-X$ estrictamente idénticas, bajo las mismas condiciones termodinámicas.
- c. Incluyen reacciones autocatalíticas para la producción de $L-X$ y $D-X$ desde el compuesto aquiral A (o la mezcla aquiral).

³Condiciones reductoras debido a la abundancia de hidrógeno y sustancias hidrogenadas en el espacio. Además, son condiciones corroboradas con el experimento de Miller y Urey que se realizó en condiciones reductoras y que coincide con las sustancias producidas y las cantidades relativas del meteorito Murchison.

⁴Al rompimiento espontáneo de la simetría quiral también se le conoce como síntesis asimétrica absoluta (SAA).

- d. En algunos modelos la reacción directa no autocatalizada de formación de especies quirales no se tiene en cuenta.
- e. Incluyen un paso de inhibición o destrucción mutua de $L-X$ y $D-X$, produciendo un compuesto aquiral P o una mezcla racémica.
- f. La eliminación del compuesto P del sistema por una salida continua. Este paso se puede obviar siempre que la inhibición mutua se mantenga irreversible.

2.2.2. Rompimiento determinístico de simetría quiral (RDSQ)

El rompimiento determinístico de la simetría quiral (RDSQ) parte de las propiedades asimétricas del universo. De las fuerzas conocidas, gravitatoria, electromagnética y nucleares fuerte y débil, solo la interacción débil es inherentemente quiral y puede diferenciar derecha de izquierda. Además, la interacción electromagnética puede polarizarse y presentar discriminación quiral. En consecuencia, los mecanismos de fuerza nuclear débil y radiación polarizada pueden influir en el RDSQ. Así mismo, algunas combinaciones de las fuerzas básicas, por ejemplo en el efecto Faraday, pueden generar RDSQ. Dichos mecanismos de RDSQ pueden actuar de forma local o universal, según se resume a continuación:

- Interacciones entre radiación discriminada quiralmente como luz circularmente polarizada (o interacciones combinadas) y materia quiral.
- Interacciones débiles entre partículas, como aquellas que se presentan entre el núcleo y los electrones de moléculas quirales o entre neutrinos y moléculas quirales. Por ejemplo, la diferencia energética calculada entre los enantiómeros de alanina⁵ que es del orden de 10^{-16} eV y que se considera como un valor de referencia para aminoácidos [2].

Por ahora, las diferencias energéticas debidas a interacciones débiles, para aminoácidos, no han sido corroboradas experimentalmente.

En resumen, se han formulado mecanismos de RSQ tanto basados en mecanismos autocatalíticos (RESQ), como aquellos basados en las asimetrías de las interacciones del universo (RDSQ). El resultado es que se han determinado límites para los posibles valores de diferencia energética entre enantiómeros, diferencia causada por interacciones débiles y de otro lado modelos que simulan RESQ.

Finalmente, se menciona que los vacíos detectados para la explicación del proceso de síntesis homoquiral de L-aminoácidos en condiciones prebióticas se encuentran en:

- a. La determinación de los mecanismos de reacción de síntesis de aminoácidos, para cada fuente energética de la atmósfera prebiótica de la tierra.

⁵Diferencia Energética por Violación de la Paridad - PVED

- b. La corroboración experimental del rompimiento espontáneo o determinístico de la simetría quiral para los aminoácidos en dicha atmósfera.

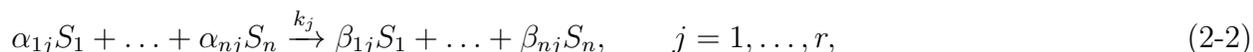
2.3. Sobre el Estudio de las Redes Químicas

En cuanto al estudio de la dinámica de los mecanismos de reacción, existe un enfoque que utiliza el Análisis de Red Estequiométrica (Stoichiometric Network Analysis, SNA), para develar el comportamiento del sistema desde un punto de vista cualitativo.

Otras representaciones en red que se pueden mencionar son los grafos y los complejos simpliciales. Estas representaciones interpretan las características y propiedades del fenómeno de estudio como nodos y aristas de una red.

2.3.1. Formalismo para el estudio de redes estequiométricas usando SNA

En lo que sigue se empleará el formalismo del Análisis de Red Estequiométrica - SNA condensado por Hochberg y colaboradores [42]. Así, si se tiene una red estequiométrica con r reacciones R_j y n especies S_i , la misma se puede representar como:



en donde S_i representa la sustancia i ($1 \leq i \leq n$) y k_j es la constante de velocidad de la reacción j . En el tratamiento por SNA cada reacción directa y opuesta de un proceso reversible se representa de manera separada. A partir de los coeficientes de (2-2) se obtiene la matriz estequiométrica ν de tamaño $n \times r$ con cada elemento o factor estequiométrico igual a:

$$\nu_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}. \quad (2-3)$$

La velocidad de reacción v_j para la reacción j , suponiendo la ley de acción de masas⁶, toma la forma del monomio siguiente:

$$v_j(x_i, k_j) = k_j \prod_{i=1}^n x_i^{\kappa_{ij}}, \quad (2-4)$$

donde κ es la matriz cinética (de exponentes u orden de reacción), de tamaño $n \times r$ que tiene elementos $\kappa_{ij} = \alpha_{ij}$, iguales a la molecularidad de la especie S_i en la reacción j . El término x_i representa la concentración de la especie S_i ($x_i = [S_i]$).

⁶La ley de acción de masas establece que una reacción reversible en equilibrio a temperatura constante, presenta una relación de concentraciones de productos a reactivos constante [43].

La ecuación del sistema para el balance dinámico de la masa se puede escribir como sigue:

$$\frac{dx}{dt} = \nu \mathbf{v}, \quad (2-5)$$

la condición de estado estacionario es la siguiente:

$$\mathbf{0} = \nu \mathbf{v}, \quad (2-6)$$

esta condición define el espacio nulo derecho de ν que corresponde a todos los estados estacionarios de \mathbf{v} en (2-5). Como las velocidades de reacción de (2-4) son positivas, éstas satisfacen que $v_j(x_0, k) > 0$ y pertenecen a la intersección del espacio nulo derecho con el ortante positivo R_+^r . Es decir:

$$v_j(x_0, k) \in \{z \in R^r | \nu z = 0, z \in R_+^r\} = Ker(\nu) \cap R_+^r, \quad (2-7)$$

y dicha intersección forma un cono polihédrico convexo C_v en el espacio de velocidades, abarcado por el conjunto mínimo de vectores generadores E_p . Dicho cono polihédrico convexo representa todas las soluciones de estado estacionario para la red estequiométrica. El cono polihédrico convexo se define como:

$$C_v = \left\{ \mathbf{v} = \sum_{p=1}^M j_p E_p : j_p > 0 \right\}. \quad (2-8)$$

Los términos o vectores E_p son las corrientes extremas⁷, donde cada una de éstas tiene r componentes igual al número de reacciones. En total se tienen para cada red estequiométrica $\{E_p\}_{p=1}^M$ corrientes extremas y M número de factores convexos j_p . Los factores convexos j_p son los flujos de las corrientes extremas. $\{E_p\}_{p=1}^M$ corresponde a la matriz de corrientes extremas \mathbf{E} pero en otra notación.

Ahora, para calcular el vector de velocidades de reacción \mathbf{v} es necesario obtener el producto entre la matriz \mathbf{E} y el vector de flujos o corrientes \mathbf{j} :

$$\mathbf{v} = \mathbf{E}\mathbf{j}, \quad (2-9)$$

La matriz de corrientes extremas se halla desde la condición $\nu \mathbf{E} = \mathbf{0}$ y con el uso del programa COPASI de distribución libre [42]. La matriz de corrientes extremas \mathbf{E} es de tamaño $r \times M$, donde, M es el número de corrientes extremas y r el número de reacciones. Las corrientes extremas E_p se enumeran de izquierda a derecha en la matriz \mathbf{E} , donde: la corriente

⁷Una corriente extrema es una subred de reacciones del sistema químico estudiado, que reproduce la reacción global de dicho sistema o red estequiométrica.

extrema E_p es un vector columna con r filas (reacciones), que reproduce la reacción global o un proceso reversible en la red estequiométrica. Cualquier elemento de la matriz de corrientes extremas está representado por E_{jp} . El vector de flujos \mathbf{j} tiene M flujos o corrientes j_p .

Entonces, el vector de velocidades de reacción \mathbf{v} tiene asociado a cada reacción j una velocidad de reacción:

$$v_j(j_p) = \sum_{p=1}^M E_{jp} j_p, \quad (2-10)$$

y que es equivalente en notación clásica a (2-4). Se recuerda que j_p es el flujo p de la corriente extrema E_p .

En el estudio de la dinámica del sistema, la matriz Jacobiana se define como:

$$Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = \boldsymbol{\nu} \text{diag}(\mathbf{E}\mathbf{j}) \boldsymbol{\kappa}^T \text{diag}(\mathbf{h}). \quad (2-11)$$

Esta expresión depende de los parámetros convexos j_p y de las inversas de las concentraciones de estado estacionario h_i ($h_i = 1/x_i$). Se puede recordar que los términos de la jacobiana son:

- $\boldsymbol{\nu}$ matriz estequiométrica.
- $\text{diag}(\mathbf{E}\mathbf{j})$ es la matriz diagonal construida con los términos del producto $\mathbf{E}\mathbf{j}$ (producto que corresponde al vector de velocidades \mathbf{v}).
- $\boldsymbol{\kappa}^T$ es la traspuesta de la matriz cinética.
- $\text{diag}(\mathbf{h})$ es la matriz diagonal de inversas de concentración de estado estacionario de las sustancias.

El polinomio característico $P(\lambda)$ en su forma normal y calculado desde la matriz Jacobiana $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ es el siguiente:

$$P(\lambda) = \det(\lambda I - Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})) = a_0 \lambda^m + a_1(\mathbf{j}, \mathbf{h}) \lambda^{m-1} + \dots + a_{m-1}(\mathbf{j}, \mathbf{h}) \lambda + a_m(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = 0, \quad (2-12)$$

aquí, λ es un valor propio o característico de la $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ y a_i ($i = 1, \dots, m$) son los coeficientes de $P(\lambda)$. A partir de los coeficientes a_i se hallan los términos para los estados estacionarios estables e inestables, teniendo en cuenta las condiciones de Routh - Hurwitz [44] o los diagramas de estabilidad lineal.

A pesar de que la matriz jacobiana solo depende de los parámetros convexos j_p y las inversas de la concentración h_i , cuando se requiera tener en cuenta ligaduras o constricciones del sistema químico, éstas pueden transferirse directamente desde las constantes de velocidad k_j a las variables del SNA (j_p y h_i) si se igualan (2-10) y (2-4).

2.3.2. Integración en red conceptual (FCA)

De otra parte, para integrar los componentes de una red estequiométrica y conocer otras relaciones, implicaciones o jerarquías entre reacciones o sustancias de la red, se puede construir una retícula conceptual o red conceptual con el uso del Análisis Formal de Conceptos (Formal Concept Analysis, FCA).

El Análisis Formal de Conceptos⁸ - FCA como metodología de redes, permite representar un fenómeno en sus relaciones, jerarquías y características. Además, el FCA no requiere una estructura de red de partida y no se pierde información durante la construcción de la retícula e inclusive en algunos casos puede recuperarse información no evidente [45]. También dicha red puede alimentarse con nueva información en el transcurso de la investigación de acuerdo a las necesidades del estudio.

La tesis principal del análisis formal de conceptos es:

El propósito y significado del Análisis Formal de Conceptos como teoría matemática de conceptos y jerarquía de conceptos, es apoyar la comunicación racional de los seres humanos mediante el desarrollo matemático de estructuras conceptuales apropiadas que puedan activarse lógicamente. [46].

Se debe recordar que para la representación de conceptos y jerarquía de conceptos, fue necesario desarrollar una teoría que permitiera abordar objetos⁹, atributos¹⁰ y relaciones¹¹ entre objetos y atributos. Dicha teoría fue introducida por Wille en 1982 [46] con la noción de **contexto formal**, que fue fundamental para una nueva teoría matemática, el **Análisis Formal de Conceptos**.

Un contexto formal es definido como un conjunto estructurado $\mathbb{K} := (O, A, I)$ para el cual O y A son conjuntos mientras que I es una relación binaria entre O y A , i.e. $I \subseteq O \times A$. Los elementos de O y A son los llamados objetos (formales) y atributos (formales) respectivamente; **ola**, i.e. $(o, a) \in I$, se lee: el objeto **o** tiene el atributo **a**.

El contexto formal puede representarse en una tabla de objetos y atributos, donde la relación de incidencia o binaria entre objetos y atributos es marcada con una cruz en la celda

⁸El FCA fue desarrollado a partir de las conexiones de Galois.

⁹Objeto (**O**): todo lo que puede ser materia de conocimiento o sensibilidad de parte del sujeto, incluso este mismo [47].

¹⁰Atributo (**A**): cada una de las cualidades o propiedades de un objeto dado (adaptado de [47]). Debe recordarse que los atributos pueden ser cualitativos o cuantitativos, además, no se debe confundir el atributo con su medición.

¹¹Relación de Incidencia (**I**): indica que un objeto tiene un atributo.

de conexión.

De otra parte, para definir los conceptos¹² (formales) del contexto formal (O, A, I) , se necesitan los siguientes operadores de derivación¹³ definidos para cualquier $X \subseteq O$ y $Y \subseteq A$ como sigue:

$$\begin{aligned} X \mapsto X^I &:= \{a \in A \mid oIa \text{ para todo } o \in X\} \\ Y \mapsto Y^I &:= \{o \in O \mid oIa \text{ para todo } a \in Y\} \end{aligned}$$

Donde X y Y^I son conjuntos de objetos, Y y X^I son conjuntos de atributos.

Los dos operadores derivación satisfacen las tres condiciones siguientes:

I) Si $Z_1 \subseteq Z_2$ (conjuntos de objetos) $\implies Z_1^I \supseteq Z_2^I$ (conjuntos de atributos)

II) $Z = Z^{II}$, si a un conjunto de objetos Z se le aplican sucesivamente los dos operadores de derivación $X \mapsto X^I$ y $Y \mapsto Y^I$, entonces se obtiene de nuevo el conjunto de partida.

III) $Z^I = Z^{III}$, si a un conjunto de atributos Z^I se le aplican sucesivamente los dos operadores de derivación $Y \mapsto Y^I$ y $X \mapsto X^I$, entonces se obtiene el conjunto de partida.

Estas tres condiciones tienen como significado que los dos operadores de derivación forman una conexión de Galois entre los conjuntos ordenados O y A por inclusión de conjuntos (relación recíproca de los conjuntos O y A).

Un concepto formal (o abreviadamente un concepto) es una pareja de la forma (O_1, A_1) de un contexto formal dado, en donde O_1 es el conjunto de todos los objetos que tienen todos los atributos de A_1 y A_1 es el conjunto de todos los atributos que son válidos para todos los objetos de O_1 . El conjunto O_1 es llamado la extensión del concepto (O_1, A_1) y A_1 su intensidad.

Matemáticamente, un concepto formal de un contexto formal $\mathbb{K} = (O, A, I)$ es definido como un par (O_1, A_1) con $O_1 \subseteq O$, $A_1 \subseteq A$, $O_1 = A_1^I$ y $A_1 = O_1^I$, respectivamente.

¹²Desde el punto de vista filosófico se denomina concepto a la unidad de ideas que consiste de dos partes: una extensión y una intensidad. La extensión se refiere al conjunto de todos los objetos que corresponden al concepto. La intensidad está constituida por el conjunto de todos los atributos válidos para los objetos del concepto. Adicionalmente, se pueden obtener relaciones recíprocas entre la extensión y la intensidad de un concepto. En matemáticas, estas relaciones recíprocas entre extensión e intensidad de un concepto dan origen a las denominadas conexiones de Galois.

¹³El superíndice del operador derivación representa la operación de derivación correspondiente. *I* significa primera derivación, *II* significa segunda derivación y *III* significa tercera derivación.

Dentro de los estudios por FCA se encuentran además de conceptos, objetos y atributos, relaciones. Algunos tipos de relaciones que se pueden observar son: las relaciones jerárquicas entre los conceptos que implican categorías como subconcepto y superconcepto; la relación de incidencia: *un objeto tiene un atributo dado* y las relaciones de implicación entre atributos o base de Duquenne - Guigues¹⁴.

Entonces, entre los conceptos de un contexto dado hay un orden jerárquico natural, la relación concepto-subconcepto. En general, un concepto (O_n, A_n) es un subconcepto de un concepto (O_{n+1}, A_{n+1}) [y (O_{n+1}, A_{n+1}) es llamado superconcepto de (O_n, A_n)], si la extensión de (O_n, A_n) es un subconjunto de la extensión de (O_{n+1}, A_{n+1}) [o equivalentemente: si la intención de (O_n, A_n) es un superconjunto de la intención de (O_{n+1}, A_{n+1})].

Matemáticamente,

$$(O_n, A_n) \leq (O_{n+1}, A_{n+1}) : \iff O_n \subseteq O_{n+1} (\iff A_n \supseteq A_{n+1})$$

Para una implicación entre atributos se cumple la siguiente propiedad:

$$A_1 \implies A_2(\text{conj. de atributos}) \quad : \iff \quad A_1^I \subseteq A_2^I(\text{conj. de objetos}) \quad \text{con} \quad A_1, A_2 \subseteq A$$

Donde A_1 es el conjunto de atributos de la premisa y A_2 es el conjunto de atributos de la conclusión. El símbolo \implies es la implicación matemática *entonces* entre atributos.

Al formalizar un modelo por FCA, debe llegarse a un acuerdo sobre los elementos del conjunto de objetos O y sus atributos A , lo que requiere conocimiento suficiente del sistema de partida a modelar, de aquello que se formalizará y de sus implicaciones. El FCA es solo una metodología de redes o herramienta matemática y no obvia el proceso de interpretación y selección sin ambigüedades, ni superposiciones, de los elementos del conjunto de objetos, de atributos y sus relaciones de incidencia.

¹⁴Desde el punto de vista matemático, una base es un conjunto mínimo de elementos (vectores) a partir del cual se puede reconstruir toda la red o retícula. Se deben cumplir las siguientes condiciones: 1) Todos los elementos de la base deben pertenecer a la retícula; 2) Los elementos de la base forman una sistema linealmente independiente y 3) Todo elemento de la retícula se puede escribir como combinación lineal de los elementos de la base.

3. Problema de Investigación

3.1. Justificación de la Investigación

La generación de homoquiralidad de aminoácidos en condiciones prebióticas es un asunto no completamente resuelto, tal como se presentó anteriormente, a pesar de los esfuerzos ingentes en la formulación de hipótesis y simulación de condiciones de generación de dicha homoquiralidad por medio de modelos autocatalíticos y basados en las interacciones fundamentales del universo.

Los modelos encontrados en la literatura han sido desarrollados de manera independiente. Unos a partir del modelo de Frank y otros a partir de las interacciones débiles e interacciones cruzadas. En la última década ha habido un esfuerzo para integrar estos modelos [34, 48], pero no se ha logrado debido a la dificultad de enmarcar en una misma representación y escala, mecanismos de reacciones químicas y mecanismos basados en las fuerzas que componen el universo.

Además, los modelos autocatalíticos actuales son muy generales (Frank, Kondepudi, Calvin entre otros), pues aplican para cualquier sistema químico que presente formación de mezcla racémica y autocatálisis, por lo que su aplicabilidad a casos particulares como el de los aminoácidos, no es del todo clara. Y de otro lado, los modelos basados en interacciones débiles son más específicos, quizá entonces, ya demasiado.

Por ejemplo, ha sido calculada la PVED para alanina [2] en el caso de aminoácidos o corroborado el fenómeno de dicroísmo magneto-quiral para el complejo tris-oxalato de cromo (III) [49], pero estos resultados son tan específicos que no se pueden extrapolar inmediatamente para obtener una solución general a la pregunta sobre el origen de la homoquiralidad en aminoácidos.

Por otro lado, la evidencia de exceso enantiomérico de aminoácidos en condiciones prebióticas que se presenta en meteoritos como el Murchison, obliga a repensar e integrar el abordaje de la generación de homoquiralidad de aminoácidos, porque hasta este momento no se conoce como se produjo el exceso enantiomérico en este meteorito y por ahora a partir de los modelos teóricos no se puede reproducir experimentalmente dicho resultado.

Por lo tanto, lo que se buscó en esta disertación fue integrar resultados teóricos y experimentales de generación de homquiralidad de aminoácidos en la atmósfera prebiótica, con el fin de encontrar condiciones y particularidades que contribuyeran al esclarecimiento de la generación de dicha homquiralidad y así ganar detalle en los mecanismos de reacción de generación de homquiralidad para aminoácidos.

En este estudio, sobre la generación de homquiralidad en condiciones prebióticas, se seleccionaron los aminoácidos por las siguientes razones:

1. Son los bloques de construcción de las moléculas sillares de la vida, que se producen más fácilmente en los experimentos que simulan las condiciones de la atmósfera prebiótica, con las fuentes de energía disponibles.
2. De los bloques de construcción de las moléculas de la vida, los aminoácidos son los que se producen en mayor concentración tanto en ambientes simulados de la tierra prebiótica como fuera de ésta.
3. Se puede tener una concentración de aminoácidos suficientemente alta en condiciones prebióticas para continuar la evolución química.
4. Existe evidencia experimental de producción de aminoácidos, algunos con exceso enantiomérico, en condiciones prebióticas. La evidencia se encuentra en meteoritos como el Murchison, el Orgüeil o el Allende.
5. Factibilidad de síntesis de éstos a través de varias rutas de reacción como descargas eléctricas o la acción de la radiación cósmica en la atmósfera prebiótica de la tierra.
6. La formación de aminoácidos es muy versátil, pues éstos pueden formarse en una sola fase; o sus precursores pueden formarse en una fase y finalizar la síntesis de aminoácidos en otra fase, ya sea gaseosa, líquida o sobre superficies catalíticas.
7. Los aminoácidos son solubles en agua, pueden presentar interacciones por puentes de hidrógeno, además de quiralidad que permite construir directamente polímeros con regularidad estructural y finalmente funcionalidad biológica.
8. Los aminoácidos tienen estabilidad química suficiente para que se puedan llevar a cabo reacciones de polimerización y depolimerización, además de que se pueden llevar a cabo fácilmente dichas reacciones.
9. Tienen capacidad catalítica como monómeros [50] y como polímeros (péptidos y proteínas).
10. Estos compuestos (aminoácidos) presentan una versatilidad química muy alta ya que poseen funcionalidad química ácida y básica (además del grupo sustituyente R) y por

lo tanto comportamiento químico diferenciado con el pH, que favorece los procesos de reacción y evolución química.

11. Presentan comportamiento hidrofóbico, hidrofílico o ambos dependiendo del aminoácido específico y de las condiciones, como el pH, que les permite reaccionar por rutas variadas.

Respecto a la formalización matemática con FCA, es necesario recordar que en ciencias naturales los conceptos son particularmente claros en su alcance y validez, lo que por supuesto también aplica al estudio de la generación de homociralidad en aminoácidos. En consecuencia, existe una ventaja al usar el FCA para la formalización del universo del discurso¹ sobre generación de homociralidad, ya que el discurso presentó claridad en sus conceptos y permitió ser ajustado para su representación formal.

En este caso el FCA facilita la aclaración e interpretación del universo del discurso sobre generación de homociralidad en conceptos, definiciones, modelos, propiedades y características, evitando las ambigüedades y superposiciones en los términos y sentando las bases para probar formalmente si las implicaciones entre conceptos, objetos y atributos del universo del discurso de la generación de homociralidad son válidas en su contexto.

Por supuesto, antes de realizar la representación formal del universo del discurso de la generación de homociralidad por FCA, se requiere que los modelos autocatalíticos empleados se analicen y se verifiquen para que se ajusten al fenómeno de generación de rompimiento de simetría quiral en aminoácidos en condiciones de la atmósfera prebiótica de la tierra. La verificación y análisis de los modelos autocatalíticos se realizó con el SNA.

Por último, también se buscó con esta disertación aportar al marco conceptual y conocimiento sobre la generación de la homociralidad de manera integral y amplia, ya que en la revisión exhaustiva de la literatura, no se encontró un abordaje como éste, a pesar de las múltiples revisiones bibliográficas y de los numerosos modelos de generación de homociralidad encontrados [4, 11, 34, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59].

3.2. Pregunta de Investigación

Con base en lo presentado y argumentado anteriormente se formularon las siguientes preguntas de investigación:

1. ¿Cuáles son los modelos autocatalíticos de generación de homociralidad de aminoáci-

¹El universo del discurso se refiere a la totalidad de la información, resultados y representaciones del fenómeno investigado.

dos en condiciones prebióticas, reportados en la literatura disponible, que mejor reproducen el comportamiento del sistema representado?

2. ¿Cuál es la representación integrada con FCA para la generación de homoquiralidad basada en modelos teóricos (autocatalíticos y basados en las fuerzas del universo), resultados (teóricos y experimentales), propiedades, conceptos, definiciones y características de los aminoácidos fundamentales?
3. ¿Cuáles son las implicaciones, novedosas, que surgen de la integración de modelos, resultados, propiedades, conceptos, definiciones y características de los aminoácidos fundamentales en torno a la generación de homoquiralidad de aminoácidos en condiciones prebióticas?

3.3. Hipótesis

A partir de las preguntas generadas para esta disertación se planteó la siguiente hipótesis:

La representación integradora por Análisis Formal de Conceptos de modelos teóricos, resultados, propiedades, conceptos, definiciones y características de los aminoácidos fundamentales para la generación de homoquiralidad de aminoácidos en condiciones prebióticas, permite obtener implicaciones novedosas entre componentes de dicha representación formal.

3.4. Objetivos

- Establecer escalas energéticas (potenciales químicos) de estados oxidados y reducidos para compuestos de carbono (C) y nitrógeno (N) en fase gaseosa y en disolución acuosa y de aminoácidos en disolución acuosa, a partir de valores de energía de enlace, cambios de estado y valores reportados en la literatura científica, que funcionen como escalas de referencia para la síntesis de aminoácidos en condiciones prebióticas.
- Seleccionar de la literatura disponible, y basados en el SNA, los mejores modelos para representar el surgimiento de homoquiralidad en aminoácidos bajo condiciones prebióticas.
- Someter las condiciones, propiedades y características para la formación de aminoácidos en condiciones prebióticas, a la metodología matemática del Análisis Formal de Conceptos - FCA, de tal manera que permita encontrar información relevante (por ejemplo requisitos) para la síntesis homoquiral de aminoácidos bajo dichas condiciones.

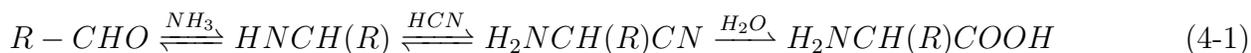
4. Metodología

4.1. Rutas de Reacción para la Producción de Aminoácidos

Hasta el momento no se conocen los mecanismos exactos de síntesis de aminoácidos para cada fenómeno natural¹ o fuente energética² de la atmósfera. Pero, se han sugerido algunas rutas de producción de aminoácidos en la atmósfera prebiótica, que se presentan a continuación.

4.1.1. Síntesis o ruta de Strecker

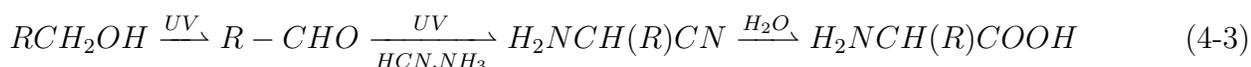
La síntesis de Strecker para la producción de aminoácidos, fue sugerida por Miller y Urey [17] y ha sido estudiada por más de 150 años. Esta ruta de producción de aminoácidos sigue dos caminos, la ruta de la imina (4-1) y la de la cianohidrina (4-2), que se presentan a continuación.



Cuando se comparan las dos rutas, la ruta de la imina es predominante en la producción de aminoácidos sobre la ruta de la cianohidrina. Esto porque a través de la ruta de la imina la producción de aminoácidos es cuantitativa (100%) y por la ruta de la cianohidrina el rendimiento es del 20% [60].

4.1.2. Ruta de Bernstein - Strecker

Otra ruta para la producción de aminoácidos es la de Bernstein - Strecker [61], que parte de un alcohol y que tiene las siguientes reacciones:



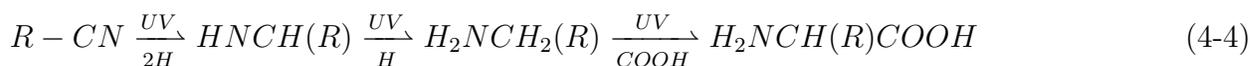
Esta ruta de síntesis de aminoácidos requiere de luz ultravioleta (UV).

¹Relámpagos, radiación solar, radiación cósmica, impacto de bólidos o cuerpos celestes, fuentes geotérmicas, radiación nuclear.

²Electricidad y campos eléctricos, ondas de choque, radiación electromagnética, partículas de alta velocidad y transferencia de calor.

4.1.3. Ruta de interacción radical - radical de Woon

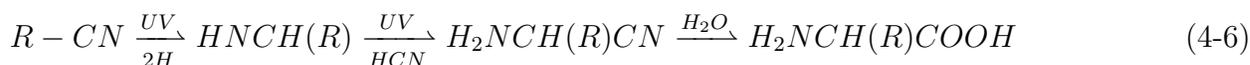
La ruta de Woon vía interacciones radical - radical [61], inicia desde un nitrilo para la producción de aminoácidos y requiere del radical carboxilo ($COOH$) que, además, se forma durante el proceso. Las reacciones de esta ruta son las siguientes:



Esta ruta de síntesis de aminoácidos también requiere luz ultravioleta (UV).

4.1.4. Ruta del nitrilo modificado de Elsila

La ruta de Elsila presenta el primer paso de reacción idéntico al de Woon para la producción de la imina ($HNCH(R)$), es decir, esta ruta también parte de un nitrilo. Luego, la imina reacciona con HCN y posteriormente se hidroliza para obtener el aminoácido correspondiente [61]. Las reacciones de esta ruta son las siguientes:



Esta ruta de síntesis de aminoácidos, tal como las dos anteriores, requiere luz ultravioleta (UV).

4.1.5. Mecanismo de nitrógeno atómico de Zahnle

Esta ruta por el mecanismo de nitrógeno atómico, más que producir aminoácidos, sugiere la producción de los precursores cianuro de hidrógeno (HCN) y aldehídos ($R - CHO$) en condiciones de la alta atmósfera prebiótica, para continuar por la síntesis de Strecker en la atmósfera baja.

Tal como se presenta en [62], todas las transformaciones químicas se dan a través de radicales, donde el radical formado por un átomo de nitrógeno es central para producir el cianuro de hidrógeno y el metano es el encargado de producir además de alcanos y alquenos de unos cuantos carbonos, radicales hidrocarbonados y aldehídos, entre otros compuestos. Por supuesto, para la formación de los radicales es necesaria una fuente de radiación ultravioleta, que en el caso de la atmósfera prebiótica sería el sol.

Debe tenerse en cuenta que todas las rutas anteriores requieren de una fuente energética que impulse los procesos químicos. Las rutas de Bernstein - Strecker, radical - radical de Woon y nitrilo modificado de Elsila, requieren de radiación ultravioleta y han sido sugeridas para ambientes astrofísicos y simuladas con experimentos que fueron realizados en hielos

alojados en cámara criogénica evacuada, con una temperatura aproximada de 20 K y mezclas de gases que contenían agua, metanol y cianuro de hidrógeno [63]. La radiación UV fue suministrada con una lámpara de descarga de hidrógeno. En el numeral 5.1, en la discusión de resultados, se explica como fue seleccionado el mecanismo de producción de aminoácidos para la presente disertación.

4.2. Modelos Seleccionados para el Rompimiento de la Simetría Quiral en Aminoácidos

A continuación se revisan los modelos espontáneos y determinísticos de rompimiento de la simetría quiral, tenidos en cuenta para la presente disertación.

4.2.1. Modelos con rompimiento espontáneo de la simetría quiral

El primer modelo autocatalítico propuesto y conocido que presenta rompimiento espontáneo de la simetría quiral es el modelo de Frank [3]. En la figura 4-1 se observa una representación esquemática de este modelo.

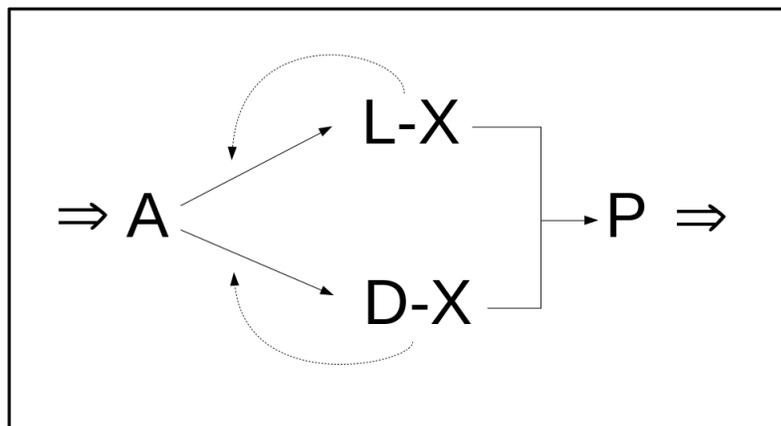


Figura 4-1.: Representación esquemática del modelo de Frank. Reproducido y adaptado de [34].

El modelo de Frank presenta procesos irreversibles de producción directa y autocatalítica de enantiómeros ($L-X$ y $D-X$) y una inhibición cruzada para la formación del producto final P . Este modelo ha sido extendido con el fin de buscar mecanismos de reacción autocatalíticos para la producción de pares enantioméricos, posibles de corroborar experimentalmente.

En la figura 4-2 se presentan algunos de los modelos derivados del modelo de Frank que presentan reacciones, máximo hasta la formación de dímeros. De estos modelos se destaca que:

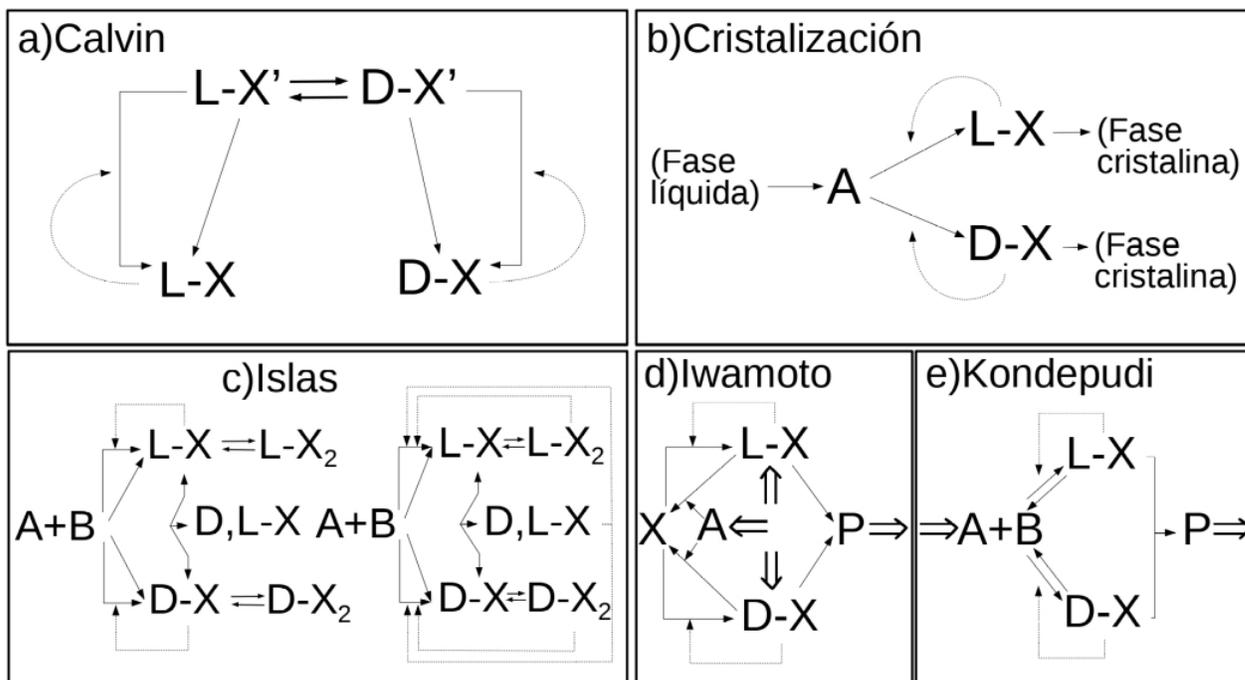


Figura 4-2.: Representación esquemática de algunos modelos derivados del modelo de Frank. Reproducido y adaptado de [34].

- El modelo de Calvin (a) parte de dos precursores enantioméricos ($L-X'$ $D-X'$) para la producción de $L-X$ y $D-X$. Además, se requiere interconversión, posiblemente por efecto túnel, entre precursores $L-X'$ $D-X'$. Los procesos son irreversibles en este modelo, no existe inhibición cruzada entre enantiómeros $L-X$ y $D-X$ y se plantea el modelo como un sistema cerrado.
- El modelo de cristalización (b) presenta cambio de fase, ya que se parte de un reactivo A en fase líquida y se forman los enantiómeros ($L-X$ y $D-X$), a partir de A , en fases sólidas cristalinas independientes. Sus procesos son irreversibles, tampoco existe inhibición cruzada en este modelo y se concibe como un sistema cerrado.
- En el modelo de Islas (c) se forman los enantiómeros ($L-X$ y $D-X$) a partir de dos sustancias aquirales A y B y se presentan reacciones irreversibles excepto para la producción directa de dímeros homoquirales o heteroquirales. En este modelo existe la formación de un dímero heteroquiral que se puede equiparar a una inhibición cruzada entre enantiómeros y se presenta el modelo como un sistema cerrado.
- En el modelo de Iwamoto (d), de partida se deben suministrar: el compuesto aquiral A y los dos enantiómeros ($L-X$ y $D-X$). Además, existe la formación de un intermediario común (X) a los dos enantiómeros, que se forma cuando éstos reaccionan con el reactivo aquiral A . También existe producción directa y autocatalizada de los enantiómeros a

partir del intermediario X y la inhibición cruzada de los enantiómeros para formar el producto P que sale del sistema químico. El modelo de Iwamoto solo presenta reacciones irreversibles y se concibió como un sistema abierto.

- El modelo de Kondepudi y Nelson (e) presenta la formación de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$ a partir de una mezcla de las especies aquirales A y B . Los procesos en este modelo son reversibles, excepto para el paso final de inhibición que es irreversible. Este modelo se presenta como un sistema abierto.

En los modelos derivados del modelo de Frank de la figura 4-3, se presentan las propuestas que a partir de la producción de $L-X$ y $D-X$, derivan en la formación de polímeros homquirales y/o heteroquirales. Las características encontradas para estos modelos son:

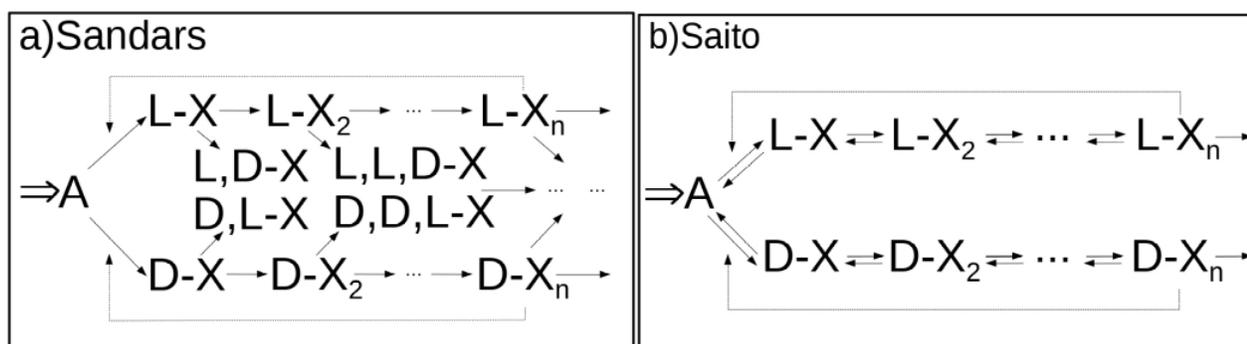


Figura 4-3.: Representación esquemática de los modelos derivados del modelo de Frank con polimerización. Reproducido y adaptado de [34].

- En el modelo de Sandars (a) se presenta una polimerización irreversible e independiente para cada enantiómero $L-X$ y $D-X$, además de polimerización heteroquiral porque al final de la cadena se adiciona un enantiómero opuesto. En este modelo existe una autocatálisis en el paso de polimerización n y se plantea como sistema abierto.
- El modelo de Saito (b) presenta una producción directa reversible de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$ a partir del reactivo aquiral A . Luego, a partir de $L-X$ y $D-X$ se producen polimerizaciones reversibles en los pasos sucesivos de adición e independientes para cada enantiómero. Además, este modelo incluye una autocatálisis en el paso n de polimerización y se plantea como sistema abierto.

Además de los modelos anteriores, se han propuesto otros complementados con una activación, que puede ser por radiación UV o descarga eléctrica, por ejemplo, y que se presentan en la figura 4-4. Estos modelos presentan las siguientes características:

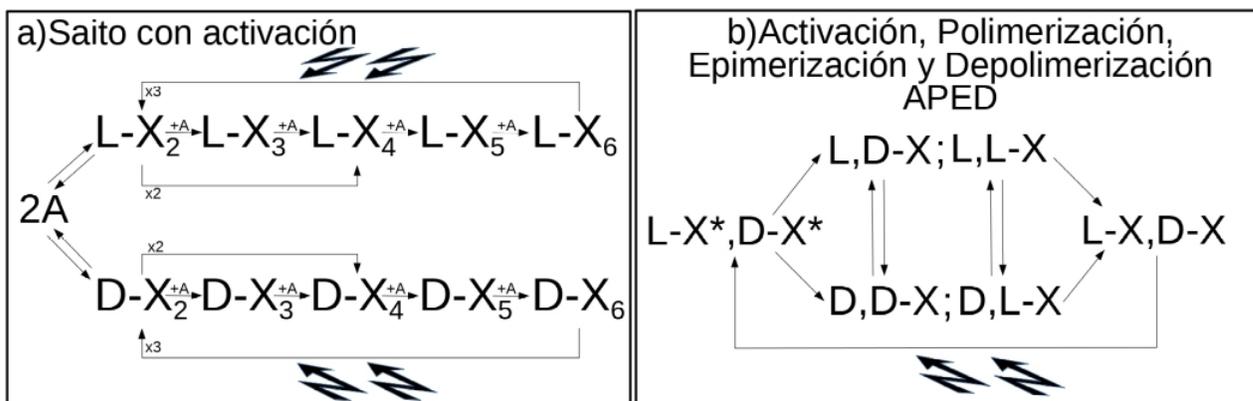


Figura 4-4.: Representación esquemática de los modelos derivados del modelo de Frank con activación. Reproducido y adaptado de [34].

- Saito con activación (a). Este modelo parte de la producción directa reversible de dímeros de enantiómeros $L-X$ y $D-X$, a partir de la especie aquiral A . En este modelo se construyen los polímeros a través de pasos de reacción irreversibles que requieren del reactivo A . Se incluye en el modelo una activación independiente para cada enantiómero y reacciones de descomposición en dímeros por activación y luego polimerización de dichos dímeros. En consecuencia, existe la depolimerización $L-X_6 \rightarrow 3L-X_2$ y la polimerización del dímero $2L-X_2 \rightarrow L-X_4$. El modelo de Saito con activación se planteó como sistema cerrado.
- El modelo APED (b) parte de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$ que son activados hasta las especies $L-X^*$ y $D-X^*$. Entonces, se dimerizan homo y heteroquiralmente los dos enantiómeros, momento en el que pueden sufrir una epimerización y finalmente depolimerarse hasta los enantiómeros $L-X$ y $D-X$. En el modelo APED no se producen los enantiómeros a partir de sustancias aquirales y se concibe como un sistema cerrado.

El último modelo revisado es el modelo de maduración de Viedma (Viedma ripening) o de conglomerados [64], que es una propuesta experimental para la obtención de cristales enantiomorfos o enantiómeros homoquirales. Esta propuesta parte de unas condiciones específicas donde una disolución líquida con agitación, que contiene los dos enantiómeros, es gradualmente saturada y sobresaturada para inducir la formación de cristales. Debido a las condiciones de agitación, temperatura y sustancias adicionadas, se induce la formación de cristales que contienen un solo tipo de enantiómero, $L-X$ o $D-X$.

La característica principal para esta propuesta, es que los sólidos constituídos por los dos enantiómeros deben ser cristales racémicos conglomerados. Esto significa que los enantiómeros deben tener mayor afinidad para formar cristales con ellos mismos que con las moléculas de su enantiómero complementario o imagen especular y por lo tanto forman conglomerados racémicos en lugar de cristales con celdas unitarias idénticas.

4.2.2. Modelos con rompimiento determinístico de la simetría quiral

Un recuento sobre los modelos con rompimiento determinístico de la simetría quiral se puede encontrar en [2]. En estos modelos la base de acción para el rompimiento de la simetría quiral o factor quiral proviene de las asimetrías de las fuerzas del universo o sus efectos cruzados. De las fuerzas del universo, solo la interacción débil discrimina los enantiómeros de las moléculas quirales.

Aparte de la β -radiólisis que obedece al fenómeno de interacción débil, solo se conoce un mecanismo directo que puede inducir exceso enantiomérico en las moléculas de la vida y en los aminoácidos, la interacción nuclear electrodébil en moléculas quirales. Esta interacción electrodébil se puede dar entre el núcleo y los electrones de cada molécula quiral y entre neutrinos (o WIMP)³ y electrones de las moléculas quirales.

No obstante, existen otros mecanismos cruzados que han sido propuestos o han probado generar exceso enantiomérico en moléculas orgánicas quirales como el dicroísmo magneto - quiral [49, 65, 66], la influencia de campos magnéticos estáticos en la absorción diferenciada de la radiación electromagnética [67, 68] y la absorción diferencial de la luz circularmente polarizada [69]. Por último se debe mencionar que existe la propuesta de interconversión de enantiómeros L y D por efecto túnel, la cual no ha sido corroborada experimentalmente [53].

A continuación se presentan de manera sucinta los mecanismos determinísticos de rompimiento de simetría quiral más relevantes [2]:

- La β -radiólisis. La desintegración β está gobernada por la interacción débil y los electrones emitidos son quirales (por su polarización de spin). La quiralidad de los electrones es proporcional a su velocidad. Los electrones emitidos atraviesan la materia y se frenan mediante radiación circularmente polarizada, que tiene el mismo sentido de polarización que la radiación β original de la desintegración. Es en este momento que la radiación β modificaría el estado de las moléculas sincronizadas con la misma radiación circularmente polarizada. Este mecanismo hipotético no ha sido confirmado hasta ahora. Se trata de un mecanismo determinístico local de rompimiento de la simetría quiral.
- La luz Polarizada (LP) se clasifica como mecanismo determinístico local de rompimiento de la simetría quiral. Se conoce que las moléculas quirales tienen una respuesta preferencial a la luz polarizada en un sentido. Este fenómeno es debido a la polarización de la luz, ya que la LP presenta quiralidad intrínseca y por lo tanto tiene efectos fotoquímicos asimétricos sobre las moléculas quirales. La LP tendrá interacción dife-

³Partículas fermiónicas masivas (no bariónicas) que interactúan débilmente (weakly interacting massive particles, WIMPs) y que han sido propuestas para constituir la materia oscura fría [2].

rente con cada molécula quiral. Por lo tanto, en la interacción de la LP con moléculas quirales se generan procesos asimétricos que en algunos casos pueden ser de rotación de la luz (actividad óptica), fotodegradación o fotosíntesis. De acuerdo con Bargueño [2], el efecto de la luz circularmente polarizada (LCP) sobre las moléculas en la tierra es nulo, ya que se genera la LCP bajo condiciones especiales, pero el efecto de rotación del planeta hace que el promedio de la LCP se anule a lo largo de un ciclo diurno.

Otro efecto asociado a la LCP es el que resulta de la interacción de la luz solar y el campo magnético terrestre denominado efecto Faraday. Este efecto genera LCP con signo opuesto en cada hemisferio de la tierra y la influencia neta en la discriminación quiral de los enantiómeros es muy pequeña.

El efecto Faraday puede producirse en el espacio exterior a partir de las estrellas de neutrones y en las regiones de formación de estrellas. La LCP, producto del efecto Faraday, generada en estrellas de neutrones tiene longitudes de onda de la región del infrarrojo y de radiofrecuencias, que difiere de las zonas de absorción de los aminoácidos (de 200 a 250 nm) y por lo tanto no se espera discriminación quiral alguna debido a este fenómeno.

- Otro mecanismo determinístico local de rompimiento de la simetría quiral es el Dicroísmo magneto - quiral. Este fenómeno fue predicho por Wagniere y Meier en 1982 y observado por Rikken y Raupach en 1997. Consiste en que un campo magnético estático paralelo a la dirección de propagación de un haz de luz incidente, produce un desplazamiento pequeño en el valor del coeficiente de absorción de una molécula quiral [2]. Con el uso de este mecanismo, se pudo sintetizar un solo enantiómero en una reacción fotoquímica [49]. Este mecanismo es muy importante para explicar el rompimiento de la simetría quiral en el espacio exterior, ya que no requiere LCP, solo campos magnéticos cósmicos. Hasta ahora no ha sido comprobado este mecanismo en la generación de discriminación quiral de aminoácidos o moléculas de la vida en la tierra.
- Los efectos electro débiles en moléculas quirales corresponden a mecanismos determinísticos universales de rompimiento de la simetría quiral. Interacción electro débil núcleo - electrón en moléculas quirales. Se requiere una descripción rigurosa de la interacción entre los núcleos y los electrones de las moléculas quirales, que incluya el intercambio de bosones gauge neutros, Z^0 . De acuerdo con Bargueño de Retes [2]:

La unificación electro débil predice una diferencia de energía entre los dos enantiómeros moleculares, descritos mediante estados L y R , tal que:

$$\langle L|H^{EW}|L\rangle = -\langle R|H^{EW}|R\rangle = \epsilon_{pv}$$

Por lo tanto se define la PVED (del inglés *parity violating energy difference*) como,

$$\Delta E_{PV} \equiv \langle L|H^{EW}|L\rangle - \langle R|H^{EW}|R\rangle = 2\epsilon_{pv}$$

Donde H^{EW} es el hamiltoniano electrodébil que describe la interacción electrón - núcleo.

En este caso se considera la aproximación no relativista para los nucleones y no se tiene en cuenta el spin nuclear. Entonces, cuando se amplía el modelo de Hund de doble pozo simétrico al caso asimétrico y se tiene en cuenta la diferencia de energía entre los enantiómeros L y R(D), se encuentra que la predicción de los estados quirales para las moléculas que violan la paridad, como en este caso, resulta dominante frente a la transformación de un enantiómero a otro por efecto túnel [2]. En la figura 4-5 se representa la energía potencial y la diferencia energética (ΔE_{PV}) para dos enantiómeros.

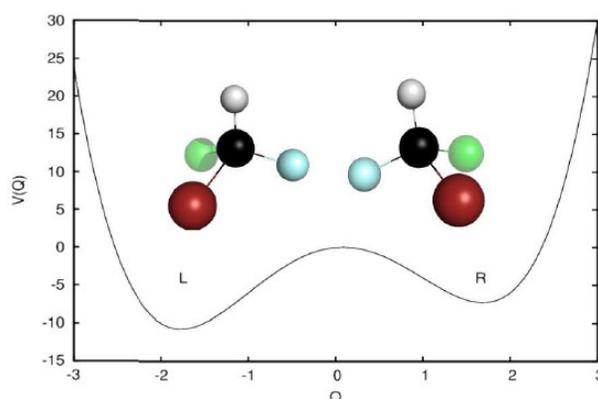


Figura 4-5.: Superficie de energía potencial de una molécula quiral en la aproximación de Born-Oppenheimer. La asimetría se debe a la violación de la paridad. Tomado de [2].

Esta diferencia de energías (del orden de 10^{-16} eV) explicaría porque prevalecen los aminoácidos L sobre los R(D). Sin embargo, esto no se ha constatado experimentalmente.

- Otro mecanismo determinístico universal de rompimiento de la simetría quiral es la interacción electrodébil de los neutrinos (o WIMP⁴) con los electrones de una molécula quiral [2]. Dicha interacción se ha estimado teniendo en cuenta los cálculos mecánico - cuánticos de la interacción entre moléculas quirales y neutrinos provenientes de la explosión de supernovas o cosmológicos. Los resultados son que existe una diferencia

⁴Partículas fermiónicas quirales que son candidatas a materia fría oscura no bariónica [2].

energética por interacción entre neutrinos cosmológicos y dos enantiómeros moleculares, inferior a 10^{-21} eV. Esta discriminación energética podría verse aumentada si se tienen en cuenta los efectos de los neutrinos provenientes de supernova (WIMP), hasta un valor de 10^{-5} eV.

De los modelos anteriores, fueron seleccionados aquellos que más se ajustaron a la reacción de Strecker (ajuste tanto en su mecanismo de reacción, como en su reacción global o neta) y que presentaron propiedades relevantes para el rompimiento de la simetría quirral (RSQ) en aminoácidos. También se tuvo en cuenta que dichos modelos se pudieran adaptar a las condiciones de la atmósfera prebiótica y que los efectos de los factores quirales se pudieran presentar en esta atmósfera. Los modelos seleccionados se presentan en el numeral 5.2 de los resultados.

4.3. Ajuste del Mecanismo de Reacción de Strecker al Modelo de Kondepudi-Nelson

Para armonizar el mecanismo de reacción de la síntesis de Strecker al modelo de Kondepudi - Nelson, ver detalles en la discusión de resultados numeral 5.3.1, fue necesario establecer etapas autocatalíticas para los enantiómeros teniendo en cuenta que se pueden plantear dos posibles autocatálisis: La primera, que los α -aminonitrilos autocatalicen su producción o la segunda, que los α -aminoácidos autocatalicen su propia producción.

Se debe tener en cuenta que los aminoácidos dejan la fase gaseosa al precipitarse⁵ en las condiciones de reacción (máximo 100 °C a 101,326 kPa) o al disolverse en el agua de los océanos⁶. Esto no ocurre con los α -aminonitrilos⁷. Además, de acuerdo con los experimentos de estabilidad a la radiación UV y cósmica [52], los aminonitrilos son 5 veces más estables a la radiación UV que los aminoácidos correspondientes y 3 veces más estables a la degradación por radiación cósmica. Los pasos autocatalíticos seleccionados se discuten en el numeral 5.3.1.

⁵Los aminoácidos presentan un punto de fusión por encima de los 160 °C a 101,325 kPa.

⁶La solubilidad de los aminoácidos en agua es igual o mayor a 4 gramos por litro de agua, excepto con tirosina que presenta un valor de 0,38 gramos.

⁷Tal como reportan Barak y Bar-Nun ([70]) en sus experimentos con ondas de choque, todo el proceso se lleva a cabo en fase gaseosa hasta los α -aminonitrilos y solo la hidrólisis conduce a los α -aminoácidos. El mismo resultado reportan Bar-Nun y Chang, pero ahora utilizando radiación UV [71]. Kobayashi determinó en sus experimentos que los precursores de aminoácidos se produjeron en fase gaseosa y que solo después de la hidrólisis se formaron α -aminoácidos [72].

4.3.1. Ampliación del mecanismo de reacción de Strecker al modelo de Kondepudi-Nelson

Una vez escogidos el modelo de Kondepudi - Nelson (KN) para el rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ) y el mecanismo de reacción de Strecker para la producción de aminoácidos en la atmósfera de la tierra prebiótica, entonces, se armonizaron.

A partir del mecanismo de reacción de la ruta de Strecker para la síntesis de aminoácidos se revisó la etapa autocatalítica y con ésta, se observó la influencia de las fuentes de generación de exceso enantiomérico y su propagación (RESQ). Esto implicó que el mecanismo de reacción de Strecker fuera complementado con las etapas autocatalíticas para los enantiómeros. Así mismo, el modelo KN se alimentó con las especies requeridas en la síntesis de Strecker. En la discusión del numeral 5.3.2 se presentan los resultados de este trabajo.

El otro ajuste fue por el mecanismo de rompimiento determinístico de la simetría quiral (RDSQ) debido a las interacciones electrodebiles núcleo - electrón en moléculas quirales, que se ajustó a la síntesis de Strecker y se armonizó con el modelo KN. Básicamente se ajustó el valor de las constantes de velocidad para incluir el efecto de la diferencia energética debido a la violación de la paridad y los resultados se ponen a discusión en el numeral 5.5.

4.4. Dinámica del RESQ en Aminoácidos con SNA

Para el estudio de la dinámica del rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ) en aminoácidos, bajo condiciones de la atmósfera prebiótica, fue empleado el análisis de red estequiométrica (SNA).

Por lo tanto, se partió del mecanismo de reacción KNS establecido y se aplicó el formalismo del SNA del numeral 2.3.1. El orden fue:

1. Se planteó la red estequiométrica KNS de acuerdo con (2-2) y se determinó la matriz estequiométrica ν de la red, cuyos factores estequiométricos se establecieron con la ecuación (2-3). También, se determinó la matriz cinética κ y su traspuesta κ^T .
2. A partir de ν se halló la matriz de corrientes extremas E utilizando la condición de estado estacionario $\nu E = \mathbf{0}$. Para esto se utilizó el programa COPASI 4.16 (build 104) de distribución libre [42] y se corroboró con el algoritmo (script) de Schmitz y colaboradores [73].
3. Se analizaron las implicaciones de las corrientes extremas halladas E_i para el sistema químico KNS de acuerdo con [42].

4. Con \mathbf{E} , se encontraron las velocidades de reacción de estado estacionario $(v_j)_{ss}$ en función de los parámetros convexos j_p con la ecuación (2-9). También, se determinaron las mismas velocidades de reacción $(v_j)_{ss}$, pero ahora en términos de las concentraciones de estado estacionario $x_{i_{ss}}$ y las constantes de velocidad k_j utilizando la ecuación (2-4).

Se hallaron las inversas de la concentración ($h_i = 1/x_{i_{ss}}$). A partir de las dos expresiones de velocidad anteriores, se despejaron las constantes de velocidad k_j en función de los parámetros convexos j_p y las inversas de concentración h_i .

5. Se estableció el comportamiento dinámico de la red KNS con la Jacobiana del sistema $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ (2-11) y su polinomio característico (2-12). El análisis de estabilidad lineal o local se realizó de acuerdo con los criterios de Gray y Scott [74]. El polinomio característico se puede escribir en términos de la traza, $tr(Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}))$, y el determinante, $det(Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}))$, (cuando $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ es de tamaño 2×2 , es decir, el sistema está compuesto por dos variables independientes, x_1 y x_2), como sigue:

$$\lambda^2 - tr(Jac)\lambda + det(Jac) = 0 \quad \text{con,} \quad tr(Jac) = -a_1 \quad \text{y} \quad det(Jac) = a_2, \quad (4-7)$$

Las soluciones para este sistema de ecuaciones diferenciales son del tipo,

$$\Delta x_1 = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} \quad (4-8)$$

$$\Delta x_2 = c_3 e^{\lambda_1 t} + c_4 e^{\lambda_2 t} \quad (4-9)$$

donde, Δx_1 y Δx_2 son las pequeñas perturbaciones del sistema, que indican hacia donde evoluciona éste después de ser perturbado, los coeficientes c_1 , c_2 , c_3 y c_4 , son constantes que dependen del tamaño y signo de la perturbación inicial y λ_1 y λ_2 son los valores propios del polinomio (4-7).

Los valores de λ_1 y λ_2 se calculan de la siguiente manera:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \{tr(Jac) \pm [tr(Jac)^2 - 4det(Jac)]^{1/2}\}; \quad tr(Jac)^2 - 4det(Jac) = \Delta_{P(\lambda)}. \quad (4-10)$$

El comportamiento dinámico del sistema (su clasificación de estabilidad y carácter) se determina a partir de los valores de λ_1 y λ_2 ó de la $tr(Jac)$, el $det(Jac)$ y el discriminante ($\Delta_{P(\lambda)}$), tal como se presenta en el anexo F.

6. Se simuló la dinámica de los estados estacionarios inestables.

El estudio de la dinámica de los otros modelos de RESQ por SNA, fueron realizados tal y como se describieron inmediatamente antes para el modelo KNS.

En la discusión del numeral 5.4 se encuentran los resultados de la dinámica de los modelos de rompimiento espontáneo de simetría quiral (RESQ) en aminoácidos, en condiciones de la atmósfera prebiótica.

4.5. Dinámica del RDSQ en Aminoácidos

De los factores quirales determinísticos, solo se estudiaron las interacciones electrodebiles núcleo-electrón en moléculas quirales. Lo anterior, porque los demás factores determinísticos son más factibles en ambientes astrofísicos, que en la tierra.

Básicamente se introdujo el valor de diferencia energética debido a la violación de la paridad ΔE_{pv} en Alanina en la constante de equilibrio y desde ésta se calcularon algunas constantes de velocidad de reacción k_j . Esta diferencia energética entre enantiómeros de alanina es de aproximadamente $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$. Entonces, dicha diferencia energética entre los dos enantiómeros representa el valor de $|2\epsilon_{pv}|$ del numeral 4.2.2, de acuerdo con Quack [75].

En consecuencia, el valor de $|\epsilon_{pv}|$ del numeral 4.2.2 para cada enantiómero es de $2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$. A partir de este valor para los enantiómeros y los modelos KNS y KNSIC, fue estudiado el comportamiento dinámico de estos modelos bajo la influencia de la interacción electrodébil núcleo-electrón para aminoácidos o sus precursores quirales. Los resultados de la dinámica del rompimiento determinístico de simetría quiral en Alanina se encuentra en el numeral 5.5.

4.6. Representación Formal del RSQ en Aminoácidos

4.6.1. Objetos y atributos

Los resultados del comportamiento dinámico de los modelo construidos a partir de la síntesis de Strecker para la producción de aminoácidos y el modelo de Kondepudi-Nelson para los procesos autocatalíticos fueron el punto de partida para seleccionar objetos y atributos formales. Los objetos seleccionados fueron los mecanismos de reacción estudiados y sus procesos químicos asociados, debido a que éstos reúnen toda la información concerniente al rompimiento espontáneo de la simetría quiral. Los atributos formales fueron las características de los mecanismos y los procesos asociados, como el rompimiento de la simetría, los tipos de procesos o reacciones, su reversibilidad o no, entre otros. los resultados de la selección de objetos y atributos formales para el rompimiento espontáneo de la simetría quiral en aminoácidos, se encuentra en el numeral 5.7.1.

4.6.2. Contexto Formal y Retícula Conceptual para la producción de Aminoácidos

Después de aclarar y precisar los componentes para la generación de homquiralidad de aminoácidos en condiciones prebióticas, se representaron como objetos y atributos formales relacionados en la tabla de incidencia (contexto formal). El contexto formal también se

representó en una retícula conceptual que conservó sus propiedades. La retícula facilitó la interpretación jerárquica de relaciones entre conceptos y atributos.

Se aclara en este momento que para tener una visión panorámica sobre la generación de homoquiralidad de los aminoácidos a partir de la información y los mecanismos de generación de homoquiralidad presentados, resultó útil tener una representación que permitió aclarar y precisar el discurso del universo de la homoquiralidad, específicamente para los aminoácidos. El FCA cumplió con estos requisitos, según se describe a continuación.

El FCA permitió, considerando la Alanina como aminoácido representativo:

- Integrar los mecanismos teóricos de generación de homoquiralidad.
- Integrar los resultados teóricos y experimentales asociados al surgimiento de la homoquiralidad.
- Incluir sus propiedades relevantes para la generación de homoquiralidad, conceptos y definiciones, tanto teóricas como experimentales.
- No perder información ni generar inferencias o hipótesis fuera de la esfera del discurso sobre el surgimiento de la homoquiralidad.

La forma más representativa del FCA es la retícula conceptual del contexto formal.

Los nodos de la retícula representan los conceptos formales. La información del contexto se puede leer desde la retícula conceptual por las reglas:

1. Un objeto **o** tiene un atributo **a** si y solo si hay una ruta principal en sentido ascendente desde el nodo **o** seleccionado hasta el nodo **a** por encima del primero.
2. Un atributo **a** pertenece a un objeto **o** si y solo si hay una ruta principal en sentido descendente desde el nodo **a** seleccionado hasta el nodo **o** por debajo del anterior.

Por lo tanto, un nodo que representa un concepto formal tiene todos los atributos que estén por encima de él y todos los objetos que estén por debajo del mismo y se incluyen los objetos y atributos que se encuentren en el nodo.

Matemáticamente se puede ver la relación jerárquica entre conceptos como,

$$(O_n, A_n) \leq (O_{n+1}, A_{n+1}) \text{ o } C_n \leq C_{n+1}$$

Como consecuencia y propiedad del orden jerárquico de conceptos en la retícula, resulta que en toda retícula conceptual el nodo inferior o ínfimo (inf) es el concepto más general o superconcepto de todos los demás conceptos, porque incluye todos los atributos y corresponderá

al objeto (si existe) que esté contenido en el nodo C_{inf} .

Con todas las relaciones entre conceptos formales C_i de un camino seleccionado desde el nodo superior o supremo hasta el nodo inferior o ínfimo en una retícula, se encuentra el conjunto parcialmente ordenado de ese camino, así:

$$C_{sup} \leq \dots \leq C_n \leq C_{n+1} \dots \leq C_{inf}$$

Conjunto parcialmente ordenado que siempre es finito. De esta manera se establecieron los conceptos formales, conjuntos parcialmente ordenados, el concepto supremo y el concepto ínfimo de la retícula para el universo del discurso sobre generación de homoquiralidad de aminoácidos en condiciones prebióticas. El contexto formal y la retícula conceptual del RSQ se encuentran en el numeral 5.7.2.

4.6.3. Hipótesis o verdades

Respecto a las hipótesis o verdades para el contexto formal del RSQ, éstas se extraen del conjunto de implicaciones entre atributos que genera el contexto o su retícula conceptual. Se recuerda que una implicación entre atributos $A_m \Rightarrow A_{m+1}$ para un contexto (O, A, I) consiste de dos subconjuntos A_m y A_{m+1} del conjunto de atributos A del contexto dado. El subconjunto A_m es llamado la premisa y el subconjunto A_{m+1} es llamado la conclusión de la implicación. La implicación $A_m \Rightarrow A_{m+1}$ es válida para el contexto (O, A, I) , y siempre que se mantenga dentro de este, si se cumple la siguiente regla:

Para todo \mathbf{o} de O : si todo atributo de la premisa A_m aplica para el objeto \mathbf{o} , entonces todo atributo de la conclusión A_{m+1} también aplica para \mathbf{o} .

Matemáticamente,

$$A_m \Rightarrow A_{m+1} : \Leftrightarrow A_m^I \subseteq A_{m+1}^I \quad \text{con } A_m, A_{m+1} \subseteq A$$

Debe tenerse en cuenta que las implicaciones son válidas solo para el contexto del cual fueron extraídas, más allá se cometen errores de extrapolación. Por eso es tan importante que en el contexto se formulen bien los objetos, los atributos y las relaciones de incidencia.

Es importante destacar que todo contexto incompleto se puede ampliar, reformando el contexto, hasta obtener todo el universo del discurso. Además, el análisis formal de conceptos permite mantener toda la información, aclarando siempre que las implicaciones tienen validez, literalmente, para el contexto con esos objetos, atributos y relaciones de incidencia. Los resultados de las hipótesis generadas se encuentran en el numeral 5.7.3.

5. Resultados y Discusión

5.1. Mecanismo de Reacción Seleccionado para la Producción de Aminoácidos

En esta investigación se tomó como base la síntesis de Strecker para la producción de aminoácidos, que inicialmente fue sugerida por Miller y Urey y que ha sido estudiada por más de 150 años. A pesar de que existen otras rutas de producción de aminoácidos como las de Bernstein - Strecker, radical - radical de Woon y nitrilo modificado de Elsila o el mecanismo de nitrógeno atómico de Zahnle, la reacción o síntesis de Strecker ha sido la más estudiada y reproduce la formación de aminoácidos bajo las condiciones de la atmósfera prebiótica y con los intermediarios detectados en estas condiciones¹. Las otras rutas son sugeridas para la producción de aminoácidos en ambientes astrofísicos como asteroides y cometas, diferentes a las condiciones de la atmósfera en cuestión, y en el caso del mecanismo de Zahnle, éste es usado para la producción de precursores de aminoácidos que hacen parte de la síntesis de Strecker.

La síntesis de Strecker parte de sustancias simples como las detectadas en los experimentos que reproducen las condiciones de la atmósfera prebiótica de la tierra con producción de sustancias orgánicas [17, 23, 57, 62, 76, 77, 73, 78, 72] y ofrece dos posibles caminos de producción de aminoácidos: la ruta de la imina (4-1) y la ruta de la cianohidrina (4-2). De estas dos rutas fue seleccionada la de la imina que es la que genera mayor rendimiento.

La ruta química de la imina parte de un aldehído ($R - CHO$) o cetona ($R - CO - R'$) que reacciona con amoníaco (NH_3) o una amina primaria ($R - NH_2$) para producir una imina ($R - HC = NH$ o $R - HCNH$). Luego, la imina producida reacciona con cianuro de hidrógeno (HCN) y se genera un α -aminonitrilo intermediario ($H_2NCH(R)CN$). Seguidamente, el aminonitrilo reacciona con agua en medio ácido o básico y produce el α -aminoácido ($H_2NCH(R)COOH$). En las siguientes ecuaciones químicas se presenta el mecanismo de reacción conocido para la síntesis de Strecker vía ruta de la imina [79, 80].



¹Un reporte de síntesis de aminoácidos por la ruta de Strecker y que simula la atmósfera prebiótica de la tierra se encuentra en [70]. En estos experimentos se emplearon ondas de choque.



Se debe tener en cuenta que algunos investigadores conciben los dos primeros pasos de reacción (5-1) y (5-2) como reversibles [1, 60] y los demás irreversibles. De otro lado, los resultados experimentales de Miller [81] para la producción de sustancias orgánicas y de aminoácidos en particular, en condiciones simuladas de la atmósfera prebiótica, presentaron que los pasos de reacción (5-1), (5-2) y (5-3) son reversibles. De todas maneras, todos los investigadores coinciden en que el paso final (5-4) de hidrólisis del aminonitrilo es irreversible.

El mecanismo de Strecker por la ruta de la imina se puede representar, de manera abreviada y para la producción de los enantiómeros **L** y **D**, tal como se presenta en la Figura 5-1.

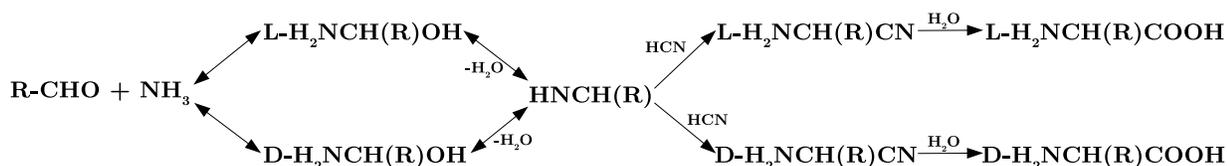


Figura 5-1.: La síntesis de Strecker: Esquema de la síntesis de aminoácidos por la ruta de la imina.

En el mecanismo anterior de reacción de la ruta de Strecker solo hasta después de la formación de la imina, $HNCH(R)$, se puede pensar en una producción efectiva de mezcla racémica de enantiómeros, ya que en los pasos de reacción anteriores se destruye cualquier mezcla racémica al llegar a la imina que es una sustancia aquiral. Por lo tanto, solo se tendrá en cuenta para el estudio de la dinámica de producción de aminoácidos por la ruta de Strecker las reacciones (5-3) y (5-4).

De otro lado, la síntesis completa de aminoácidos en condiciones prebióticas puede ocurrir en una sola fase, gaseosa o líquida. Pero, también pueden generarse los intermediarios de reacción en fase gaseosa y culminar la síntesis de aminoácidos en solución acuosa. Por eso, resulta importante monitorear en fase gaseosa los intermediarios de la síntesis de aminoácidos como cianuro de hidrógeno, formaldehído o aminonitrilos.

5.2. Modelos Seleccionados para el Rompimiento de la Simetría Quiral en Aminoácidos

El modelo teórico de rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ) que se incluyó en la representación formal, fue el modelo autocatalítico de Kondepudi - Nelson [82]. Este modelo se ajusta bien a la producción de aminoácidos por la ruta de la imina de la síntesis de Strecker y sus pasos de reacción (5-3) y (5-4).

El modelo autocatalítico de Kondepudi - Nelson cumplió los requerimientos de ajuste a la producción de aminoácidos en la atmósfera prebiótica, porque:

- Parte de dos sustancias aquirales para la producción directa de los enantiómeros ($A + B \rightleftharpoons L-X(D-X)$), que corresponde a la reacción (5-3) en Strecker.
- Presenta pasos autocatalíticos para la producción de enantiómeros ($A + B + L-X(D-X) \rightleftharpoons 2L-X(2L-X)$), que se necesitan para el rompimiento de la simetría quiral.
- Finaliza con la reacción de inhibición de los enantiómeros producidos ($L-X + D-X \rightarrow P$), correspondiente a la reacción (5-4) en Strecker y que puede ser la producción de una mezcla racémica de un aminoácido o un dímero heteroquiral de enantiómeros de dicho aminoácido o de sus precursores.

Los demás modelos [34] no se ajustaron a la producción de aminoácidos en condiciones prebióticas de la atmósfera, porque algunos requieren conversión entre enantiómeros por efecto tunel (Calvin), cambios de fase (cristalización), homodimerización² o polimerización (Islas, Sandars, Saito y APED), suministro de los enantiómeros desde el principio (Iwamoto) o formación de clusters como en el modelo de Viedma [83, 84].

El otro modelo teórico de rompimiento determinístico de la simetría quiral (RDSQ) que se usó para la representación formal, fue el basado en las interacciones electrodebiles núcleo - electrones para Alanina y que como resultado arrojó una diferencia energética entre enantiómeros debido a la violación de la paridad [75].

Los otros fenómenos determinísticos no se producen en la tierra de manera apreciable tal como presenta Bargueño de Retes en su disertación [2] o su efecto es menor al de la diferencia energética debida a la violación de la paridad, como ocurre con la interconversión entre enantiómeros por efecto tunel.

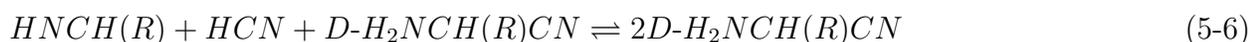
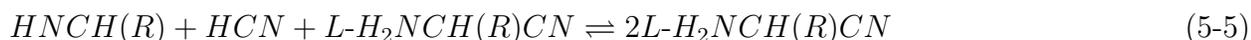
²Es decir, producción de un dímero con un solo tipo de enantiómero, L o D .

5.3. Ajuste del Mecanismo de Reacción de Strecker a los Modelos Escogidos de RSQ

5.3.1. Proceso autocatalítico en el mecanismo de reacción de Strecker para la producción de aminoácidos

Los procesos autocatalíticos seleccionados para las síntesis de Strecker, fueron aquellos que involucran a los α -aminonitrilos, debido a que estos son intermediarios y su formación representa la etapa dominante del mecanismo de reacción de Strecker [60]. Además, los α -aminonitrilos no se separan de la fase gaseosa como ocurre con los aminoácidos por precipitación a las condiciones de temperatura y presión de la atmósfera prebiótica. También, los aminonitrilos son más estables a la degradación por radiación UV y cósmica que los aminoácidos correspondientes, en la fase gaseosa [52].

A continuación se presentan las reacciones autocatalíticas introducidas en la síntesis de Strecker para la producción de aminoácidos:

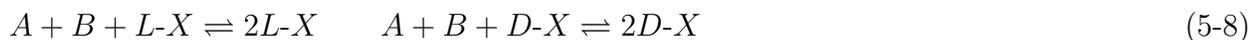


5.3.2. Ampliación del mecanismo de reacción de Strecker al modelo de Kondepudi-Nelson

El modelo propuesto por Kondepudi - Nelson es un modelo tipo Frank que consiste en:

1. La producción directa y reversible de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$ (5-7).
2. La producción autocatalizada y reversible de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$ (5-8).
3. Una inhibición cruzada irreversible de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$ (5-9).

Su mecanismo de reacción es el siguiente [85]:



Para el estudio del rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ), ajustada al modelo

de Kondepudi - Nelson, fue tomada en cuenta la ruta de Strecker desde la etapa de la imina³, HNCH(R) , como se puede observar en la Figura 5-1, ya que desde este punto de la reacción:

- Se parte de dos reactivos aquirales HNCH(R) y HCN , reactivos A y B en (5-7).
- Se tiene un paso de síntesis directa de enantiómeros $L - \text{H}_2\text{NCH(R)CN}$ y $D - \text{H}_2\text{NCH(R)CN}$, tal como la producción de enantiómeros $L-X$ y $D-X$ de las reacciones en (5-7).
- Las reacciones (5-5) y (5-6) para la producción autocatalizada de los enantiómeros $L - \text{H}_2\text{NCH(R)CN}$ y $D - \text{H}_2\text{NCH(R)CN}$, coinciden con las reacciones autocatalíticas en (5-8) para la producción de los enantiómeros $L-X$ y $D-X$.
- Finalmente, una salida de enantiómeros de aminoácidos $L - \text{H}_2\text{NCH(R)COOH}$ y $D - \text{H}_2\text{NCH(R)COOH}$, pero sin inhibición cruzada tal como aparece en la reacción (5-9). Esto porque se trata de simular el modelo de producción de aminoácidos por la ruta de Strecker lo más ajustado posible a las condiciones experimentales. Entonces, se debe considerar como etapa final la producción de enantiómeros de aminoácidos mezclados, más que la inhibición mutua de éstos, tal como se da en los experimentos de laboratorio [1, 81, 86].

Hasta aquí, ya se encuentran planteadas las etapas para la síntesis de aminoácidos por la ruta de Strecker (vía imina) que incluye reacciones autocatalíticas y que se ajustan al modelo de Kondepudi - Nelson, denominado desde ahora modelo Kondepudi - Nelson - Strecker (modelo KNS). Solo falta representar el mecanismo de reacción del modelo KNS. A continuación se presentan las convenciones para el modelo KNS aplicado a la síntesis de Alanina:

NH_3 (Amoniac): NH_3

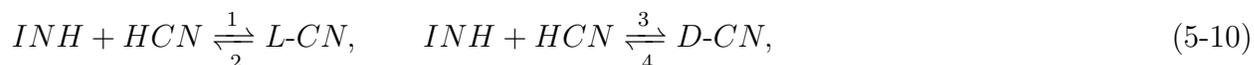
HCN (Cianuro de Hidrógeno): HCN

CH_3CHNH (Etanimina): Imina: INH

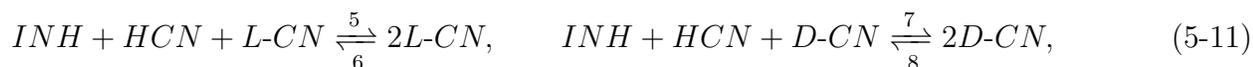
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ (α -aminopropionitrilo): α -aminonitrilo: CN

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (Alanina): α -aminoácido: AA

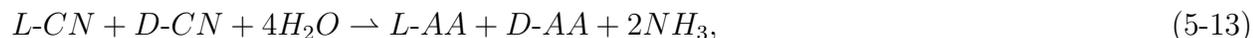
El mecanismo de reacción del modelo KNS es el siguiente:



³Debido a que la primera mezcla de isómeros $L - \text{H}_2\text{NCH(R)OH}$ y $D - \text{H}_2\text{NCH(R)OH}$ en la ruta de Strecker, desaparece cuando éstos se convierten en imina y esta última no es quiral. Por lo tanto, la parte de la ruta de Strecker, que representa el núcleo del mecanismo de reacción, se da a partir de la imina y finaliza con la inhibición cruzada de los enantiómeros.



cuya reacción global es:



En total se tienen diez reacciones R_j ($j = 1, \dots, 10$) con sus correspondientes constantes de velocidad k_j . En los procesos reversibles, las reacciones hacia adelante y hacia atrás se representaron de forma independiente.

5.4. Estudio de la Dinámica del RESQ en Aminoácidos usando SNA

A continuación se presentan los resultados del estudio de la dinámica de los modelos empleados para representar el RESQ, durante la producción de Alanina en la atmósfera prebiótica.

5.4.1. Consideraciones iniciales para el estudio de la dinámica del modelo KNS

A partir de los resultados de producción de Alanina de la tabla 5-9, se tiene un valor estimado de $1,1 \times 10^9$ mol/año de producción total de ésta, para un periodo de 200 millones de años. Lo anterior significa que durante todo este periodo de tiempo hubo una producción constante de aminoácidos, Alanina y sus precursores, producto de la acción de las fuentes energéticas (numeral 2.1.4) y actuando sobre mezclas reductoras (numeral 2.1.2) de la atmósfera prebiótica.

En consecuencia, es válido suponer que la concentración de las sustancias de partida, imina (INH) y cianuro de hidrógeno (HCN), del modelo KNS es constante. Además, a partir de los resultados de producción de aminoácidos en escenarios prebióticos, dicha síntesis no depende de la cantidad de vapor de agua [87], el amoniaco que se produce al final es el mismo que se ha consumido al principio del mecanismo completo y los aminoácidos precipitan⁴ o se solubilizan en los océanos o la lluvia, en las condiciones de la atmósfera prebiótica (máximo 100 °C y 101,325 kPa).

Por lo tanto, imina (INH), cianuro de hidrógeno (HCN), agua (H_2O), aminoácidos ($L-AA$ y $D-AA$) y amoniaco (NH_3) son especies externas y permanecen a concentración constante,

⁴Los aminoácidos presentan un punto de fusión por encima de los 160 °C a 101,325 kPa.

ya que se suministran, reciclan y/o retiran permanentemente. Las especies internas son los aminonitrilos enantioméricos $L-CN$ y $D-CN$.

5.4.2. Dinámica del modelo KNS para aminoácidos

A continuación se presenta el estudio de la dinámica del sistema autocatalítico Kondepudi - Nelson - Strecker para la producción simétrica⁵ de Alanina, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores. En el estudio de la dinámica del modelo KNS solo variaron las concentraciones de las especies $L-CN$ y $D-CN$.

I. Matrices estequiométrica y cinética. Se halló para este modelo su matriz estequiométrica ν a partir de la red estequiométrica en (5-10), (5-11) y (5-12). La matriz ν hallada fue:

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La matriz estequiométrica ν presenta diez columnas, y de izquierda a derecha cada una corresponde a una reacción, sea directa u opuesta de (5-10), (5-11) y (5-12). La matriz también tiene dos filas que corresponden a las especies internas $L-CN$ (fila superior) y $D-CN$ (fila inferior).

También, a partir de las molecularidades κ_{ij} para los enantiómeros $D-CN$ y $L-CN$ en las reacciones anteriores, se determinó la matriz cinética (κ) del modelo KNS estudiado:

$$\kappa = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Igual que en la matriz estequiométrica y en el mismo orden, en esta matriz las columnas representan las reacciones del modelo KNS y las dos filas a las especies $L-CN$ y $D-CN$. Los elementos de la matriz son los órdenes de reacción o molecularidades de las especies.

II. Matriz de corrientes extremas. Las combinaciones de los pasos elementales del mecanismo de reacción del modelo KNS que reproducen la reacción global (5-13), se determinaron a partir del producto $\nu \mathbf{E} = \mathbf{0}$. El resultado fue la siguiente matriz de corrientes extremas \mathbf{E} , que fue verificada en su ortogonalidad ($\nu \mathbf{E} = \mathbf{0}$).

⁵Producción simétrica de enantiómeros significa que la producción de los enantiómeros es degenerada cinética y termodinámicamente. Por lo tanto, existe igualdad entre los coeficientes de velocidad de formación directa y opuesta de los enantiómeros ($k_{Ld} = k_{Dd} = k_d$ y $k_{L-d} = k_{D-d} = k_{-d}$), la formación autocatalizada de los mismos y su reacción opuesta ($k_{La} = k_{Da} = k_a$ y $k_{L-a} = k_{D-a} = k_{-a}$), la formación de aminoácidos ($k_{Lf} = k_{Df} = k_f$) y la energía libre de Gibbs molar de formación y de reacción (\bar{G}_f y $\Delta\bar{G}_r$), a la misma temperatura y presión, es la misma para ambos enantiómeros.

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Cada columna de la matriz \mathbf{E} corresponde a una corriente extrema. Dichas corrientes extremas se enumeran en las columnas de la matriz \mathbf{E} de izquierda a derecha. En total se obtuvo doce corrientes extremas en la matriz \mathbf{E} que son combinaciones de las reacciones o los pasos elementales del mecanismo de reacción del modelo KNS. De arriba hacia abajo en la matriz \mathbf{E} , las reacciones se enumeran de 1 a 10 y corresponden a la red estequiométrica presentada en (5-10), (5-11) y (5-12).

Las corrientes extremas E_3 , E_4 , E_5 , E_6 , E_9 , E_{10} , E_{11} y E_{12} corresponden a corrientes de intercambio. Las demás corrientes extremas corresponden a las corrientes que reproducen la reacción global denominadas corrientes estequiométricas.

Las corrientes extremas E_4 , E_5 , E_{10} y E_{11} son corrientes de intercambio compuestas⁶. El orden de las corrientes extremas puede no ser el dado por la numeración de las reacciones de la red estequiométrica. Por ejemplo, la corriente estequiométrica E_5 tiene un orden de reacciones $R_4 \rightarrow R_7$, pero, para que se cumplan estrictamente los dos pasos elementales y el flujo de reacción sea coherente, el orden debe quedar $R_7 \rightarrow R_4$. Lo mismo ocurre con la corriente extrema E_{11} .

III. Implicaciones de las E_p . De las corrientes extremas interesó, además del orden de las reacciones, su representación en flujos o en diagrama AB, su ortogonalidad y su energía de reacción asociada.

Se continuó el estudio de las corrientes extremas E_p desde su flujo de reacción j_p , con los diagramas AB de las corrientes extremas del modelo KNS. Algunos diagramas AB del modelo KNS se encuentran en las figuras 5-2 y 5-3. Dichos diagramas se construyeron a partir de las mezclas de reacción y las especies químicas de la red estequiométrica. Aquí cada mezcla de reacción o especie química se simboliza en los diagramas AB por un círculo y representa

⁶Corriente de intercambio compuesta es aquella que tiene un paso elemental directo y otro autocatalítico o viceversa.

su depósito o reservorio. La numeración y convenciones para las mezclas de reactivos son las siguientes:

1. $INH + HCN$,
2. $INH + HCN + L-CN$,
3. $INH + HCN + D-CN$,
4. $L-CN + H_2O$,
5. $D-CN + H_2O$,
6. $D-AA + NH_3$,
7. $L-AA + NH_3$.

(5-14)

Dentro de las figuras 5-2 y 5-3, la numeración E_p corresponde al diagrama AB de la corriente extrema indicada y la corriente extrema está delineada en negro. El primer diagrama de la figura 5-2 es E y corresponde a todas las corrientes extremas del modelo KNS.

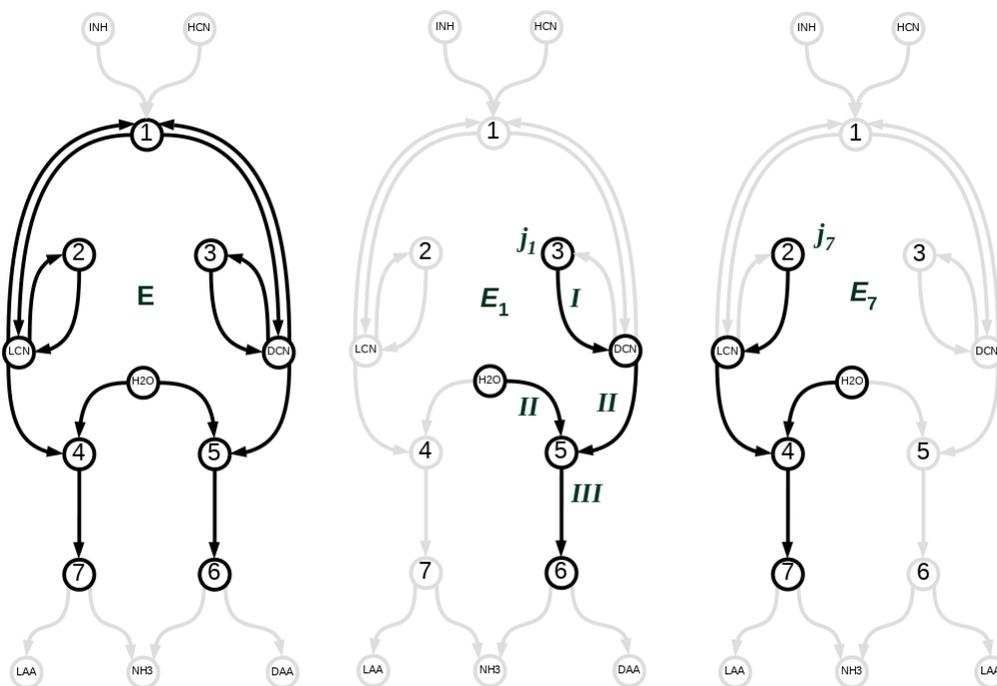


Figura 5-2.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNS. E (todas las corrientes). En negro: E_1 (corriente de producción autocatalizada para $D-AA$) y E_7 (corriente de producción autocatalizada para $L-AA$).

En el segundo diagrama de la figura 5-2 se observa la corriente estequiométrica E_1 que tiene tres pasos. Paso I: la mezcla de reacción 3 produce la autocatálisis de $D-CN$ y se duplica

la cantidad del mismo enantiómero ($INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN$). Paso II: El $D-CN$ producido por autocatálisis se mezcla con agua y se produce la mezcla de reacción 5 ($D-CN + H_2O$). Finalmente en el paso III: La mezcla de reacción 5 produce la mezcla 6 ($D-AA + NH_3$).

A partir de esta interpretación es posible llevar a cabo un seguimiento de cada corriente extrema en términos de su flujo j_p . Por ejemplo, el flujo para la corriente extrema E_1 se puede seguir con el flujo j_1 de la figura 5-2 que comienza desde la mezcla 3 y continúa por los pasos I, II y III, mencionados anteriormente.

El diagrama AB de la corriente extrema E_7 también se presenta en la figura 5-2. Esta corriente extrema es la imagen especular de E_1 , ya que presenta las mismas reacciones pero para el enantiómero L . Como no existe ninguna razón para suponer que se producen de manera diferenciada los enantiómeros L y D en las corrientes extremas E_7 y E_1 , entonces, los flujos j_1 y j_7 son iguales ($j_1 = j_7$). Es decir, en las corrientes extremas E_1 y E_7 existe simetría (cinética) para la producción de los enantiómeros L y D en el estado estacionario.

En el modelo KNS todas las corrientes extremas D ($E_1 - E_6$) tienen su imagen especular en L ($E_7 - E_{12}$). En consecuencia, existió simetría cinética entre conjuntos de corrientes D y L , por pares de flujos como sigue:

$$j_1 = j_7, \quad j_2 = j_8, \quad j_3 = j_9, \quad j_4 = j_{10}, \quad j_5 = j_{11}, \quad j_6 = j_{12}. \quad (5-15)$$

Además, desde un punto de vista matemático cada corriente extrema E_p representa un vector generador del cono polihédrico convexo de (2-8), en el espacio de velocidades. En el caso del modelo KNS se tiene un espacio de velocidades de 10 dimensiones (10D), con 12 vectores generadores E_p o corrientes extremas. Entonces, se revisó si las corrientes E_1 y E_7 eran ortogonales o no.

El producto escalar entre corrientes E_1 y E_7 es cero ($E_1 \cdot E_7 = 0$) y por lo tanto éstas son ortogonales. Lo que significa que son dos vectores generadores linealmente independientes en el espacio de velocidades. Luego, se analizó la ortogonalidad entre todos los vectores generadores (o corrientes extremas) del modelo KNS. Los resultados de ortogonalidad entre corrientes extremas del modelo KNS se presentan en la tabla 5-1.

El conjunto de vectores generadores $E_1 - E_6$ involucran solo la transformación de las especies D y por lo tanto se nombraron conjunto de vectores generadores D . Igual para el conjunto $E_7 - E_{12}$ que involucra la transformación de las especies L . Realmente lo que se hizo fue comparar la ortogonalidad entre conjuntos generadores D y L .

Tabla 5-1.: Relaciones de ortogonalidad entre conjuntos de vectores generadores D ($E_1 - E_6$) y L ($E_7 - E_{12}$) para el modelo KNS ($\perp = 90^\circ$ y $\theta = 60^\circ$).

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}
E_1	-	θ	θ	\perp	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_2	θ	-	\perp	θ	\perp	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_3	θ	\perp	-	θ	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_4	\perp	θ	θ	-	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_5	θ	\perp	θ	\perp	-	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_6	\perp	θ	\perp	θ	θ	-	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp

De acuerdo con los valores de la tabla **5-1**, el conjunto de vectores generadores D ($E_1 - E_6$) son todos ortogonales⁷ al conjunto de vectores generadores L ($E_7 - E_{12}$), lo que significó que no es posible el rompimiento de simetría quiral para la red estequiométrica del modelo KNS, bajo las condiciones impuestas hasta ahora. Además, la ortogonalidad entre los conjuntos de vectores generadores D y L permitió deducir que cada conjunto generador forma un cono polihédrico convexo independiente y ortogonal al otro. Este fue el primer paso para el estudio de la dinámica de las redes estequiométricas estudiadas.

Como ya se revisó la simetría cinética entre corrientes extremas y su dependencia lineal, entonces se pasó a determinar la energía asociada a cada corriente extrema E_p . Los valores de energía libre de Gibbs calculados para las sustancias de la atmósfera prebiótica (ver anexo B) se presentan en la tabla **5-2**.

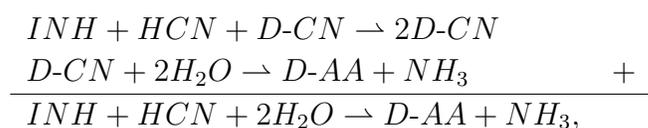
Tabla 5-2.: Valores de energía libre de Gibbs molar de formación (\overline{G}_f) para precursores de Alanina en la atmósfera prebiótica a 298,15 K y 101,325 kPa.

Sustancia	Fórmula	Abreviatura	\overline{G}_f (kJ/mol)
Amoniaco	NH_3	NH_3	-782,35
Cianuro de hidrógeno	HCN	HCN	-1060,74
Agua	H_2O	H_2O	-632,72
Imina	CH_3CHNH	INH	-2534,57
α -Aminonitrilo	$H_2NCH(CH_3)CN$	$D-CN$ ($L-CN$)	-3617,58
α -Aminoácido	$H_2NCH(CH_3)COOH$	$D-AA$ ($L-AA$)	-4118,87

⁷Si los conjuntos de vectores generadores D y L son perpendiculares u ortogonales entre sí (\perp), entonces no es posible que el sistema presente rompimiento de simetría quiral. Pero, si la red estequiométrica presenta conjuntos de vectores generadores de quiralidad D y L que por lo menos comparten dos vectores no ortogonales entre sí, existe la posibilidad de que ocurra el rompimiento de simetría [42].

El valor de energía que interesó fue la energía libre de Gibbs molar de reacción a presión y temperatura constantes (potencial químico molar). Estrictamente hablando el valor que se debía calcular era la energía libre de Gibbs molar de reacción en el estado estacionario. Pero, para propósitos ilustrativos, se tomaron los valores en el equilibrio termodinámico.

La energía libre de Gibbs molar de reacción de la corriente extrema E_1 , corresponde a la producción autocatalizada de D -AA. Los pasos elementales que componen dicha corriente (R_7 y R_{10}) se sumaron para obtener la reacción neta de la corriente extrema:



y se calculó la energía libre de Gibbs molar de reacción,

$$\Delta\bar{G}_r = (\Sigma\bar{G}_f)_{\text{productos}} - (\Sigma\bar{G}_f)_{\text{reactivos}} = -40,47 \text{ kJ/mol.}$$

Este valor de cambio de energía libre de Gibbs significa que el proceso es favorable para la formación de D -Alanina vía proceso autocatalítico (corriente estequiométrica E_1).

De otro lado, la formación autocatalítica de L -Alanina por la corriente estequiométrica E_7 implica las mismas reacciones que E_1 (ver figura 5-2). Además, los enantiómeros D -CN y L -CN presentan la misma energía libre de Gibbs de formación (ver tabla 5-2). Entonces, el valor de $\Delta\bar{G}_r$ para la producción de L -Alanina por la corriente E_7 fue de $-40,47 \text{ kJ/mol}$, igual al valor de $\Delta\bar{G}_r$ para D -AA por E_1 . Ésto confirmó lo que ya se conocía, la formación de los enantiómeros de Alanina es degenerada termodinámicamente.

El mismo procedimiento se realizó para las demás corrientes extremas E_p del modelo KNS y los resultados se presentan en la tabla 5-3. Allí se relacionan todas las corrientes extremas con su energía libre de Gibbs molar de reacción asociada, además de las reacciones implicadas en cada corriente extrema E_p , un mecanismo de reacción propuesto y el enantiómero que involucran (L o D).

A partir de los resultados de la tabla 5-3 se observó que los procesos químicos de las corrientes extremas E_1 , E_2 , E_7 y E_8 , son degenerados termodinámicamente. Éstos procesos corresponden a la producción directa y autocatalizada de los enantiómeros de Alanina L y D ($L - AA$ y $D - AA$).

Las otras corrientes extremas son de intercambio y por eso tienen energía de reacción cero ($\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$). Éstas corrientes no representan una producción neta de sustancias, independientemente del tipo de corriente de intercambio, sea directa (E_6 y E_{12}), autocatalítica

(E_3 y E_9) o compuesta (E_4 , E_5 , E_{10} y E_{11}), lo que se puede confirmar en el diagrama AB de la figura 5-3.

Tabla 5-3.: Corrientes extremas del modelo KNS y sus características para SNA

CE ^a	Mecanismo	TCEyEP ^b	Reacciones	$\Delta\overline{G}_r$ ^c
E_1	$INH+HCN+D-CN \rightarrow 2D-CN \xrightarrow{-D-CN,+2H_2O} D-AA+NH_3$	CPA <i>D-AA</i>	R_7 y R_{10}	-40,47
E_2	$INH+HCN \rightarrow D-CN \xrightarrow{+2H_2O} D-AA+NH_3$	CPD <i>D-AA</i>	R_3 y R_{10}	-40,47
E_3	$INH+HCN+D-CN \rightarrow 2D-CN \rightarrow INH+HCN+D-CN$	CIA <i>D-CN</i>	R_7 y R_8	0
E_4	$INH+HCN \rightarrow D-CN \xrightarrow{+D-CN} INH+HCN+D-CN$	CIC <i>D-CN</i>	R_3 y R_8	0
E_5	$INH+HCN+D-CN \rightarrow 2D-CN \xrightarrow{-D-CN} INH+HCN$	CIC <i>D-CN</i>	R_7 y R_4	0
E_6	$INH+HCN \rightarrow D-CN \rightarrow INH+HCN$	CID <i>D-CN</i>	R_3 y R_4	0
E_7	$INH+HCN+L-CN \rightarrow 2L-CN \xrightarrow{-L-CN,+2H_2O} L-AA+NH_3$	CPA <i>L-AA</i>	R_5 y R_9	-40,47
E_8	$INH+HCN \rightarrow L-CN \xrightarrow{+2H_2O} L-AA+NH_3$	CPD <i>L-AA</i>	R_1 y R_9	-40,47
E_9	$INH+HCN+L-CN \rightarrow 2L-CN \rightarrow INH+HCN+L-CN$	CIA <i>L-CN</i>	R_5 y R_6	0
E_{10}	$INH+HCN \rightarrow L-CN \xrightarrow{+L-CN} INH+HCN+L-CN$	CIC <i>L-CN</i>	R_1 y R_6	0
E_{11}	$INH+HCN+L-CN \rightarrow 2L-CN \xrightarrow{-L-CN} INH+HCN$	CIC <i>L-CN</i>	R_5 y R_2	0
E_{12}	$INH+HCN \rightarrow L-CN \rightarrow INH+HCN$	CID <i>L-CN</i>	R_1 y R_2	0

^aCE se refiere a la Corriente Extrema en cuestión.

^bTCEyEP: Tipo de Corriente Extrema y el Enantiómero Principal de la misma: corriente de producción directa (CPD), corriente de producción autocatalizada (CPA), corriente de producción LES (CPLES), corriente de intercambio directa (CID), corriente de intercambio autocatalizada (CIA), corriente de intercambio LES (CILES), corriente de intercambio compuesta (CIC), corriente de intercambio mixta (CIM). El enantiómero principal puede ser *L-AA(L-CN)* o *D-AA(D-CN)*.

^cEnergía libre de Gibbs molar de reacción $\Delta\overline{G}_r$ en *kJ/mol* a 298,15 K y 101,325 kPa.

En consecuencia, las corrientes de intercambio no suman ni restan energía libre de Gibbs al proceso global de producción de Alanina, para el modelo KNS. Lo que corroboró que las corrientes de intercambio solo conectan corrientes estequiométricas dentro de la red y permiten la producción o descomposición de sustancias.

También se comparó el cambio energético ($\Delta\overline{G}_r = -36,40$ *kJ/mol*) de la reacción global (5-13), con el valor de producción directa y autocatalizada de Alanina por las E_p ($\Delta\overline{G}_r = -40,47$ *kJ/mol*). El valor por las corrientes extremas presentan un 11% más de favorabilidad para la generación de Alanina. Esto significa que los procesos acoplados en las corrientes extremas E_p de la red KNS mejoran la producción de Alanina.

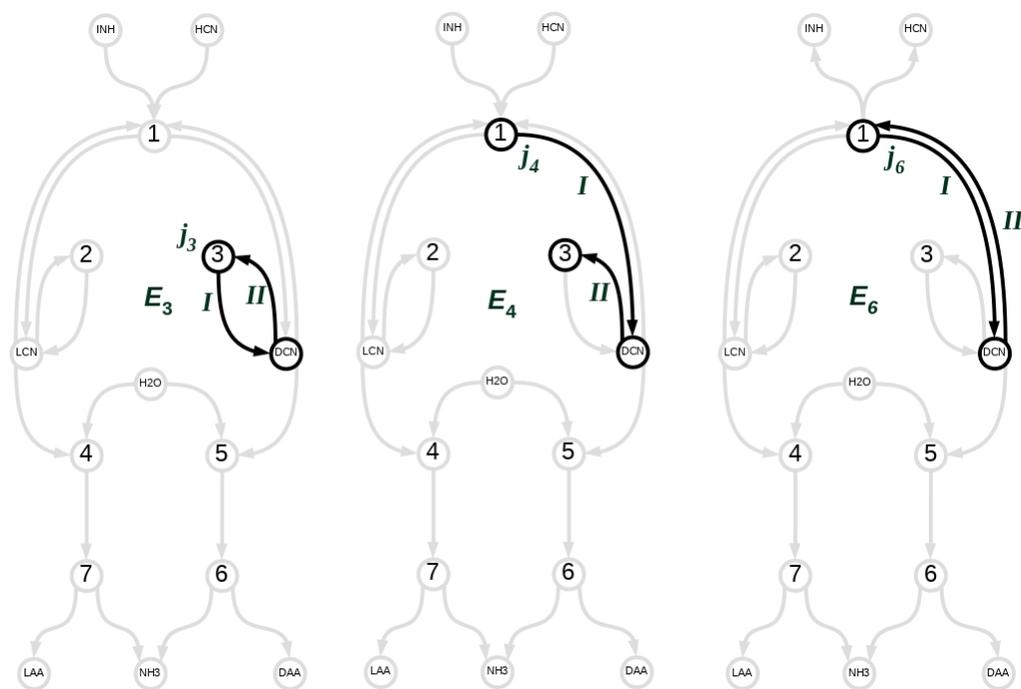


Figura 5-3.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNS. En negro, corrientes de intercambio para D - CN : E_3 (autocatalizada), E_4 (compuesta directa) y E_6 (directa).

IV. Velocidades de reacción. Se hallaron las velocidades de reacción de estado estacionario $(v_j)_{ss}$, en función de los flujos j_p y de las k_j y $x_{i,ss}$ para el modelo KNS. El vector de velocidades de reacción $(\mathbf{v}(\mathbf{j}))_{ss}$ hallado fue:

$$(\mathbf{v}(\mathbf{j}))_{ss} = \begin{pmatrix} j_8 + j_{10} + j_{12} \\ j_{11} + j_{12} \\ j_2 + j_4 + j_6 \\ j_5 + j_6 \\ j_7 + j_9 + j_{11} \\ j_9 + j_{10} \\ j_1 + j_3 + j_5 \\ j_3 + j_4 \\ j_7 + j_8 \\ j_1 + j_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \\ j_4 \\ j_5 \\ j_6 \\ j_7 \\ j_8 \\ j_9 \\ j_{10} \\ j_{11} \\ j_{12} \end{pmatrix}$$

Aquí la velocidad de reacción $(v_j)_{ss}$ de cada reacción R_j del modelo KNS es una componente del vector $(\mathbf{v}(\mathbf{j}))_{ss}$.

Luego, se hallaron las velocidades de reacción de estado estacionario $(v_j)_{ss}$, en términos de constantes de velocidad k_j y concentraciones $x_{i_{ss}}$. Los valores de velocidades de reacción de estado estacionario $(v_j)_{ss}$ en las dos representaciones $(j_p$ y $x_i, k_j)$, se igualaron y se determinaron las constantes de velocidad en términos de los parámetros convexos j_p y las inversas de concentración h_i (donde $h_1 = 1/[L-CN]_{ss}$ y $h_2 = 1/[D-CN]_{ss}$). A continuación se presentan las velocidades $(v_j)_{ss}$ y las constantes de velocidad k_j , halladas.

$$\begin{aligned}
(v_1)_{ss} = k_1 = j_8 + j_{10} + j_{12} &\implies k_1 = (j_8 + j_{10} + j_{12}) \\
(v_2)_{ss} = k_2[L-CN]_{ss} = j_{11} + j_{12} &\implies k_2 = h_1(j_{11} + j_{12}) \\
(v_3)_{ss} = k_3 = j_2 + j_4 + j_6 &\implies k_3 = (j_2 + j_4 + j_6) \\
(v_4)_{ss} = k_4[D-CN]_{ss} = j_5 + j_6 &\implies k_4 = h_2(j_5 + j_6) \\
(v_5)_{ss} = k_5[L-CN]_{ss} = j_7 + j_9 + j_{11} &\implies k_5 = h_1(j_7 + j_9 + j_{11}) \\
(v_6)_{ss} = k_6[L-CN]_{ss}^2 = j_9 + j_{10} &\implies k_6 = h_1^2(j_9 + j_{10}) \\
(v_7)_{ss} = k_7[D-CN]_{ss} = j_1 + j_3 + j_5 &\implies k_7 = h_2(j_1 + j_3 + j_5) \\
(v_8)_{ss} = k_8[D-CN]_{ss}^2 = j_3 + j_4 &\implies k_8 = h_2^2(j_3 + j_4) \\
(v_9)_{ss} = k_9[L-CN]_{ss} = j_7 + j_8 &\implies k_9 = h_1(j_7 + j_8) \\
(v_{10})_{ss} = k_{10}[D-CN]_{ss} = j_1 + j_2 &\implies k_{10} = h_2(j_1 + j_2)
\end{aligned} \tag{5-16}$$

V. Análisis de estabilidad. Se investigó la estabilidad del sistema en el caso general, sin tener en cuenta las ligaduras cinéticas, termodinámicas ni el estado racémico. Se halló la jacobiana (2-11) del modelo KNS y a partir de ésta se calculó su polinomio característico, la traza, $tr(Jac)$, el determinante, $det(Jac)$, y el discriminante, $\Delta_{P(\lambda)}$. La Jacobiana fue⁸:

$$Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = \begin{pmatrix} -h_1(j_8 + j_9 + 2j_{10} + j_{12}) & 0 \\ 0 & -h_2(j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6) \end{pmatrix}$$

El polinomio característico obtenido es de grado dos:

$$P(\lambda) = \lambda^2 + a_1(j, h)\lambda + a_2(j, h),$$

donde,

$$a_1 = h_2(j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6) + h_1(j_8 + j_9 + 2j_{10} + j_{12}) > 0 \iff tr(Jac) < 0, \tag{5-17}$$

$$a_2 = h_1 h_2 (j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6)(j_8 + j_9 + 2j_{10} + j_{12}) > 0 \iff det(Jac) > 0, \tag{5-18}$$

⁸Ambos, la jacobiana $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ y el polinomio característico se hallaron utilizando un algoritmo compilado en Mathematica 10.3.1, licencia 161.116.110.32 de la Universidad de Barcelona.

A partir de éstos dos valores ($tr(Jac)$ y $det(Jac)$) se clasificó el modelo KNS como estable. El sistema se encuentra en la región estable del diagrama de variación de la estabilidad lineal del anexo F.

Ahora, es necesario hacer una aclaración adicional respecto al sistema químico verdadero. Debido a la condición de producción simétrica⁹ de enantiómeros L y D , se debe tener en cuenta qué constantes de velocidad de reacción tienen el mismo valor, tal como sigue:

$$\begin{aligned}
 \blacksquare \quad k_1 = k_3 = k_d & \implies (j_8 + j_{10} + j_{12}) = (j_2 + j_4 + j_6) \\
 \blacksquare \quad k_2 = k_4 = k_{-d} & \implies h_1(j_{11} + j_{12}) = h_2(j_5 + j_6) \\
 \blacksquare \quad k_5 = k_7 = k_a & \implies h_1(j_7 + j_9 + j_{11}) = h_2(j_1 + j_3 + j_5) \\
 \blacksquare \quad k_6 = k_8 = k_{-a} & \implies h_1^2(j_9 + j_{10}) = h_2^2(j_3 + j_4) \\
 \blacksquare \quad k_9 = k_{10} = k_f & \implies h_1(j_7 + j_8) = h_2(j_1 + j_2)
 \end{aligned}$$

Como existe producción simétrica entre enantiómeros L y D , entonces, hay corrientes extremas equivalentes y sus flujos se presentan en la ecuación (5-15). En consecuencia, $(j_{11} + j_{12}) = (j_5 + j_6)$ y la única manera para asegurar que se cumpla la condición (de simetría) $k_2 = k_4$ es que $h_1 = h_2$ (mezcla racémica).

El mismo resultado se obtiene al comparar las equivalencias $k_5 = k_7$, $k_6 = k_8$ y $k_9 = k_{10}$ en función de sus flujos j_p para las corrientes extremas correspondientes. En consecuencia $h_1 = h_2 = h$. Con este resultado de la simetría química se evita la sobreestimación de los resultados por SNA, para el modelo KNS.

Cuando se tienen en cuenta las ligaduras anteriores, la jacobiana (2-11) y los coeficientes del polinomio característico del modelo KNS dan:

$$Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = \begin{pmatrix} -h(j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6) & 0 \\ 0 & -h(j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6) \end{pmatrix}$$

$$a_1(j, h) = 2h(j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6) \quad \Leftrightarrow \quad tr(Jac) < 0, \quad (5-19)$$

$$a_2(j, h) = h^2(j_2 + j_3 + 2j_4 + j_6)^2 \quad \Leftrightarrow \quad det(Jac) > 0. \quad (5-20)$$

⁹Químicamente hablando, la simetría significa degeneración cinética y termodinámica para la producción de los dos enantiómeros. La degeneración cinética surge de que la probabilidad para producir (o descomponer) al enantiómero L por procesos directos o autocatalíticos, sea la misma que para producir (o descomponer) el enantiómero D por los mismos procesos. Por lo tanto, las constantes de velocidad tienen el mismo valor por pares de procesos (en ausencia de cualquier polarización quiral adicional más que el reconocimiento quiral entre enantiómeros [10]).

Lo que implica que solo existen estados estacionarios estables ($tr(Jac) < 0$, $det(Jac) > 0$) de mezcla racémica de los dos enantiómeros (L y D). No fue necesario incluir otras ligaduras para revisar los estados estacionarios de la red estequiométrica del modelo KNS.

De otro lado, la producción de los enantiómeros en el modelo KNS solo presenta una conexión entre los mismos y es por la mezcla 1 ($INH + HCN$), a diferencia de otros modelos tal como se verá más adelante. En consecuencia, para generar exceso enantiomérico de D o L , es necesario emplear esta conexión de procesos reversibles desde el principio. De todas maneras, el sistema solo presenta mezcla racémica y los isómeros D y L son degenerados cinética y termodinámicamente. Por lo tanto, no es posible inducir un exceso enantiomérico y menos amplificarlo hasta condición homoquiral de uno de los enantiómeros.

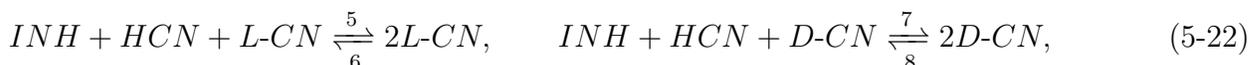
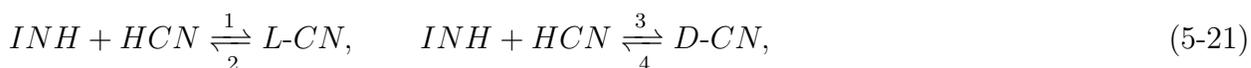
En los modelos que se estudian a continuación, se utilizó el mismo procedimiento que se acaba de presentar.

5.4.3. Dinámica del modelo KNS para aminoácidos con enantioselectividad limitada

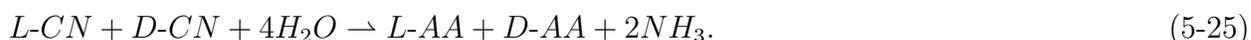
Ya que el modelo KNS no presentó estados estacionarios racémicos inestables, entonces se revisó por SNA el modelo KNS ampliado al caso de la enantioselectividad limitada (Limited EnantioSelectivity, LES). Para el nuevo modelo KNS-LES las consideraciones son las mismas que se tuvieron en cuenta para el modelo KNS (numeral 5.4.1), salvo que ahora se introducen las reacciones de enantioselectividad limitada siguientes [10, 88]:



El mecanismo de reacción o red estequiométrica a partir de la formación de la imina del modelo KNS-LES es:



cuya reacción global es,



I. Matrices estequiométrica y cinética. Se halló la matriz estequiométrica ν del modelo KNS-LES:

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

donde las filas de la matriz ν corresponden a los factores estequiométricos de los enantiómeros $L-CN$ (superior) y $D-CN$ (inferior) y las columnas a cada reacción del modelo KNS-LES anterior (de izquierda a derecha de R_1 a R_{10}).

Luego, con las molecularidades κ_{ij} de los enantiómeros $L-CN$ y $D-CN$ de las reacciones (5-21), (5-22), (5-23) y (5-24), se determinó la matriz cinética. La matriz cinética κ sigue el mismo orden de las filas y columnas de la matriz estequiométrica ν .

$$\kappa = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

II. Matriz de corrientes extremas. Se determinó la matriz de corrientes extremas E desde el producto $\nu E = \mathbf{0}$, con el uso de COPASI 4.16 (build 104). Entonces, se verificó el producto $\nu E = \mathbf{0}$ y la matriz E hallada fue:

$$E = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Como se mencionó anteriormente, cada corriente extrema representa un vector de la matriz E . En total se hallaron 24 corrientes extremas que son combinaciones de las reacciones de la red estequiométrica KNS-LES. Las corrientes de intercambio directas, autocatalíticas y LES son E_4 , E_9 , E_{12} , E_{16} , E_{21} y E_{24} . Las corrientes de intercambio compuestas¹⁰ son E_{10} ,

¹⁰La corriente de intercambio compuesta presenta un paso elemental autocatalítico y otro directo.

E_{11} , E_{22} y E_{23} y las mixtas¹¹ E_5 , E_6 , E_7 , E_8 , E_{17} , E_{18} , E_{19} y E_{20} . Las demás son corrientes estequiométricas.

III. Implicaciones de las E_p . La representación en diagramas AB de las corrientes extremas E_p , su ortogonalidad y energía de reacción asociada se presentan a continuación. Los diagramas AB de algunas corrientes extremas del modelo KNS-LES, se encuentran en las figuras 5-4, 5-5, 5-6 y 5-7. Se emplearon las mismas convenciones para las mezclas de reactivos que las de (5-14).

Las corrientes extremas directas y compuestas son las mismas que las del modelo KNS, por lo tanto, lo interesante surge de las corrientes donde intervienen las reacciones LES. Todas las corrientes extremas del modelo KNS-LES, se encuentran representadas en el diagrama **E** de la figura 5-4.

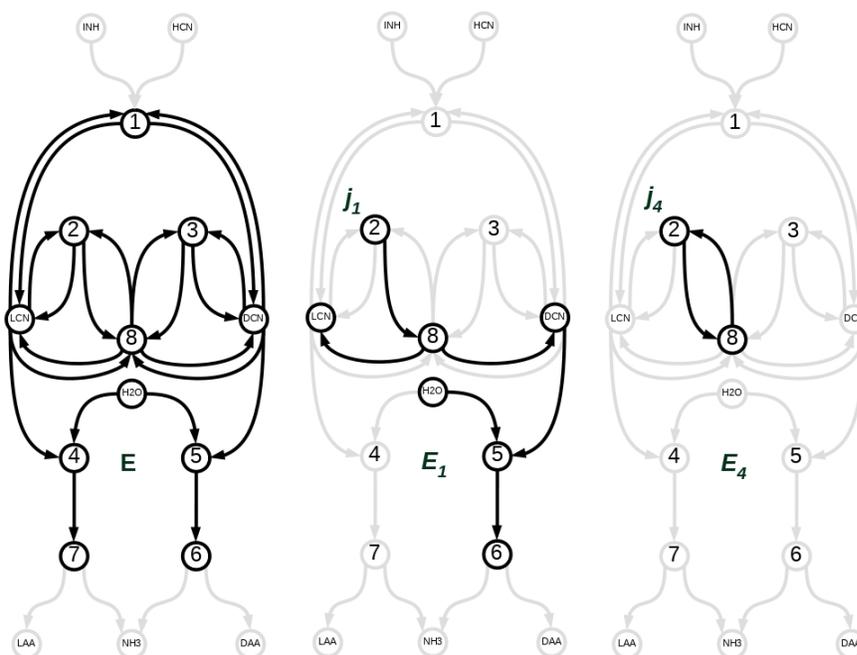


Figura 5-4.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNS-LES. **E** (todas las corrientes). En negro solo para D - CN : E_1 (corriente de producción LES) y E_2 (corriente de intercambio LES).

Las corrientes de producción de Alanina por LES involucran la mezcla de los enantiómeros L - CN y D - CN y la descomposición o producción de uno de los dos enantiómeros mientras el otro actúa como catalizador. Por ejemplo, en la corriente extrema E_1 (figura 5-4) a partir

¹¹La corriente de intercambio mixta presenta un paso elemental autocatalítico o directo y otro LES.

de la mezcla 2 ($INH + HCN + L-CN$) se produce la mezcla 8 ($L-CN + D-CN$). Es decir, se cataliza la producción de $D-CN$ por medio del enantiómero $L-CN$ y el enantiómero producido continúa su ruta para la producción de D -Alanina. La corriente E_1 representa la producción de D -Alanina por proceso LES.

En la corriente extrema E_4 de la misma figura se puede observar la corriente de intercambio LES, que parte de la mezcla 8 ($L-CN + D-CN$) y produce la mezcla 2 ($INH + HCN + L-CN$) y luego regresa de nuevo a la mezcla 8. Esta corriente de intercambio es un ciclo entre las mezclas 2 y 8. Lo importante de las reacciones LES es que posibilitan una nueva ruta para la síntesis de cada enantiómero ($D-CN$ o $L-CN$), gracias a la introducción de una corriente de intercambio, a diferencia del modelo KNS, en el que los enantiómeros solo se producen a partir de la mezcla 1 y por ramas independientes para cada enantiómero¹².

En las figuras 5-5 y 5-6 se presentan las corrientes de intercambio mixtas E_5 , E_6 , E_7 y E_8 , que permiten descomponer o producir al enantiómero $D-CN$ a través de un proceso LES, con ayuda de una etapa autocatalizada por el mismo enantiómero ($D-CN$) o por la mezcla 1 ($INH + HCN$).

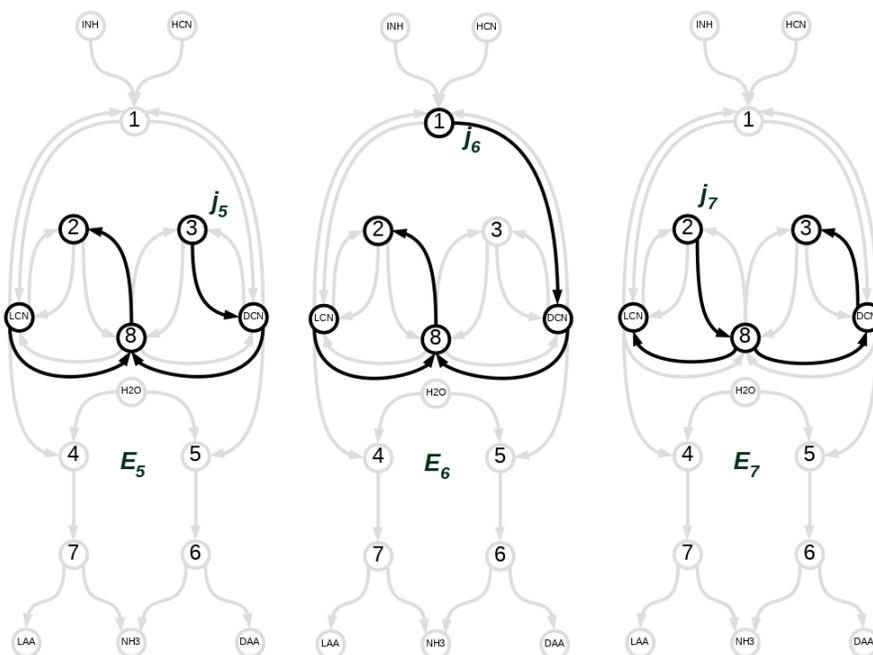


Figura 5-5.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNS-LES. En negro solo para $D-CN$: corrientes de intercambio mixtas E_5 , E_6 y E_7 .

¹²Tal como se puede ver para el enantiómero $D-CN$ en la corriente extrema E_1 de la figura 5-2 del modelo KNS.

Por lo tanto, con las corrientes mixtas se introdujeron otras conexiones entre las rutas de síntesis de los dos enantiómeros ($D-CN$ y $L-CN$) para la producción de Alanina. La representación de estas corrientes mixtas se realizó usando el camino de reacción más corto que uniera los pasos elementales LES y el autocatalizado (o directo).

Por otro lado, se observó, como era de esperarse y demostrando la consistencia del trabajo realizado, que las corrientes extremas del modelo KNS se conservaron en el modelo KNS-LES. Un ejemplo se ve con las corrientes extremas E_2 y E_{10} de la figura 5-6. Es decir, la corriente de producción autocatalizada E_2 del modelo KNS-LES, es equivalente a la corriente E_1 del modelo KNS (ver figura 5-2). Lo mismo se observó para la corriente de intercambio compuesta E_{10} del modelo KNS-LES y la corriente E_4 del modelo KNS que se encuentra en la figura 5-3.

Por lo tanto, el modelo KNS-LES conserva todos los caminos de reacción del modelo KNS e introduce unos nuevos con heterocatálisis para la síntesis o descomposición de los enantiómeros $D-CN$ y $L-CN$.

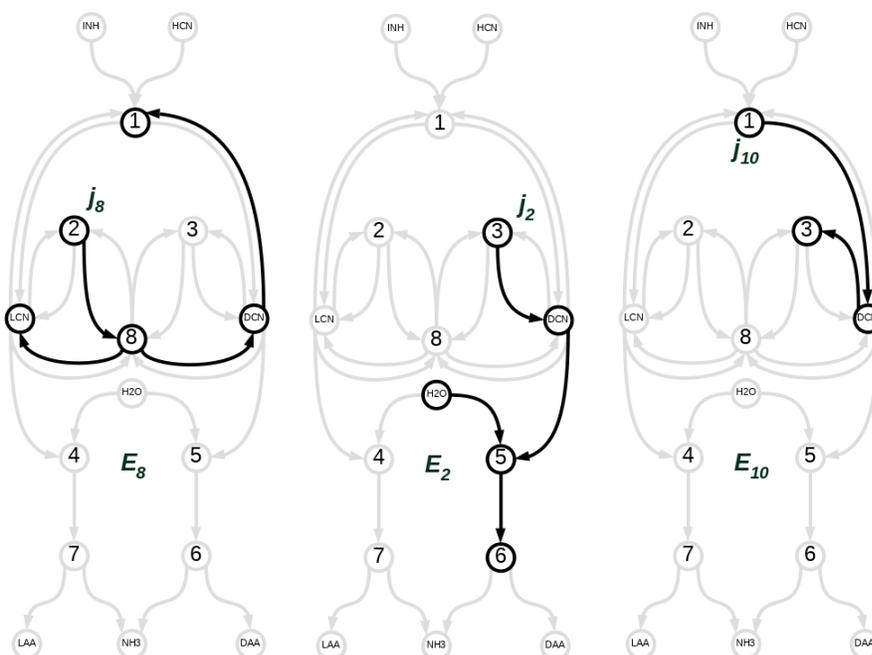


Figura 5-6.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNS -LES. En negro solo para D-CN: E_8 corriente de intercambio mixta, E_2 corriente de producción autocatalizada y E_{10} corriente de intercambio compuesta.

Por la simetría de la red estequiométrica del modelo KNS-LES, las corrientes extremas 13 a 24 son equivalentes o simétricas respecto a aquellas del 1 al 12, salvo que ahora se produce,

descompone o intercambia el enantiómero $L\text{-CN}$. Tres ejemplos de equivalencia de estas corrientes se pueden observar en la figura 5-7. En esta figura las corrientes de intercambio E_8 y E_{20} , E_{11} y E_{23} y E_{12} y E_{24} , son simétricas.

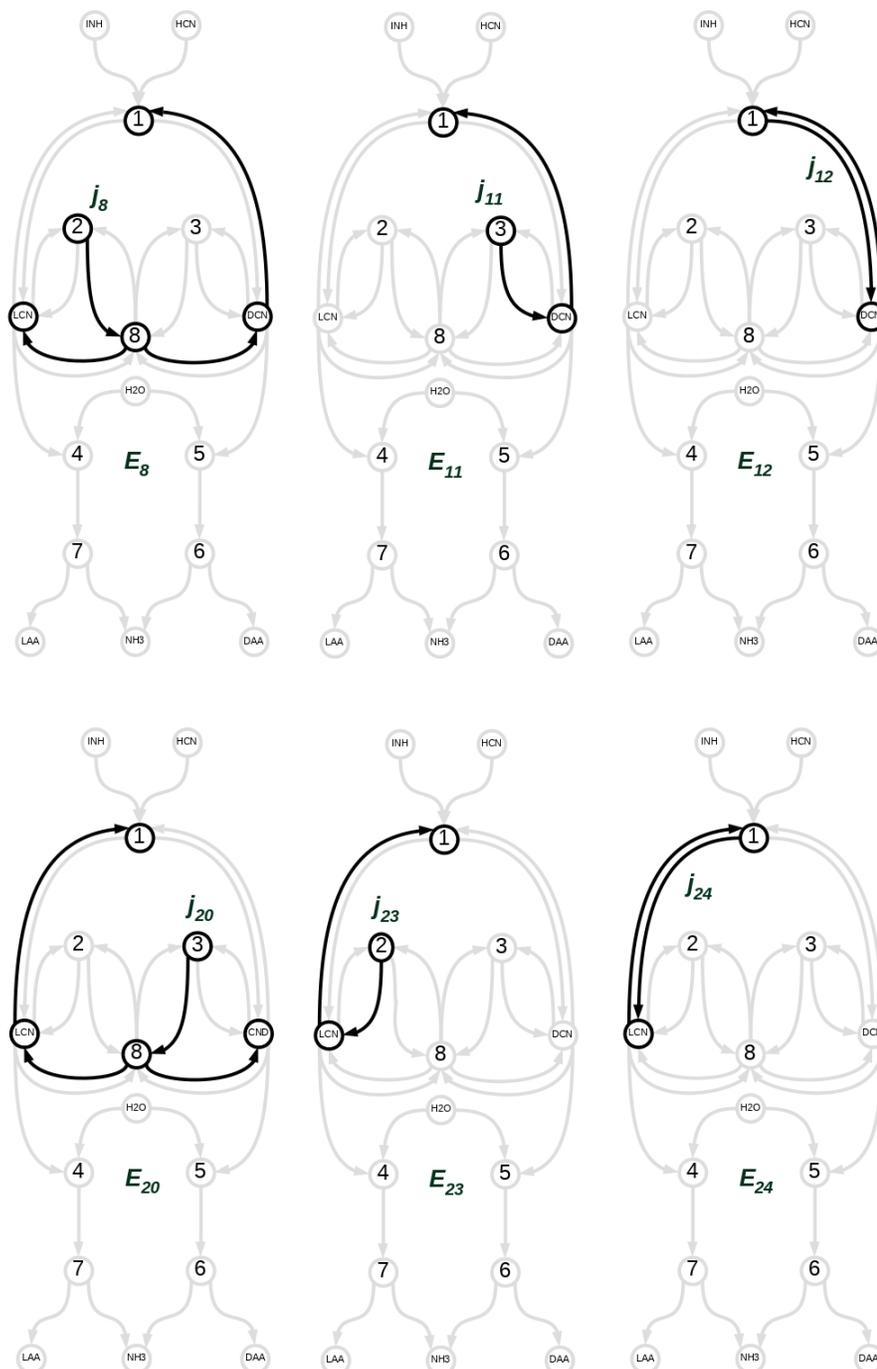


Figura 5-7.: Diagramas AB de relaciones de simetría entre corrientes extremas y flujos D (E_8 , E_{11} y E_{12}) y L (E_{20} , E_{23} y E_{24}), de la red KNS-LES.

Ya que lo que se buscó fue determinar si los conjuntos de vectores generadores D y L eran ortogonales entre sí, entonces, en la tabla solamente se empleó el conjunto de vectores generadores D y se comparó la ortogonalidad dentro de este conjunto y contra el conjunto de vectores generadores L .

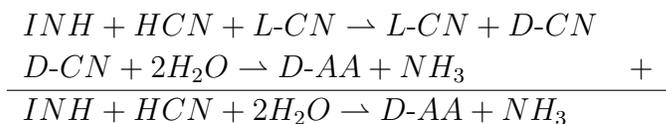
De la revisión de los valores de la tabla **5-4** se deduce que el conjunto de vectores generadores D ($E_1 - E_{12}$) son todos ortogonales al conjunto de vectores generadores L ($E_{13} - E_{24}$), lo que significó en primera instancia, que no es posible el rompimiento de simetría quiral para la red estequiométrica del modelo KNS-LES [42].

Además, la ortogonalidad entre los conjuntos generadores D y L significa que cada conjunto forma un cono polihédrico convexo independiente del otro conjunto, tal como en el modelo anteriormente estudiado.

Después de revisar la simetría de las E_p y su dependencia lineal, el siguiente paso fue determinar la energía de reacción neta de cada una de éstas.

Entonces, a partir de los valores de energía libre de Gibbs molar para precursores de Alanina que se encuentran en la tabla **5-2**, se calculó la energía libre de Gibbs ($\Delta\bar{G}_r$) para las corrientes extremas del modelo KNS-LES.

Por ejemplo, para la primera corriente extrema (E_1) se calculó $\Delta\bar{G}_r$ a partir de las reacciones involucradas como sigue:



Entonces,

$$\Delta\bar{G}_r = (\Sigma\bar{G}_f)_{\text{productos}} - (\Sigma\bar{G}_f)_{\text{reactivos}} = -40,47 \text{ kJ/mol}$$

Este valor de energía libre de Gibbs de reacción para el paso LES de producción de D -Alanina, significa que el proceso es favorable para la formación de dicho enantiómero. El valor de $\Delta\bar{G}_r$ para la L -Alanina también es de $-40,47 \text{ kJ/mol}$, como era de esperarse a partir de la simetría en la producción de los enantiómeros. Por lo tanto, las corrientes extremas de producción de enantiómeros de Alanina L y D por LES, autocatalíticas y directas son degeneradas, e iguales a las del caso anterior, tal como se puede ver en la tabla **5-5**.

Los valores de energía libre de Gibbs molar de reacción para todas las corrientes extremas E_p del modelo KNS-LES se encuentran en la tabla **5-5**. Allí también están consignados:

el mecanismo o ruta química para cada E_p ; el tipo de corriente extrema y las reacciones del modelo KNS-LES involucradas.

Tal como antes, las corrientes extremas de intercambio tienen energía de reacción de cero ($\Delta\overline{G}_r = 0$), como era de esperarse, ya que en estas corrientes no existe una reacción neta. Estas corrientes extremas solo conectan corrientes estequiométricas para producir Alanina, pero son muy importantes porque dicha conexión ofrece posibilidades para el rompimiento espontáneo de la simetría quiral.

Tabla 5-5.: Corrientes extremas del modelo KNS-LES y sus características para SNA

CE ^a	Mecanismo	TCEyEP ^b	Reacciones	$\Delta\overline{G}_r^c$
E_1	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow \text{L-CN} + \text{D-CN} \xrightarrow[-\text{L-CN}]{2\text{H}_2\text{O}} \text{D-AA} + \text{NH}_3$	CPLES D-AA	R_{11} y R_{14}	-40,47
E_2	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow 2\text{D-CN} \xrightarrow{4\text{H}_2\text{O}} 2\text{D-AA} + \text{NH}_3$	CPA D-AA	R_7 y R_{14}	-40,47
E_3	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{D-CN} \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{D-AA} + \text{NH}_3$	CPD D-AA	R_3 y R_{14}	-40,47
E_4	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow \text{L-CN} + \text{D-CN} \longrightarrow \text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN}$	CILES D-CN	R_{11} y R_{12}	0
E_5	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow 2\text{D-CN} \xrightarrow[-\text{D-CN}]{\text{L-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN}$	CIM D-CN	R_7 y R_{12}	0
E_6	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{D-CN} \xrightarrow{\text{L-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN}$	CIM D-CN	R_3 y R_{12}	0
E_7	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow \text{D-CN} + \text{L-CN} \xrightarrow[-\text{L-CN}]{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN}$	CIM D-CN	R_{11} y R_8	0
E_8	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow \text{D-CN} + \text{L-CN} \xrightarrow[-\text{L-CN}]{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN}$	CIM D-CN	R_{11} y R_4	0
E_9	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow 2\text{D-CN} \longrightarrow \text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN}$	CIA D-CN	R_7 y R_8	0
E_{10}	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{D-CN} \xrightarrow{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN}$	CIC D-CN	R_3 y R_8	0
E_{11}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow 2\text{D-CN} \xrightarrow{-\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN}$	CIC D-CN	R_7 y R_4	0
E_{12}	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{D-CN} \longrightarrow \text{INH} + \text{HCN}$	CID D-CN	R_3 y R_4	0
E_{13}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow \text{D-CN} + \text{L-CN} \xrightarrow[-\text{D-CN}]{2\text{H}_2\text{O}} \text{L-AA} + \text{NH}_3$	CPLES L-AA	R_9 y R_{13}	-40,47
E_{14}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow 2\text{L-CN} \xrightarrow{4\text{H}_2\text{O}} 2\text{L-AA} + \text{NH}_3$	CPA L-AA	R_5 y R_{13}	-40,47
E_{15}	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{L-CN} \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{L-AA} + \text{NH}_3$	CPD L-AA	R_1 y R_{13}	-40,47
E_{16}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow \text{D-CN} + \text{L-CN} \longrightarrow \text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN}$	CILES L-CN	R_9 y R_{10}	0
E_{17}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow 2\text{L-CN} \xrightarrow[-\text{L-CN}]{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN}$	CIM L-CN	R_5 y R_{10}	0
E_{18}	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{L-CN} \xrightarrow{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN}$	CIM L-CN	R_1 y R_{10}	0
E_{19}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow \text{L-CN} + \text{D-CN} \xrightarrow[-\text{D-CN}]{\text{L-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN}$	CIM L-CN	R_9 y R_6	0
E_{20}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{D-CN} \longrightarrow \text{L-CN} + \text{D-CN} \xrightarrow[-\text{D-CN}]{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN}$	CIM L-CN	R_9 y R_2	0
E_{21}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow 2\text{L-CN} \longrightarrow \text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN}$	CIA L-CN	R_5 y R_6	0
E_{22}	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{L-CN} \xrightarrow{\text{L-CN}} \text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN}$	CIC L-CN	R_1 y R_6	0
E_{23}	$\text{INH} + \text{HCN} + \text{L-CN} \longrightarrow 2\text{L-CN} \xrightarrow[-\text{L-CN}]{\text{D-CN}} \text{INH} + \text{HCN}$	CIC L-CN	R_5 y R_2	0
E_{24}	$\text{INH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{L-CN} \longrightarrow \text{INH} + \text{HCN}$	CID L-CN	R_1 y R_2	0

^aCorriente Extrema.

^bTCEyEP: Tipo de Corriente Extrema y Enantiómero Principal de la misma de acuerdo con la tabla 5-3.

^cEnergía libre de Gibbs molar de reacción $\Delta\overline{G}_r$ en kJ/mol a 298,15 K y 101,325 kPa.

Además, se comparó el cambio de energía de la reacción global de producción de Alanina ($\Delta\overline{G}_r = -36,40 \text{ kJ/mol}$), contra el valor de producción directa, autocatalizada y LES por las E_p para los enantiómeros de Alanina ($\Delta\overline{G}_r = -40,47 \text{ kJ/mol}$). Igual que en el modelo KNS, existe un 11 % más de favorabilidad termodinámica para la producción de un enantiómero de alanina por la ruta de las E_p , respecto de la producción de la mezcla racémica de alanina en un solo paso de reacción (5-25). Lo que confirma, que algunos procesos acoplados de la red estequiométrica del modelo KNS-LES mejoran la estabilidad termodinámica de los enantiómeros de alanina.

IV. Velocidades de reacción. Se continuó el estudio de la dinámica del modelo KNS-LES, y se determinó el vector de velocidades de reacción en función de los flujos siguiente:

$$\mathbf{v}(\mathbf{j})_{ss} = \begin{pmatrix} j_{15} + j_{18} + j_{22} + j_{24} \\ j_{20} + j_{23} + j_{24} \\ j_3 + j_6 + j_{10} + j_{12} \\ j_8 + j_{11} + j_{12} \\ j_{14} + j_{17} + j_{21} + j_{23} \\ j_{19} + j_{21} + j_{22} \\ j_2 + j_5 + j_9 + j_{11} \\ j_7 + j_9 + j_{10} \\ j_{13} + j_{16} + j_{19} + j_{20} \\ j_{16} + j_{17} + j_{18} \\ j_1 + j_4 + j_7 + j_8 \\ j_4 + j_5 + j_6 \\ j_{13} + j_{14} + j_{15} \\ j_1 + j_2 + j_3 \end{pmatrix} = \mathbf{E}\mathbf{j}$$

Aquí la velocidad de reacción de cada paso del modelo KNS-LES es una componente del vector \mathbf{v} . Las velocidades de reacción de los estados estacionarios en función de las k_j y j_p se presentan a continuación. El coeficiente de reacción correspondiente a cada reacción se presenta en términos de los parámetros convexos j_p y las inversas de la concentración h_i ($h_1 = 1/[L-CN]_{ss}$ y $h_2 = 1/[D-CN]_{ss}$).

$$\begin{aligned} (v_1)_{ss} = k_1 = j_{15} + j_{18} + j_{22} + j_{24} &\implies k_1 = (j_{15} + j_{18} + j_{22} + j_{24}) & (5-27) \\ (v_2)_{ss} = k_2[L-CN]_{ss} = j_{20} + j_{23} + j_{24} &\implies k_2 = h_1(j_{20} + j_{23} + j_{24}) \\ (v_3)_{ss} = k_3 = j_3 + j_6 + j_{10} + j_{12} &\implies k_3 = (j_3 + j_6 + j_{10} + j_{12}) \\ (v_4)_{ss} = k_4[D-CN]_{ss} = j_8 + j_{11} + j_{12} &\implies k_4 = h_2(j_8 + j_{11} + j_{12}) \\ (v_5)_{ss} = k_5[L-CN]_{ss} = j_{14} + j_{17} + j_{21} + j_{23} &\implies k_5 = h_1(j_{14} + j_{17} + j_{21} + j_{23}) \\ (v_6)_{ss} = k_6[L-CN]_{ss}^2 = j_{19} + j_{21} + j_{22} &\implies k_6 = h_1^2(j_{19} + j_{21} + j_{22}) \\ (v_7)_{ss} = k_7[D-CN]_{ss} = j_2 + j_5 + j_9 + j_{11} &\implies k_7 = h_2(j_2 + j_5 + j_9 + j_{11}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(v_8)_{ss} = k_8[D-CN]_{ss}^2 = j_7 + j_9 + j_{10} &\implies k_8 = h_2^2(j_7 + j_9 + j_{10}) \\
(v_9)_{ss} = k_9[D-CN]_{ss} = j_{13} + j_{16} + j_{19} + j_{20} &\implies k_9 = h_2(j_{13} + j_{16} + j_{19} + j_{20}) \\
(v_{10})_{ss} = k_{10}[D-CN]_{ss}[L-CN]_{ss} = j_{16} + j_{17} + j_{18} &\implies k_{10} = h_1 h_2(j_{16} + j_{17} + j_{18}) \\
(v_{11})_{ss} = k_{11}[L-CN]_{ss} = j_1 + j_4 + j_7 + j_8 &\implies k_{11} = h_1(j_1 + j_4 + j_7 + j_8) \\
(v_{12})_{ss} = k_{12}[D-CN]_{ss}[L-CN]_{ss} = j_4 + j_5 + j_6 &\implies k_{12} = h_1 h_2(j_4 + j_5 + j_6) \\
(v_{13})_{ss} = k_{13}[L-CN]_{ss} = j_{13} + j_{14} + j_{15} &\implies k_{13} = h_1(j_{13} + j_{14} + j_{15}) \\
(v_{14})_{ss} = k_{14}[D-CN]_{ss} = j_1 + j_2 + j_3 &\implies k_{14} = h_2(j_1 + j_2 + j_3)
\end{aligned}$$

V. Análisis de estabilidad. La estabilidad del sistema, en el caso general, se determinó a partir de la jacobiana (2-11) de la red estequiométrica del modelo KNS-LES, sin tener en cuenta las restricciones cinéticas, termodinámicas ni el estado racémico. También se calculó el polinomio característico de la jacobiana¹³ y a partir de éste se determinaron las condiciones de estabilidad. Los resultados fueron los siguientes:

$$Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$$

con valores,

$$\begin{aligned}
A &= -h_1(j_{13} + j_{15} + j_{16} + j_{18} + 2j_{19} + j_{20} + j_{21} + 2j_{22} + j_{24}); \quad B = h_2(j_{13} - j_{17} - j_{18} + j_{19} + j_{20}); \\
C &= h_1(j_1 - j_5 - j_6 + j_7 + j_8); \quad D = -h_2(j_1 + j_3 + j_4 + j_6 + 2j_7 + j_8 + j_9 + 2j_{10} + j_{12}).
\end{aligned}$$

El polinomio característico obtenido es de grado dos:

$$P(\lambda) = \lambda^2 + a_1(j, h)\lambda + a_2(j, h),$$

donde,

$$\begin{aligned}
a_1(\mathbf{j}, \mathbf{h}) &= h_1(j_{13} + j_{15} + j_{16} + j_{18} + 2j_{19} + j_{20} + j_{21} + 2j_{22} + j_{24}) + h_2(j_1 + j_3 + j_4 + \\
&\quad j_6 + 2j_7 + j_8 + j_9 + 2j_{10} + j_{12}) > 0 \quad \Leftrightarrow \quad tr(Jac) < 0 \tag{5-28}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_2(\mathbf{j}, \mathbf{h}) &= h_1 h_2(j_{13} + j_{15} + j_{16} + j_{18} + 2j_{19} + j_{20} + j_{21} + 2j_{22} + j_{24})(j_1 + j_3 + j_4 + j_6 + 2j_7 + j_8 + j_9 + 2j_{10} + j_{12}) - \\
&\quad h_1 h_2(j_{13} - j_{17} - j_{18} + j_{19} + j_{20})(j_1 - j_5 - j_6 + j_7 + j_8) = det(Jac). \tag{5-29}
\end{aligned}$$

La traza de la matriz Jacobiana ($tr(Jac)$) solo tomó valores negativos, ya que a_1 es positivo (j_p y h_i son siempre positivos) y por lo tanto la dinámica del modelo KNS-LES, correspondió a la región izquierda del diagrama de variación de la estabilidad lineal del anexo F. Esta

¹³La jacobiana $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ y el polinomio característico se hallaron utilizando un algoritmo compilado en Mathematica 10.3.1, licencia 161.116.110.32 de la Universidad de Barcelona.

región corresponde a: estados estacionarios estables del sistema (si $\det(Jac) > 0$) o puntos de silla (si $\det(Jac) < 0$).

En este caso, el $\det(Jac)$ puede tomar valores positivos o negativos y así el sistema puede ser inestable. Se reformuló el $\det(Jac)$ en términos de las constante de velocidad y las inversas de la concentración desde (5-27) y después de algunas operaciones algebraicas, se pudo escribir la condición de inestabilidad como:

$$\det(Jac) = (k_1 + k_6/h_1^2 + k_9/h_2)(k_3 + k_8/h_2^2 + k_{11}/h_1) - (k_9/h_2 - k_{10}/(h_1 h_2))(k_{11}/h_1 - k_{12}/(h_1 h_2)) < 0 \quad (5-30)$$

El resultado anterior reveló que existe condición de inestabilidad en el modelo KNS-LES, para estados racémicos y con exceso enantiomérico, lo que no corresponde con el resultado hallado por ortogonalidad de las corrientes extremas. Por lo tanto, el criterio de ortogonalidad se debe utilizar con precaución, porque posiblemente es una condición necesaria, pero no suficiente.

Continuando con el estudio de la dinámica del modelo KNS-LES, ahora se deben tener en cuenta las ligaduras de simetría siguientes:

$$\begin{aligned} k_1 = k_3 = k_d & \implies (j_{15} + j_{18} + j_{22} + j_{24}) = (j_3 + j_6 + j_{10} + j_{12}) & (5-31) \\ k_2 = k_4 = k_{-d} & \implies h_1(j_{20} + j_{23} + j_{24}) = h_2(j_8 + j_{11} + j_{12}) \\ k_5 = k_7 = k_a & \implies h_1(j_{14} + j_{17} + j_{21} + j_{23}) = h_2(j_2 + j_5 + j_9 + j_{11}) \\ k_6 = k_8 = k_{-a} & \implies h_1^2(j_{19} + j_{21} + j_{22}) = h_2^2(j_7 + j_9 + j_{10}) \\ k_9 = k_{11} = k_l & \implies h_2(j_{13} + j_{16} + j_{19} + j_{20}) = h_1(j_1 + j_4 + j_7 + j_8) \\ k_{10} = k_{12} = k_{-l} & \implies h_1 h_2(j_{16} + j_{17} + j_{18}) = h_1 h_2(j_4 + j_5 + j_6) \\ k_{13} = k_{14} = k_f & \implies h_1(j_{13} + j_{14} + j_{15}) = h_2(j_1 + j_2 + j_3) \end{aligned}$$

Igual que para el modelo KNS, la simetría significa degeneración cinética y termodinámica para la producción de los dos enantiómeros. Por lo tanto, las corrientes extremas E_8 , E_{11} y E_{12} de $D-CN$ y sus flujos j_8 , j_{11} y j_{12} , son equivalentes o tienen el mismo valor que aquellos de $L-CN$: E_{20} , E_{23} , E_{24} , j_{20} , j_{23} y j_{24} , de acuerdo con 5-26.

En consecuencia, $(j_{20} + j_{23} + j_{24}) = (j_8 + j_{11} + j_{12})$ y para que se cumpla la condición de simetría $k_2 = k_4$, entonces $h_1 = h_2$ (mezcla racémica). Lo mismo se obtiene por la comparación de las equivalencias $k_5 = k_7$, $k_6 = k_8$, $k_9 = k_{11}$ y $k_{13} = k_{14}$ en función de sus flujos j_p . De esta manera se establece que $h_1 = h_2 = h$. Esta observación evita la sobreestimación de los resultados por SNA del modelo KNS-LES. Ahora se procede a realizar los respectivos

reemplazos de las ligaduras de simetría en el $\det(Jac)$ de la ecuación (5-30). El $\det(Jac)$ simplificado y con las ligaduras de simetría cinética quirral se presenta en 5-32.

$$a = (k_1 + k_6/h^2 + k_9/h)^2 - (k_9/h - k_{10}/h^2)^2 < 0. \quad (5-32)$$

Por lo tanto, continuó la condición de inestabilidad en el modelo KNS-LES bajo ligaduras de simetría, pero, para estados racémicos. Ahora se introdujo la ligadura del principio del balance detallado siguiente [10]:

$$\frac{k_d}{k_{-d}} = \frac{k_a}{k_{-a}} = \frac{k_l}{k_{-l}} \quad \implies \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{k_5}{k_6} = \frac{k_7}{k_8} = \frac{k_9}{k_{10}} = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad (5-33)$$

desde donde se obtuvo que,

$$k_1 = k_3 = k_5 = k_7 = k_9 = k_{11} \quad \text{y} \quad k_2 = k_4 = k_6 = k_8 = k_{10} = k_{12}. \quad (5-34)$$

Por lo tanto, se reemplazó $k_1 = k_9$ y $k_6 = k_{10}$ en (5-32) y se realizaron las operaciones algebraicas correspondientes. Se obtuvo que:

$$\det(Jac) = k_1 \left(k_1 + \frac{2}{h} \left(k_1 + \frac{k_2}{h} \left(1 + \frac{2}{h} \right) \right) \right), \quad (5-35)$$

lo que indicó que $\det(Jac) > 0$ (ya que $h, k_j > 0$) y en consecuencia se ha levantado la condición de inestabilidad para el modelo KNS-LES con la ligadura del principio del balance detallado.

A pesar de que la red química inicial KNS-LES presentó estados estacionarios inestables, las ligaduras de simetría cinética quirral y del principio del balance detallado, impusieron condiciones de estabilidad en el sistema químico (modelo KNS-LES) para estados racémicos.

Resumiendo el trabajo con los dos modelos analizados, la simetría de producción de enantiómeros $D-CN$ y $L-CN$ y de Alanina en los modelos KNS y KNS-LES se hace evidente por:

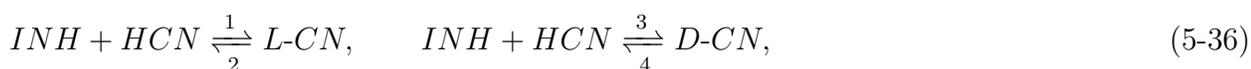
1. La simetría de las corrientes extremas representadas en los diagramas AB.
2. La energía libre de Gibbs molar de reacción $\Delta\overline{G}_r$ degenerada para los enantiómeros $D-CN$ y $L-CN$.
3. La igualdad de los valores de los coeficientes de velocidad k_j , generados por la simetría cinética y el principio del balance detallado aplicados a estos sistemas químicos.

5.4.4. Dinámica del Modelo KNS para aminonitrilos con inhibición cruzada

De los modelos anteriores, ni el modelo KNS ni el modelo KNS-LES presentaron estados estacionarios racémicos o quirales inestables. Aclarando que, si bien el modelo KNS-LES fue susceptible de presentar inestabilidades, las mismas desaparecieron cuando tal modelo se sometió a las ligaduras de simetría cinética quiral y al principio del balance detallado.

Entonces, se modificó el modelo KNS de tal manera que su paso final irreversible no produjera los enantiómeros de alanina, sino que reaccionaran los dos α -aminopropionitrilos enantioméricos y formaran un dímero aquiral. Este paso final de formación del dímero se denominó inhibición cruzada de los enantiómeros D -CN y L -CN. En estas condiciones este modelo es equivalente al modelo original de Kondepudi y Nelson.

Las consideraciones iniciales que se tuvieron en cuenta para este nuevo modelo denominado KNSIC, fueron las mismas que se tuvieron en cuenta para el modelo KNS (numeral 5.4.1), salvo que ahora en la etapa final no se produjeron los dos enantiómeros de alanina sino un dímero aquiral¹⁴ D, L -ADCN. El mecanismo de reacción o red estequiométrica del modelo KNSIC y su reacción global son los siguientes:



y la reacción global es,



I. Matrices estequiométrica y cinética. Para el estudio de los estados estacionarios del modelo KNSIC, se hallaron las matrices estequiométrica ν :

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

¹⁴Se conoce que los α -aminonitrilos son muy inestables en disoluciones acuosas, pues producen los correspondientes aminoácidos por hidrólisis, o se descomponen hasta sus precursores (aldehídos, amoníaco y cianuro de hidrógeno), dependiendo de las condiciones de reacción. Estos no polimerizan fácilmente hasta péptidos en disolución acuosa. En contraste, en estado anhidro o con pequeñas cantidades de agua, se encontró que ocurre la polimerización de α -aminonitrilos incluso a 80 °C [89], que es el caso de las condiciones de la atmósfera prebiótica y de los experimentos que simulan dichas condiciones [87].

En donde las filas de la matriz ν corresponden a los factores estequiométricos de los enantiómeros *L-CN* (superior) y *D-CN* (inferior) y las columnas a las reacciones del modelo KNSIC (de izquierda a derecha R_1 a R_9); y cinética:

$$\kappa = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

Las molecularidades κ_{ij} de los enantiómeros *L-CN* y *D-CN* se encuentran en las filas superior e inferior respectivamente y las reacciones correspondientes en las columnas de la matriz κ , enumeradas de izquierda a derecha ($R_1 - R_9$).

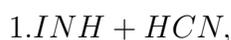
II. Matriz de corrientes extremas. Se halló La matriz de corrientes extremas \mathbf{E} a partir de ν ($\nu\mathbf{E} = \mathbf{0}$), con el uso de COPASI 4.16 (build 104). Se verificó la condición $\nu\mathbf{E} = \mathbf{0}$ y la matriz \mathbf{E} obtenida fue:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Cada corriente extrema representa un vector de la matriz \mathbf{E} . En total se tuvo 12 corrientes extremas que son combinaciones de las reacciones de la red estequiométrica KNSIC. Las corrientes de intercambio directas y autocatalíticas son E_1 , E_4 , E_5 y E_{10} . Las corrientes de intercambio compuestas¹⁵ son E_2 , E_3 , E_6 y E_7 . Las demás son corrientes estequiométricas.

III. Implicaciones de las E_p . Se determinó a partir de las corrientes extremas E_p del modelo KNSIC, sus diagramas AB, ortogonalidad entre corrientes extremas *L* y *D* y energía de reacción asociada a estas corrientes.

Los diagramas AB de algunas corrientes extremas del modelo KNSIC, se encuentran en las figuras 5-8 y 5-9. Las convenciones para las mezclas de reactivos fueron las siguientes:



¹⁵La corriente de intercambio compuesta presenta un paso elemental autocatalítico y otro directo.

3. $INH + HCN + D-CN$,

4. $D-CN + L-CN$.

El diagrama **E** de la figura 5-8, contiene todas las corrientes extremas del modelo KNSIC. En la misma figura el diagrama E_8 representa la corriente extrema autocatalítica que produce el dímero aquiral $D, L-ADCN$ a partir de las mezclas 2 y 3. El proceso químico es el siguiente, paso I: La mezcla de autocatálisis 3 ($INH + HCN + D-CN$) duplica la cantidad de $D-CN$ y paralelamente, la mezcla de autocatálisis 2 ($INH + HCN + L-CN$) duplica la cantidad de $L-CN$. Paso II: la cantidad producida de $D-CN$ y $L-CN$ forman la mezcla 4. Paso III: la mezcla 4 produce el dímero aquiral $D, L-ADCN$.

La corriente extrema E_9 que también se presenta en la figura 5-8 se interpreta de la misma manera que la anterior, salvo que ahora existe una producción directa de $D-CN$ (sin autocatálisis) y paralelamente por autocatálisis de $L-CN$, los dos enantiómeros forman la mezcla 4 y reaccionan para dar el dímero aquiral $D, L-ADCN$.

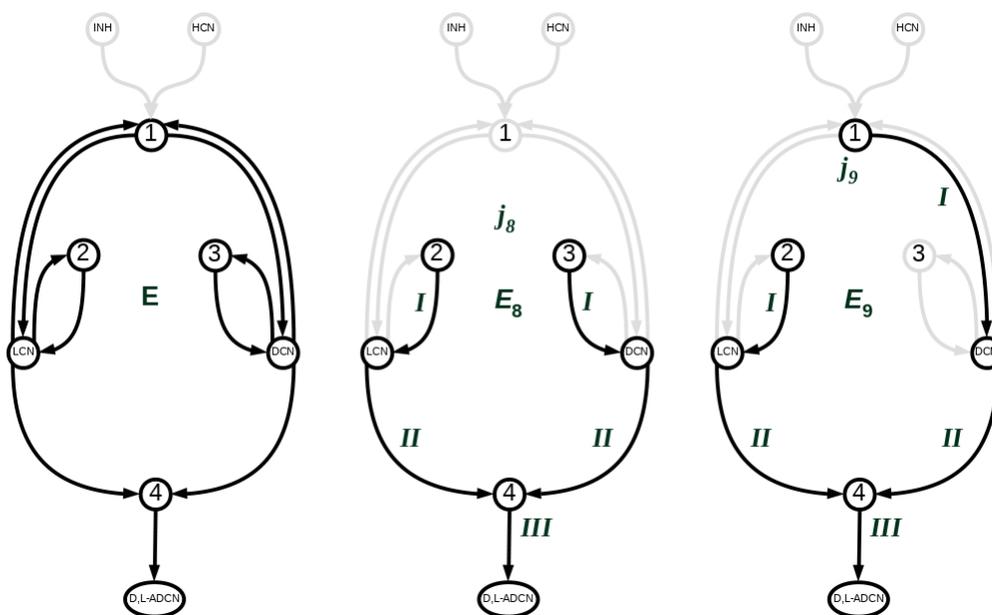


Figura 5-8.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNSIC. **E** (todas). E_8 (corriente autocatalítica de producción de dímero aquiral - CPADA) y E_9 (corriente de producción compuesta de dímero aquiral - CPCDA).

En la figura 5-9 se pueden ver los diagramas AB de las corrientes extremas E_2 , E_{11} y E_{12} . El diagrama AB de E_2 corresponde a una corriente de intercambio compuesta por una producción directa de $D-CN$ y su descomposición autocatalizada. Esta corriente E_2 de la red estequiométrica KNSIC es equivalente a la corriente E_4 del modelo KNS de la figura 5-3. En la figura 5-9, el diagrama AB de la corriente extrema E_{11} es una corriente de producción

compuesta de dímero $D, L\text{-ADCN}$, donde su versión simétrica es la corriente extrema E_9 de la figura 5-8. E_{12} es la corriente de producción directa del dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$, que no tiene versión simétrica.

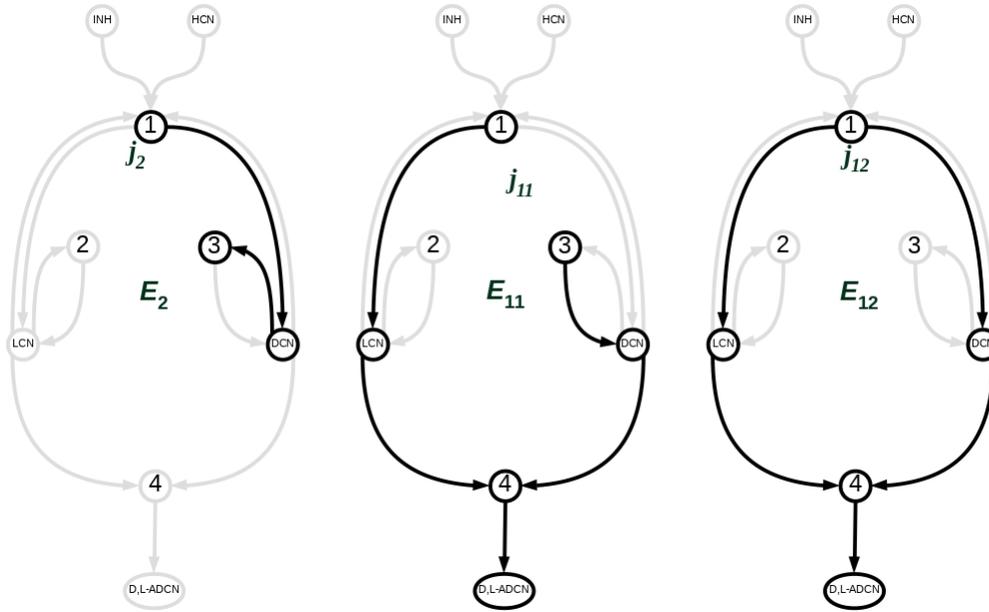


Figura 5-9.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNSIC. E_2 (CIC), E_{11} (corriente de producción compuesta de dímero aquiral - CPCDA) y E_{12} (corriente de producción directa de dímero aquiral - CPDDA).

Entonces, a partir del análisis anterior sobre la simetría de las corrientes extremas del modelo KNSIC, se establecieron las siguientes equivalencias entre flujos j_p :

$$j_1 = j_5, j_2 = j_6, j_3 = j_7, j_4 = j_{10}, j_9 = j_{11} \quad (5-41)$$

Ahora se procedió a revisar el posible rompimiento de simetría quiral en el modelo KNSIC desde la ortogonalidad de los vectores generadores (corrientes estequiométricas E_p) de la matriz \mathbf{E} . Tal como se hizo con los modelos anteriores, se determinó la ortogonalidad entre vectores generadores para el modelo KNSIC. Como se buscó si los conjuntos de vectores generadores D ($E_1 - E_4$), L ($E_5 - E_7$ y E_{10}) y aquirales LD ($E_8 - E_9$ y $E_{11} - E_{12}$) eran ortogonales entre sí, entonces se comparó la ortogonalidad entre conjuntos de vectores generadores. En la tabla 5-6 están los resultados de ortogonalidad entre vectores generadores.

Desde los valores de la tabla 5-6, en principio se deduce que el conjunto de vectores generadores D (E_1 a E_4) son todos ortogonales al conjunto de vectores generadores L (E_5 a E_7 y E_{10}). Ahora se observa de la misma tabla que el conjunto de vectores generadores aquirales LD (E_8 - E_9 y E_{11} - E_{12}), no es completamente perpendicular a ninguno de los otros dos conjuntos (L y D) y por lo tanto actúa como conexión entre los conjuntos L y D .

Tabla 5-6.: Relaciones de ortogonalidad entre conjuntos de vectores generadores D (E_1 a E_4), L (E_5 a E_7 y E_{10}) y aquirales LD (E_8 - E_9 y E_{11} - E_{12}) para el modelo KNSIC ($\perp = 90^\circ$, $\varphi = 70^\circ 32'$, $\phi = 65^\circ 54'$, $\theta = 60^\circ$ y $\vartheta = 48^\circ 11'$).

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}
E_1	-	θ	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	\perp
E_2	θ	-	\perp	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ
E_3	θ	\perp	-	θ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	\perp
E_4	\perp	θ	θ	-	\perp	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ
E_5	\perp	\perp	\perp	\perp	-	θ	θ	ϕ	ϕ	\perp	\perp	\perp
E_6	\perp	\perp	\perp	\perp	θ	-	\perp	\perp	\perp	θ	ϕ	ϕ
E_7	\perp	\perp	\perp	\perp	θ	\perp	-	ϕ	ϕ	θ	\perp	\perp
E_8	ϕ	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	ϕ	-	ϑ	\perp	ϑ	φ
E_9	\perp	ϕ	\perp	ϕ	ϕ	\perp	ϕ	ϑ	-	\perp	φ	ϑ
E_{10}	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	θ	θ	\perp	\perp	-	ϕ	ϕ
E_{11}	ϕ	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϑ	φ	ϕ	-	ϑ
E_{12}	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	φ	ϑ	ϕ	ϑ	-

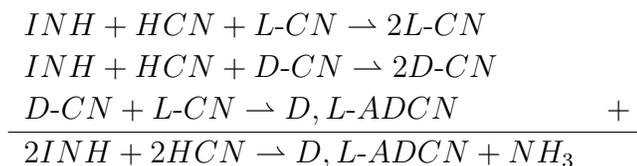
Los vectores generadores del conjunto LD pertenecen simultáneamente a los dos conjuntos generadores L y D . Esto significa que cada conjunto (L y D) forma un cono polihédrico convexo conectado al otro conjunto (L o D) por las aristas de los vectores generadores del conjunto LD . Lo que significó que en primera instancia es posible el rompimiento espontáneo de simetría quiral para la red estequiométrica del modelo KNSIC [42].

Respecto a la energía asociada a cada E_p , se determinó su valor con los datos de la tabla 5-7, en la que se incluye la energía para la formación del dímero aquiral D , L -ADCN.

Tabla 5-7.: Valores de energía libre de Gibbs molar de formación (\overline{G}_f) para precursores de Alanina en la atmósfera prebiótica a 298,15 K y 101,325 kPa

Sustancia	Fórmula	Abreviatura	\overline{G}_f (kJ/mol)
Amoniaco	NH_3	NH_3	-782,35
Cianuro de hidrógeno	HCN	HCN	-1060,74
Agua	H_2O	H_2O	-632,72
Imina	CH_3CHNH	INH	-2534,57
Aminonitrilo	$H_2NCH(CH_3)CN$	D-CN (L-CN)	-3617,58
α, α' -aminodipropionitrilo	$HN(CH(CH_3)CN)_2$	D, L -ADCN	-6451,87

Por ejemplo, los cálculos para la corriente extrema E_8 fueron:



entonces, $\Delta\bar{G}_r = (\Sigma\bar{G}_f)_{productos} - (\Sigma\bar{G}_f)_{reactivos} = -43,60 \text{ kJ/mol}$.

Este resultado confirma la favorabilidad termodinámica para la formación del dímero aquiral $D, L-ADCN$ a partir de los procesos autocatalíticos de la corriente estequiométrica E_8 . En la tabla 5-8 se encuentran todas las E_p del modelo KNSIC y su cambio energético asociado.

Tabla 5-8.: Tabla de corrientes extremas del modelo KNSIC

CE ^a	Mecanismo	TCEyEP ^b	Reacciones	$\Delta\bar{G}_r$ ^c
E_1	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN \rightarrow INH + HCN + D-CN$	CIA $D-CN$	R_7 y R_8	0
E_2	$INH + HCN \rightarrow D-CN \xrightarrow{D-CN} INH + HCN + D-CN$	CIC $D-CN$	R_3 y R_8	0
E_3	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN \xrightarrow{D-CN} INH + HCN$	CIC $D-CN$	R_7 y R_4	0
E_4	$INH + HCN \rightarrow D-CN \rightarrow INH + HCN$	CID $D-CN$	R_3 y R_4	0
E_5	$INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN \rightarrow INH + HCN + L-CN$	CIA $L-CN$	R_5 y R_6	0
E_6	$INH + HCN \rightarrow L-CN \xrightarrow{L-CN} INH + HCN + L-CN$	CIC $L-CN$	R_1 y R_6	0
E_7	$INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN \xrightarrow{L-CN} INH + HCN$	CIC $L-CN$	R_5 y R_2	0
E_8	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN$ $\xrightarrow{-D-CN, -L-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN$	CPADA $D-CN, L-CN$	R_5, R_7 y R_9	-43,60
E_9	$INH + HCN \rightarrow D-CN$ $\xrightarrow{-L-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN$	CPCDA $D-CN, L-CN$	R_3, R_5 y R_9	-43,60
E_{10}	$INH + HCN \rightarrow L-CN \rightarrow INH + HCN$	CID $L-CN$	R_1 y R_2	0
E_{11}	$INH + HCN \rightarrow L-CN$ $\xrightarrow{-D-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN$	CPCDA $D-CN, L-CN$	R_1, R_7 y R_9	-43,60
E_{12}	$INH + HCN \rightarrow D-CN$ $\rightarrow D, L-ADCN$ $INH + HCN \rightarrow L-CN$	CPDDA $D-CN, L-CN$	R_1, R_3 y R_9	-43,60

^aCorriente Extrema en cuestión.

^bTCEyEP: Tipo de Corriente Extrema y Enantiómero Principal: convenciones de la tabla 5-3. La producción de $D, L-ADCN$ involucra corrientes de los dos enantiómeros ($L-CN$ y $D-CN$), entonces se dan corrientes de producción: autocatalítica de dímero aquiral (CPADA), compuesta de dímero aquiral (CPCDA) y directa de dímero aquiral (CPDDA).

^cEnergía libre de Gibbs molar de reacción $\Delta\bar{G}_r$ en kJ/mol a 298,15 K y 101,325 kPa.

En la tabla 5-8, también se incluye para cada E_p su ruta o mecanismo de reacción, tipo de corriente extrema, reacciones involucradas y cambio energético. Los valores energéticos para las reacciones de producción directa (E_{12}), autocatalizada (E_8) y compuestas (E_9 y E_{11}) de $D, L\text{-ADCN}$ son idénticos (tabla 5-8), lo que significa que estas corrientes estequiométricas son degeneradas termodinámicamente. Las corrientes de intercambio de este modelo, tal como se esperaba, presentaron cambio energético neto de cero kJ/mol ($\Delta\bar{G}_r = 0$).

El cambio energético global del proceso en la red KNSIC se calculó a partir de la reacción (5-39) y dio un valor de $0,94 \text{ kJ/mol}$, lo que indica que el proceso es ligeramente desfavorable. En consecuencia, la comparación del cambio energético en la reacción global ($\Delta\bar{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$) contra el cambio energético ($\Delta\bar{G}_r = -43,60 \text{ kJ/mol}$) de una de las reacciones acopladas en las corrientes estequiométricas (E_8, E_9, E_{11} y E_{12}), indicó que el acomplamiento es muy importante para la producción del dímero $D, L\text{-ADCN}$, del que se tiene evidencia experimental de producción [89].

IV. Velocidades de reacción. Se continuó con el estudio de la dinámica del modelo KNSIC y se halló su vector de velocidades de reacción en función de los flujos:

$$\mathbf{v}(\mathbf{j})_{ss} = \begin{pmatrix} (j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12}) \\ (j_7 + j_{10}) \\ (j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}) \\ (j_3 + j_4) \\ (j_5 + j_7 + j_8 + j_9) \\ (j_5 + j_6) \\ (j_1 + j_3 + j_8 + j_{11}) \\ (j_1 + j_2) \\ (j_8 + j_9 + j_{11} + j_{12}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \\ j_4 \\ j_5 \\ j_6 \\ j_7 \\ j_8 \\ j_9 \\ j_{10} \\ j_{11} \\ j_{12} \end{pmatrix}$$

Aquí la velocidad de reacción de cada reacción del modelo KNSIC es una componente del vector \mathbf{v} . Las velocidades de reacción en función de las k_j y j_p se presentan a continuación. La constante de velocidad correspondiente a cada reacción se presenta en términos de los parámetros convexos j_p y las inversas de concentración h_i ($h_1 = 1/[L\text{-CN}]_{ss}$ y $h_2 = 1/[D\text{-CN}]_{ss}$).

$$\begin{aligned}
(v_1)_{ss} = k_1 = (j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12}) &\implies k_1 = (j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12}) & (5-42) \\
(v_2)_{ss} = k_2[L-CN]_{ss} = (j_7 + j_{10}) &\implies k_2 = h_1(j_7 + j_{10}) \\
(v_3)_{ss} = k_3 = (j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}) &\implies k_3 = (j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}) \\
(v_4)_{ss} = k_4[D-CN]_{ss} = (j_3 + j_4) &\implies k_4 = h_2(j_3 + j_4) \\
(v_5)_{ss} = k_5[L-CN]_{ss} = (j_5 + j_7 + j_8 + j_9) &\implies k_5 = h_1(j_5 + j_7 + j_8 + j_9) \\
(v_6)_{ss} = k_6[L-CN]_{ss}^2 = (j_5 + j_6) &\implies k_6 = h_1^2(j_5 + j_6) \\
(v_7)_{ss} = k_7[D-CN]_{ss} = (j_1 + j_3 + j_8 + j_{11}) &\implies k_7 = h_2(j_1 + j_3 + j_8 + j_{11}) \\
(v_8)_{ss} = k_8[D-CN]_{ss}^2 = (j_1 + j_2) &\implies k_8 = h_2^2(j_1 + j_2) \\
(v_9)_{ss} = k_9[L-CN]_{ss}[D-CN]_{ss} = (j_8 + j_9 + j_{11} + j_{12}) &\implies k_9 = h_1h_2(j_8 + j_9 + j_{11} + j_{12})
\end{aligned}$$

V. Análisis de estabilidad. La estabilidad del sistema KNSIC, en el caso general, se determinó a partir de la jacobiana (2-11), sin tener en cuenta las ligaduras cinéticas, termodinámicas ni el estado racémico. También se calculó el polinomio característico de la jacobiana¹⁶. A partir de la traza ($tr(Jac)$), el determinante ($det(Jac)$) y el discriminante $\Delta_{p(\lambda)}$ del polinomio característico, se determinaron las condiciones de estabilidad de la red. Los resultados fueron los siguientes:

$$Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = \begin{pmatrix} -h_1(j_5 + 2j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12}) & -h_2(j_8 + j_9 + j_{11} + j_{12}) \\ -h_1(j_8 + j_9 + j_{11} + j_{12}) & -h_2(j_1 + 2j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}) \end{pmatrix}$$

El polinomio característico obtenido es de grado dos:

$$P(\lambda) = \lambda^2 + a_1(j, h)\lambda + a_2(j, h),$$

donde,

$$a_1(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = h_1(j_5 + 2j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12}) + h_2(j_1 + 2j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}) > 0 \quad (tr(Jac) < 0) \quad (5-43)$$

$$a_2(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = h_1h_2((j_5 + 2j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12})(j_1 + 2j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}) - (j_8 + j_9 + j_{11} + j_{12})^2) \quad (5-44)$$

La traza solo tomó valores negativos ($tr(Jac) < 0$), ya que el coeficiente a_1 del polinomio característico solo tomó valores positivos (j_p y h_i son siempre positivos). Por lo tanto, las condiciones de estabilidad del modelo KNSIC se encontraron en la región izquierda del diagrama de variación de estabilidad lineal del anexo F. En consecuencia, el sistema químico KNSIC puede presentar estados estacionarios estables o inestables (puntos de silla).

El $det(Jac)$ puede tomar valores positivos o negativos ($det(Jac) = a_2$). Se reformuló el

¹⁶La jacobiana $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ y el polinomio característico se hallaron utilizando un algoritmo compilado en Mathematica 10.3.1, licencia 161.116.110.32 de la Universidad de Barcelona.

$\det(Jac)$ en términos de los coeficientes de velocidad y las inversas de la concentración en (5-42) y después de las correspondientes operaciones algebraicas, la condición de inestabilidad fue:

$$\det(Jac) = h_1 h_2 [(k_8/h_2^2 + k_3)(k_6/h_1^2 + k_1) - (k_9/h_1 h_2)^2] < 0, \quad (5-45)$$

ó

$$\det(Jac) = (k_8/h_2^2 + k_3)(k_6/h_1^2 + k_1) - (k_9/h_1 h_2)^2 < 0. \quad (5-46)$$

A partir del resultado anterior, se encontró una condición de inestabilidad en el modelo KNSIC, para estados racémicos y con exceso enantiomérico. Pero, se debe incluir la ligadura de simetría quiral siguiente:

$$\begin{aligned} k_1 = k_3 = k_d &\implies (j_6 + j_{10} + j_{11} + j_{12}) = (j_2 + j_4 + j_9 + j_{12}), & (5-47) \\ k_2 = k_4 = k_{-d} &\implies h_1(j_7 + j_{10}) = h_2(j_3 + j_4), \\ k_5 = k_7 = k_a &\implies h_1(j_5 + j_7 + j_8 + j_9) = h_2(j_1 + j_3 + j_8 + j_{11}), \\ k_6 = k_8 = k_{-a} &\implies h_1^2(j_5 + j_6) = h_2^2(j_1 + j_2). \end{aligned}$$

Como se establecieron simetrías quirales entre flujos j_p , tal como se presentó en (5-26), entonces, $(j_7 + j_{10}) = (j_3 + j_4)$. Asegurar que se cumpliera la condición (de simetría) $k_2 = k_4$, requirió que $h_1 = h_2$ (mezcla racémica).

Lo mismo se obtuvo por la comparación de las equivalencias $k_5 = k_7$ y $k_6 = k_8$ en función de sus flujos j_p . De esta manera se estableció que $h_1 = h_2 = h$ (mezcla racémica). Esta ligadura evitó la sobreestimación de los resultados por SNA del modelo KNSIC. Ahora se procedió a realizar los respectivos reemplazos de las ligaduras por simetría quiral en el determinante de la Jacobiana de la ecuación (5-46) y el resultado se presenta a continuación:

$$\det(Jac) = (k_1 + k_6/h^2)^2 - (k_9/h^2)^2 < 0. \quad (5-48)$$

Esta desigualdad sugiere que pueden existir condiciones de inestabilidad en el modelo KNSIC. Ahora se introdujo la ligadura del principio del balance detallado para reacciones reversibles [10]:

$$\frac{k_d}{k_{-d}} = \frac{k_a}{k_{-a}} \implies \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{k_5}{k_6} = \frac{k_7}{k_8}, \quad (5-49)$$

desde donde se obtuvo que,

$$k_1 = k_3 = k_5 = k_7 \quad \text{y} \quad k_2 = k_4 = k_6 = k_8, \quad (5-50)$$

y por lo tanto, no hubo reemplazos adicionales. La condición de inestabilidad en (5-48) persistió y se dio cuando:

$$\left(k_1 + \frac{k_6}{h^2}\right)^2 < \left(\frac{k_9}{h^2}\right)^2, \quad (5-51)$$

entonces,

$$\left|k_1 + \frac{k_6}{h^2}\right| < \left|\frac{k_9}{h^2}\right|, \quad (5-52)$$

y ya que tanto la parte izquierda como la derecha de (5-52) son positivas ($k_j, h_i > 0$) se obtuvo la condición de inestabilidad final,

$$k_1 + \frac{k_6}{h^2} < \frac{k_9}{h^2} \quad \text{o} \quad k_9 > k_6 + k_1 h^2. \quad (5-53)$$

Además el resultado de (5-53) expresó que para que se presentara inestabilidad, debía ser más rápida ($>$) la producción del dímero aquiral (k_9) que las tasas de descomposición autocatalítica (k_6) más la de producción de enantiómeros de aminonitrilo ($k_1 h^2$).

Cuando se despejó la inversa de la concentración en el estado estacionario h , en (5-53), se obtuvo que la condición de inestabilidad tiene dimensión de concentración y se dio en:

$$\frac{1}{h} > \sqrt{\frac{k_1}{k_9 - k_6}} \quad \text{donde,} \quad \frac{1}{h} = [L-CN]_{ss} = [D-CN]_{ss}. \quad (5-54)$$

Lo que tiene sentido químico siempre que $k_9 > k_6$, es decir, la reacción de formación del dímero debe ser más favorecida cinéticamente que las reacciones autocatalíticas opuestas de producción de enantiómeros.

Como el tipo de inestabilidad en el modelo KNSIC fue de punto de silla, entonces, bajo concentración racémica estacionaria cualquier perturbación de dicho estado, producirá el rompimiento espontáneo de la simetría quiral.

El resultado anterior reveló que solo cuando la mezcla racémica supere ciertos valores umbrales (mayores al criterio de estabilidad), puede producirse el rompimiento espontáneo de la simetría quiral.

Por lo tanto, para que se dé rompimiento espontáneo de la simetría quiral en el modelo KNSIC se requiere:

- Primero, producir la mezcla racémica a partir de la imina y el cianuro de hidrógeno (mezcla 1).

- Segundo, alcanzar cierto valor de concentración mayor al umbral de estabilidad (5-54). En este momento están dadas las condiciones para producirse el rompimiento espontáneo de la simetría quiral.
- Tercero, que actúe sobre la mezcla una fluctuación estocástica que desencadene todo el proceso de RESQ.

VI. Simulaciones. Se procedió a realizar las simulaciones de las condiciones de inestabilidad de la red estequiométrica KNSIC que se acaban de encontrar. En las simulaciones se usaron como punto de partida los datos cinéticos y termodinámicos de las descargas eléctricas¹⁷. Estos datos corresponden a los valores de la fuente energética usada para impulsar las reacciones.

Además, como se estableció el mecanismo de reacción del modelo KNSIC con las especies para Alanina, entonces, para las simulaciones se usaron las concentraciones de los α -aminopropionitrilos *L* y *D*, encontradas a partir de la producción de Alanina en la atmósfera prebiótica.

La producción estimada de Alanina en la atmósfera prebiótica producto de las descargas eléctricas fue de $1,12 \times 10^8$ mol/año, de acuerdo con la tabla 5-9. Su valor¹⁸ por unidad de volumen y segundo fue de $6,95 \times 10^{-22}$ mol/Ls. Esta es la velocidad de producción de Alanina en la atmósfera prebiótica debido a las descargas eléctricas de chispa. Como se obtuvo una mezcla racémica, entonces, la cantidad producida de cada enantiómero de alanina (*L* o *D*) es de $3,48 \times 10^{-22}$ mol/Ls.

La cantidad total producida de Alanina anualmente se calculó en $7,56 \times 10^9$ mol, debido al efecto de las diferentes fuentes de energía sobre las sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica de la tierra.

La concentración de α -aminopropionitrilos en la atmósfera prebiótica, se halló a partir de la Alanina producida por descargas eléctricas de chispa ($1,12 \times 10^8$ mol/año), dado que la Alanina se produjo a partir de los α -aminopropionitrilos. De todas maneras la concentración de los α -aminopropionitrilos pudo ser mayor, pero, mínimo fue la misma concentración de Alanina.

El tiempo disponible para la formación de sustancias orgánicas y evolución química prebióti-

¹⁷fueron seleccionados los valores cinéticos y termodinámicos de producción de Alanina por descargas eléctricas de chispa, porque la síntesis de Strecker fue sugerida para la producción de aminoácidos con esta fuente energética [81] y precisamente la síntesis de Strecker fue un punto de partida para esta disertación.

¹⁸Este valor se halló teniendo en cuenta que el volumen de la atmósfera era de $5,11 \times 10^{21}$ L, valor calculado a partir del radio medio de la tierra (6371 km) y el espesor de la atmósfera efectiva para la producción de sustancias orgánicas (10 km).

ca en la atmósfera primitiva se estimó en 200 millones de años. Por lo tanto, se requirió un tiempo prudente de acumulación de sustancias orgánicas en la atmósfera, en término medio de 100 millones de años. En consecuencia, la cantidad de α -aminopropionitrilos (o Alanina) acumulados en la atmósfera durante este periodo de tiempo fue de $2,19 \times 10^{-6}$ mol/L. Es decir, $1,10 \times 10^{-6}$ mol/L de L- α -aminopropionitrilo o D- α -aminopropionitrilo.

Tabla 5-9.: Producción de Alanina¹ desde diferentes fenómenos naturales y fuentes energéticas en condiciones prebióticas.

Fenómeno natural	Fuente energética				
	Corriente y campo eléctrico	Ondas de Choque	Radiación UV	Partículas de alta energía	Calor (Q)
Descargas eléctricas	$1,1 \times 10^8$ mol/año	$6,94 \times 10^9$ mol/año	-	-	-
Radiación solar	-	-	$2,6 \times 10^7$ mol/año	-	-
Radiación cósmica	-	-	-	$3,0 \times 10^7$ mol/año	-
Bóolidos de impacto	-	$2,8 \times 10^8$ mol/año	-	-	-
Fuente geotérmica	$1,8 \times 10^6$ mol/año	$1,2 \times 10^8$ mol/año	-	-	$8,8 \times 10^2$ mol/año
Radiación nuclear	-	-	-	$7,4 \times 10^7$ mol/año	-
Total fuente	$1,12 \times 10^8$ mol/año	$7,34 \times 10^9$ mol/año	$2,6 \times 10^6$ mol/año	$1,04 \times 10^8$ mol/año	$8,8 \times 10^2$ mol/año

¹ o mezcla de α -aminopropionitrilos *L* y *D*.

A partir del valor de concentración de enantiómeros de α -aminopropionitrilos (concentración que se considera máxima y en el estado estacionario), se halló la constante k_9 que cumpliera la condición de inestabilidad (5-54). El valor de la k_9 se calculó de la siguiente manera:

$$[L-CN]_{ss} > \sqrt{\frac{k_1}{k_9 - k_6}} \implies 1,10 \times 10^{-6} > \sqrt{\frac{k_1}{k_9 - k_6}}, \quad (5-55)$$

y ya que k_6 debe ser menor que k_9 entonces se asumió que $k_6 \ll k_9$ y por lo tanto,

$$1,10 \times 10^{-6} > \sqrt{\frac{k_1}{k_9}} \implies k_9 > 8,26 \times 10^{11} k_1. \quad (5-56)$$

En consecuencia, k_9 debe ser por lo menos $8,26 \times 10^{11}$ veces más grande que k_1 para que se cumpla la condición de inestabilidad (5-54).

Ahora, se halló el valor de las constantes de velocidad experimentales del proceso (k_j), teniendo en cuenta las ligaduras por simetría quiral (5-47) y del principio del balance detallado (5-50). Para esto, se plantearon las leyes de velocidad de la red KNSIC a partir de (5-36), (5-37), (5-38) y (5-42). Las leyes de velocidad se presentan en las ecuaciones (5-57) y (5-58).

$$\frac{d[L-CN]}{dt} = v_1 - v_2 + v_5 - v_6 - v_9 = k_1 + (k_5 - k_2)[L-CN] - k_6[L-CN]^2 - k_9[L-CN][D-CN], \quad (5-57)$$

$$\frac{d[D-CN]}{dt} = v_3 - v_4 + v_7 - v_8 - v_9 = k_3 + (k_7 - k_4)[D-CN] - k_8[D-CN]^2 - k_9[L-CN][D-CN]. \quad (5-58)$$

Entonces, se reemplazó en (5-57) la velocidad de producción¹⁹ de $L-CN$ de $3,48 \times 10^{-22}$ mol/Ls, las ligaduras de (5-50) y el valor de la concentración de $L-CN$ de $1,10 \times 10^{-6}$ mol/L. La concentración de $L-CN$ debe ser igual a la de $D-CN$ ²⁰ y la constante de velocidad k_9 se tomó de (5-56). El resultado de los reemplazos se muestra en (5-59).

$$3,48 \times 10^{-22} = k_1 + 1,10 \times 10^{-6}(k_1 - k_2) - (1,10 \times 10^{-6})^2(k_2 + 8,26 \times 10^{11}k_1). \quad (5-59)$$

El valor de k_2 se obtuvo a partir de la constante de equilibrio K_{eq} ²¹ para la primera reacción reversible de (5-36). El valor energético para la reacción directa²² de (5-36) fue de $\Delta\bar{G}_r = -22270$ J/mol (a 298,15 K) y el resultado de la constante de equilibrio con este valor se presenta a continuación.

$$K_{eq1,2} = e^{-\Delta\bar{G}_r/RT} = 7,975 \times 10^3, \quad (5-60)$$

entonces, se despejó el valor de k_2 en,

$$K_{eq1,2} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{K_{eq1,2}} = \frac{k_1}{7,975 \times 10^3}. \quad (5-61)$$

Se continuó con (5-59), se reemplazó k_2 y el valor de k_1 fue:

$$3,48 \times 10^{-22} = k_1 \left[1 - 1,10 \times 10^{-6} \left(\frac{1}{7,975 \times 10^3} - 1 \right) \right] - k_1 \left[(1,10 \times 10^{-6})^2 \left(\frac{1}{7,975 \times 10^3} + 8,26 \times 10^{11} \right) \right],$$

¹⁹Igual que la velocidad de producción del enantiómero L de la alanina.

²⁰Por lo menos mientras se acumuló suficiente materia orgánica en la atmósfera.

²¹ $\Delta\bar{G}_r = -RT \ln K_{eq}$.

²²Ya que la reacción directa es mucho mayor que la opuesta, entonces solo se tuvo en cuenta el cambio energético para ese paso de reacción.

$$k_1 = 6,43 \times 10^{-19} \text{ Ms}^{-1}, \quad (5-62)$$

el valor de k_2 ,

$$k_2 = \frac{6,43 \times 10^{-19}}{7,975 \times 10^3} = 8,06 \times 10^{-23} \text{ s}^{-1}, \quad (5-63)$$

y

$$k_9 = 5,31 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, \quad (5-64)$$

lo que justificó la aproximación $k_6 \ll k_9$.

Los valores obtenidos son de escalas muy pequeñas, del orden de 10^{-19} , 10^{-23} y 10^{-7} , para k_1 , k_2 y k_9 , respectivamente. Entonces, se buscó hacer adimensional el sistema, por lo cual se hizo el siguiente cambio de variables:

$$\alpha = \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} [L-CN] \implies d\alpha = \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} d[L-CN], \quad (5-65)$$

$$\beta = \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} [D-CN] \implies d\beta = \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} d[D-CN], \quad (5-66)$$

se hicieron los reemplazos correspondientes en (5-57) y (5-58), teniendo en cuenta las ligaduras de simetría quiral de (5-47) y se obtuvieron las expresiones,

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1(k_9 - k_6))^{1/2} + (k_5 - k_2)\alpha - k_6 \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} \alpha^2 - k_9 \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} \alpha\beta, \quad (5-67)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1(k_9 - k_6))^{1/2} + (k_5 - k_2)\beta - k_6 \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} \beta^2 - k_9 \left(\frac{k_9 - k_6}{k_1} \right)^{1/2} \alpha\beta. \quad (5-68)$$

El tiempo adimensional τ se definió de la siguiente manera:

$$\tau = (k_1(k_9 - k_6))^{1/2}t \implies d\tau = (k_1(k_9 - k_6))^{1/2}dt. \quad (5-69)$$

Se reemplazó τ en las ecuaciones (5-67) y (5-68), se simplificaron y el resultado fue,

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1 + \left(\frac{k_5 - k_2}{(k_1(k_9 - k_6))^{1/2}} \right) \alpha - \left(\frac{k_6}{k_9 - k_6} \right) \alpha^2 - \left(\frac{k_9}{k_9 - k_6} \right) \alpha\beta, \quad (5-70)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = 1 + \left(\frac{k_5 - k_2}{(k_1(k_9 - k_6))^{1/2}} \right) \beta - \left(\frac{k_6}{k_9 - k_6} \right) \beta^2 - \left(\frac{k_9}{k_9 - k_6} \right) \alpha\beta. \quad (5-71)$$

Entonces, se definieron las nuevas constantes κ_1 , κ_2 y κ_3 como sigue:

$$\kappa_1 = \frac{k_5 - k_2}{(k_1(k_9 - k_6))^{1/2}}, \quad (5-72)$$

$$\kappa_2 = \frac{k_6}{k_9 - k_6}, \quad (5-73)$$

$$\kappa_3 = \frac{k_9}{k_9 - k_6}, \quad (5-74)$$

se reemplazaron en (5-70) y (5-71) y las nuevas leyes de velocidad quedaron,

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1 + \kappa_1\alpha - \kappa_2\alpha^2 - \kappa_3\alpha\beta, \quad (5-75)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = 1 + \kappa_1\beta - \kappa_2\beta^2 - \kappa_3\alpha\beta. \quad (5-76)$$

Ahora se simuló el comportamiento dinámico del sistema, se escribió el código en Fortran 95 y se graficó con Gnuplot versión 5.2.2. Los valores de las κ_j se obtuvieron de las k_j de (5-62), (5-63) y (5-64), teniendo en cuenta las ligaduras de simetría quiral (5-47), reemplazadas en (5-72), (5-73) y (5-74). Los valores obtenidos de las κ_j fueron:

$$\kappa_1 = 1,0351 \times 10^{-6}, \quad (5-77)$$

$$\kappa_2 = 1,343 \times 10^{-16}, \quad (5-78)$$

$$\kappa_3 = 1. \quad (5-79)$$

En la gráfica de la figura **5-10** se presenta el resultado de la simulación del sistema KNSIC bajo condiciones racémicas. Para la simulación se tuvo en cuenta la concentración inicial de las especies *L-CN* y *D-CN* de $1,10 \times 10^{-6}$ mol/L y que se reemplazaron en (5-65) y (5-66), para obtener los valores iniciales de α y β . El valor de α_0 y β_0 fue de 1,00.

Como el sistema KNSIC presentó puntos de silla en sus estados estacionarios inestables ($\text{tra}(\text{Jac}) < 0$ y $\text{det}(\text{Jac}) < 0$), por lo tanto, en concentración racémica el sistema se encuentra exactamente en un punto de silla. Mientras el sistema químico no sea perturbado y cambiada su concentración racémica, éste permanecerá en dicho estado estacionario (condición metaestable). Por eso no se observa cambio alguno en la concentración de las especies α y β en la figura **5-10**, en el tiempo.

Entonces, se calculó el valor de la fluctuación estocástica²³ para el enantiómero *L-CN*. El valor se calculó de acuerdo con Mislow [90], de la siguiente manera:

$$ee_{flu} = KN, \quad \text{donde,} \quad K = \frac{0,6743}{\sqrt{N}}, \quad (5-80)$$

y N es el número total de partículas quirales producidas. La fluctuación estocástica se calculó por unidad de volumen y para la mezcla racémica de α -aminopropionitrilos producidos y concentrados en la atmósfera prebiótica, durante 100 millones de años. El número de moléculas

²³ ee_{flu} es el valor de exceso enantiomérico por fluctuación estocástica del sistema químico.

fue de $1,319 \times 10^{18}$, calculadas a partir de una concentración de $2,19 \times 10^{-6}$ M de mezcla racémica y un volumen de 1 litro.

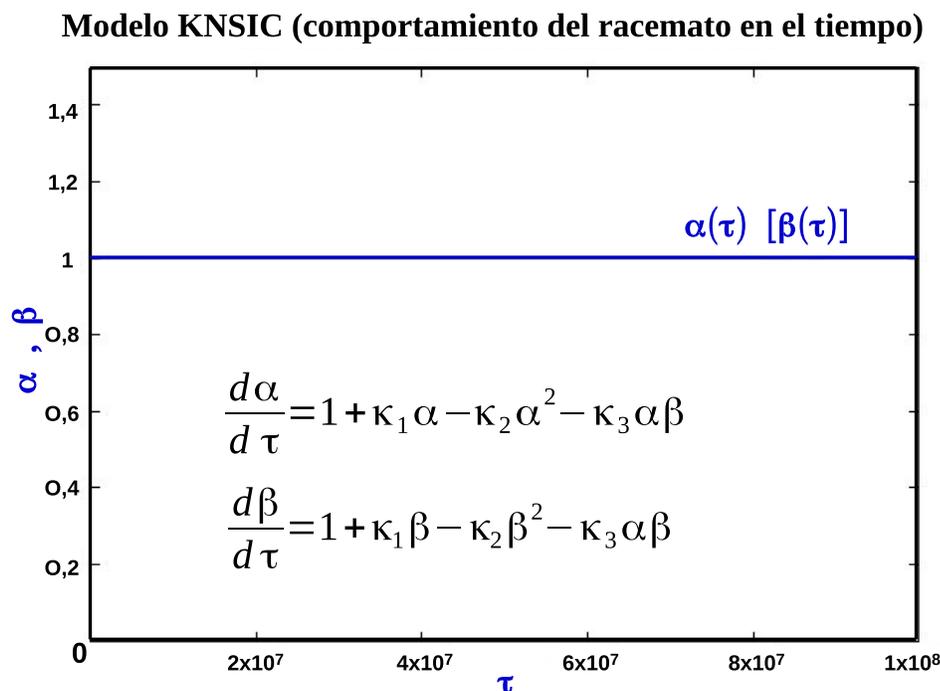


Figura 5-10.: Dinámica del modelo KNSIC bajo composición racémica. $\alpha(\tau)$ y $\beta(\tau)$ son las variables adimensionales del modelo.

El resultado para la fluctuación estocástica fue de $ee_{flu} = 7,744 \times 10^8$ moléculas, que equivalen a una concentración de $1,286 \times 10^{-15}$ M, para un volumen de 1 litro. Fue necesario convertir la fluctuación estocástica para el enantiómero *L-CN* a su forma adimensional α . Para esto se utilizó (5-65) y el resultado fue $1,169 \times 10^{-9}$. Se simuló la dinámica del modelo KNSIC con α_0 y β_0 de 1,00 y la fluctuación estocástica sumada al enantiómero α_0 . El resultado de la simulación del modelo KNSIC se presenta en la figura 5-11 .

A partir del resultado de rompimiento espontáneo de la simetría quiral (RESQ) para el modelo KNSIC que se presenta en la figura 5-11, se dedujo que la mezcla llegó hasta condición homoquiral o enantiopureza del 100 % para α . Además, el tiempo requerido para llegar a ese estado final fue de aproximadamente de $2 \times 10^7 \tau$. De acuerdo con (5-69) este valor de τ equivale a $3,42 \times 10^{19}$ segundos. En años, este tiempo representa $1,08 \times 10^{12}$ años o 1,08 billones de años. El tiempo calculado para la formación de la tierra es de $4,6 \times 10^9$ años o 4,600 millones de años. Por lo tanto, el tiempo calculado para generar el exceso enantiomérico de $1,08 \times 10^{12}$ años, excede en tres órdenes de magnitud al tiempo de formación de la tierra de $4,6 \times 10^9$ años e incluso el periodo para que ocurriera el proceso de RESQ y evolución química de la protovida de 1×10^8 de años o menos.

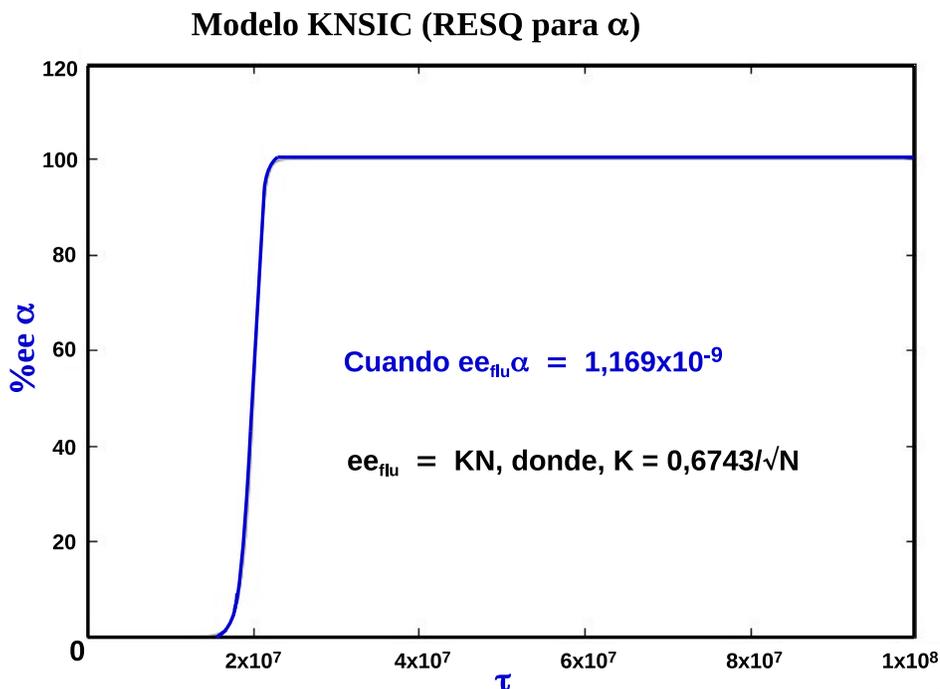


Figura 5-11.: Dinámica del modelo KNSIC. Variación del exceso enantiomérico de α con el tiempo. En el sistema hubo un exceso enantiomérico de partida de α de $1,169 \times 10^{-9}$ debido a la fluctuación estocástica de producción de enantiómeros α y β .

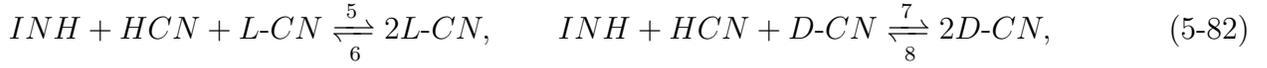
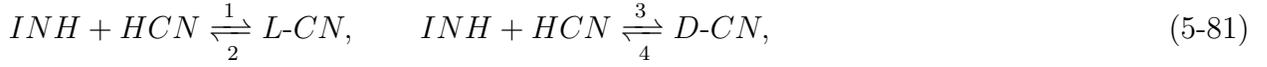
Ya que las constantes de velocidad son aparentes será necesario corregirlas debido a la concentración constante de las especies *INH* y *HCN* y revisar de nuevo la producción de enantiómeros *L-CN* y *D-CN*.

5.4.5. Dinámica del modelo KNSIC para aminonitrilos con enantioselectividad limitada

Ya que el modelo Kondepudi - Strecker con Inhibición Cruzada (KNSIC) presentó rompimiento de simetría bajo ciertas condiciones de estado estacionario racémico, entonces, se planteó una posible variación en este sistema químico, se introdujo la enantioselectividad limitada (LES) y se observó su dinámica. Para este modelo denominado KNSIC - LES, las consideraciones son las mismas que se tuvieron en cuenta para el modelo KNSIC (numeral 5.4.4), pero de nuevo se introducen las reacciones de enantioselectividad limitada siguientes:



El mecanismo de reacción o red estequiométrica a partir de la formación de la imina y la reacción global del modelo KNSIC - LES son:



y la reacción global es,



A continuación se presentan los resultados para este modelo, siguiendo el esquema usado para los modelos anteriores.

I. Matrices estequiométrica y cinética. Las matrices estequiométrica ν y cinética κ del modelo KNSIC - LES para el estudio de sus estados estacionarios, fueron:

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\kappa = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

II. Matriz de corrientes extremas. La matriz de corrientes extremas \mathbf{E} fue:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En total se tienen 27 corrientes extremas que son combinaciones de las reacciones de la red estequiométrica KNSIC - LES. Las corrientes de intercambio directas y autocatalíticas son E_6 , E_9 , E_{18} y E_{24} . Las corrientes de intercambio compuestas²⁴ son E_7 , E_8 , E_{19} y E_{20} . Las corrientes de intercambio mixtas²⁵ son E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , E_{11} , E_{12} , E_{13} y E_{14} . Las corrientes de

²⁴La corriente de intercambio compuesta presenta un paso elemental autocatalítico y otro directo.

²⁵La corriente de intercambio mixta presenta un paso elemental LES y otro autocatalítico o directo.

intercambio LES son E_1 y E_{10} . Las corrientes estequiométricas son E_{15} , E_{16} , E_{17} , E_{21} , E_{22} , E_{23} , E_{25} , E_{26} y E_{27} .

III. Implicaciones de las E_p . Los diagramas AB o de flujos, la ortogonalidad y sus energías de reacción relacionadas, se encuentran en las figuras 5-12 y 5-13 y en las tablas 5-10, 5-11 y 5-12. El diagrama E_{15} representa la corriente extrema que produce el dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$ a partir de las mezclas 2 y 3. El proceso químico presenta dos pasos. Paso I: La mezcla 3 ($INH + HCN + D\text{-CN}$) produce por heterocatálisis $L\text{-CN}$ y se forma la mezcla 4 ($L\text{-CN} + D\text{-CN}$) y paralelamente, la mezcla 2 ($INH + HCN + L\text{-CN}$) produce por heterocatálisis $D\text{-CN}$ y también se forma la mezcla 4. Paso II: la cantidad producida por heterocatálisis de $L\text{-CN}$ y $D\text{-CN}$ reacciona y forma el dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$.

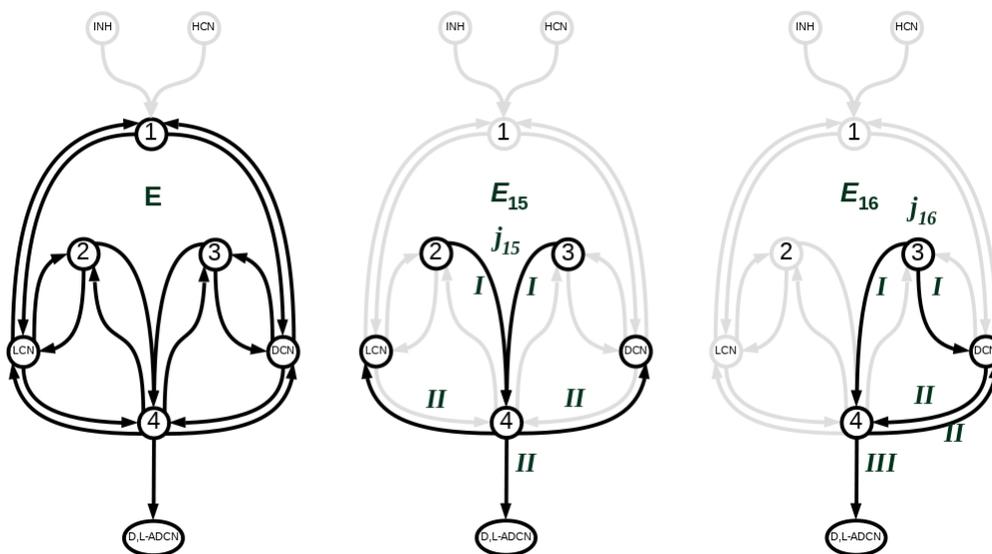


Figura 5-12.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNSIC - LES. **E** (todas las corrientes). E_{15} (corriente de producción LES de dímero aquiral - CPLESDA) y E_{16} (corriente de producción mixta de dímero aquiral - CPMDA).

La corriente extrema E_{16} que también se presenta en la figura 5-12 se interpretó de la misma manera que la anterior, salvo que ahora existió una producción autocatalizada de $D\text{-CN}$ y paralelamente se produjo $L\text{-CN}$ por heterocatálisis y se formó la mezcla 4 ($L\text{-CN} + D\text{-CN}$). De la mezcla 4 solo reaccionó el $L\text{-CN}$ formado por heterocatálisis y el $D\text{-CN}$ por autocatálisis. En consecuencia, se encontró una corriente de $D\text{-CN}$ desde la mezcla 4 hacia su depósito ($D\text{-CN}$). Finalmente, los dos enantiómeros producidos y que alcanzaron la mezcla 4 reaccionaron para dar el dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$.

Por lo tanto, esta red estequiométrica (KNSIC - LES) presentó la particularidad de que se forma la mezcla 4 a partir de la síntesis heterocatalítica de $D\text{-CN}$ (o $L\text{-CN}$), pero, solo

reacciona el enantiómero producido. Lo mismo ocurre con las corrientes E_{17} , E_{21} y E_{25} . En la figura 5-13 se presentan los diagramas AB de las corrientes extremas E_{17} , E_{22} y E_{23} .

El diagrama AB de la corriente extrema E_{17} corresponde a una corriente de producción mixta del dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$ por producción directa de $D\text{-CN}$ y producción heterocatalizada de $L\text{-CN}$. En la misma figura el diagrama AB de la corriente extrema E_{22} presenta el camino seguido para la producción autocatalizada de $L\text{-CN}$ y $D\text{-CN}$ y finalmente la síntesis del dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$.

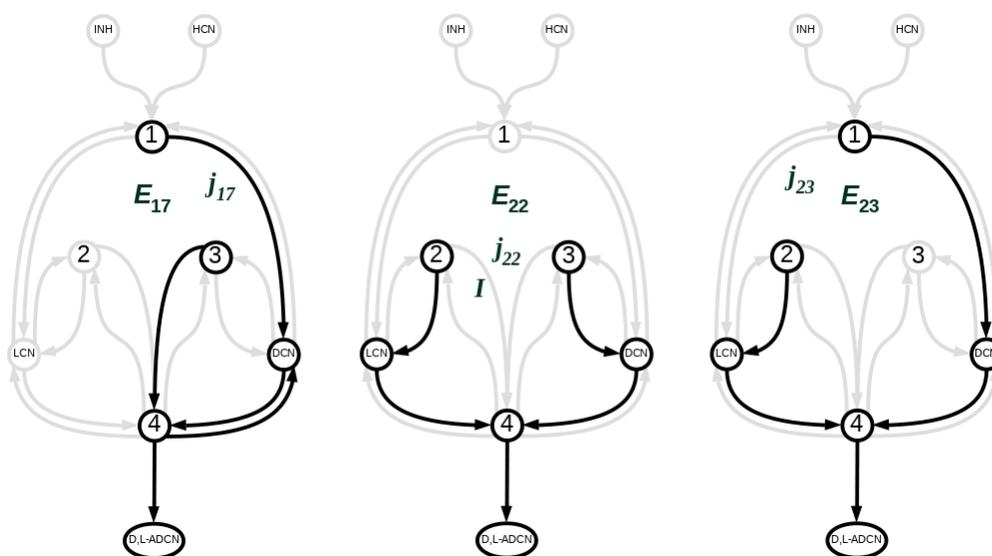


Figura 5-13.: Diagramas AB de corrientes extremas para el modelo KNSIC - LES. E_{17} (corriente de producción mixta de dímero aquiral - CPMDA), E_{22} (corriente de producción autocatalítica de dímero aquiral - CPADA) y E_{23} (corriente de producción compuesta de dímero aquiral - CPCDA).

La corriente E_{23} de esa misma figura presenta la producción del dímero aquiral a partir de la síntesis directa de $D\text{-CN}$ y una autocatalizada de $L\text{-CN}$. Esta corriente extrema E_{23} corresponde a la E_9 de la red estequiométrica KNSIC. Las demás corrientes extremas de la red estequiométrica KNSIC - LES se explican de la misma manera que antes en los diagramas AB. Los resultados de simetría entre las corrientes D , L y DL arrojaron que existe simetría cinética por pares de flujos tal como se presenta a continuación:

$$\begin{aligned}
 j_1 &= j_{10}, \quad j_2 = j_{11}, \quad j_3 = j_{12}, \quad j_4 = j_{13}, \quad j_5 = j_{14}, \quad j_6 = j_{18}, \quad j_7 = j_{19}, \\
 j_8 &= j_{20}, \quad j_9 = j_{24}, \quad j_{16} = j_{21}, \quad j_{17} = j_{25}, \quad j_{23} = j_{26}.
 \end{aligned}
 \tag{5-86}$$

Ahora se procedió a revisar el rompimiento de simetría quiral en el modelo KNSIC - LES

desde la ortogonalidad de los vectores generadores (corrientes estequiométricas E_p) de la matriz \mathbf{E} . Entonces, se determinó la ortogonalidad entre vectores generadores para el modelo KNSIC - LES. Se determinó si los conjuntos de vectores generadores D ($E_1 - E_9$), L ($E_{10} - E_{14}$, $E_{18} - E_{20}$ y E_{24}) y LD ($E_{15} - E_{17}$, $E_{21} - E_{23}$ y $E_{25} - E_{27}$) eran ortogonales entre sí. En la tabla 5-10 se presentan los resultados de ortogonalidad entre vectores generadores.

Tabla 5-10.: Relaciones de ortogonalidad entre conjuntos de vectores generadores D ($E_1 - E_9$), L ($E_{10} - E_{14}$, $E_{18} - E_{20}$ y E_{24}) y LD ($E_{15} - E_{17}$, $E_{21} - E_{23}$ y $E_{25} - E_{27}$) para el modelo KNSIC - LES ($\theta = 60^\circ$, $\phi = 65^\circ 54'$ y $\perp = 90^\circ$).

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}
E_1	-	θ	θ	θ	θ	\perp								
E_2	θ	-	θ	\perp	\perp	θ	\perp	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_3	θ	θ	-	\perp	\perp	\perp	θ	\perp	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_4	θ	\perp	\perp	-	θ	θ	θ	\perp						
E_5	θ	\perp	\perp	θ	-	\perp	\perp	θ	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_6	\perp	θ	\perp	θ	\perp	-	θ	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_7	\perp	\perp	θ	θ	\perp	θ	-	\perp	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_8	\perp	θ	\perp	\perp	θ	θ	\perp	-	θ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_9	\perp	\perp	θ	\perp	θ	\perp	θ	θ	-	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp
E_{10}	\perp	-	θ	θ	θ	θ								
E_{11}	\perp	θ	-	θ	\perp	\perp								
E_{12}	\perp	θ	θ	-	\perp	\perp								
E_{13}	\perp	θ	\perp	\perp	-	θ								
E_{14}	\perp	θ	\perp	\perp	θ	-								
E_{15}	ϕ	\perp	\perp	ϕ	ϕ	\perp	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	ϕ
E_{16}	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	ϕ
E_{17}	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϕ	ϕ	\perp	\perp	ϕ	ϕ
E_{18}	\perp	θ	\perp	θ	\perp									
E_{19}	\perp	θ	θ	\perp										
E_{20}	\perp	θ	\perp	\perp	θ									
E_{21}	ϕ	\perp	\perp	ϕ	ϕ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp
E_{22}	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp
E_{23}	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp
E_{24}	\perp	θ	\perp	θ										
E_{25}	ϕ	\perp	\perp	ϕ	ϕ	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp
E_{26}	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp
E_{27}	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp	\perp	ϕ	\perp	ϕ	\perp	\perp	ϕ	\perp	\perp

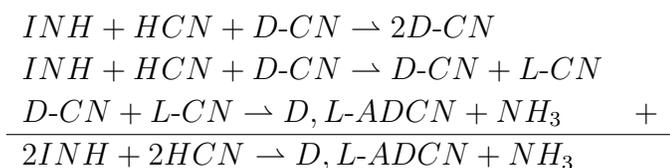
Desde los valores de la tabla 5-10, en principio se dedujo que el conjunto de vectores gene-

radores D ($E_1 - E_9$) son todos ortogonales al conjunto de vectores generadores L ($E_{10} - E_{14}$, $E_{18} - E_{20}$ y E_{24}). Entonces, se observó de la misma tabla que el conjunto de vectores generadores LD ($E_{15} - E_{17}$, $E_{21} - E_{23}$ $E_{25} - E_{27}$), no eran perpendiculares a ninguno de los otros dos conjuntos (L y D) y por lo tanto, los conjuntos L y D no forman conos polihédricos convexos independientes, sino que están conectados por el conjunto de vectores generadores LD .

Algunos de los vectores generadores del conjunto LD pertenecen simultáneamente a los dos conjuntos generadores L y D . Entonces, la no ortogonalidad entre los conjuntos generadores L y D significa que cada conjunto forma un cono polihédrico convexo conectado al otro conjunto, por aristas de los vectores generadores del conjunto LD . Lo que significa en primera instancia que de nuevo es posible el rompimiento de simetría quiral para la red estequiométrica del modelo KNSIC - LES.

Para el modelo KNSIC - LES también interesó la energía libre de Gibbs molar de reacción de las E_p . Se utilizó el mismo criterio de estudio a partir de los valores de energía libre de Gibbs molar para precursores de Alanina en la atmósfera prebiótica, calculados para el equilibrio y que se encuentran en la tabla 5-7.

La energía libre de Gibbs ($\Delta\overline{G}_r$) para las corrientes extremas del modelo KNSIC - LES se calcularon igual que antes. Por ejemplo, para la corriente extrema (E_{16}) se calculó a partir de las reacciones involucradas como sigue:



Entonces,

$$\Delta\overline{G}_r = (\Sigma\overline{G}_f)_{\text{productos}} - (\Sigma\overline{G}_f)_{\text{reactivos}} = -43,60 \text{ kJ/mol}$$

Este valor de energía libre de Gibbs de reacción para la E_{16} de producción del dímero $D, L-ADCN$, significó favorabilidad para el proceso. En las tablas 5-11 y 5-12 se encuentran los valores de $\Delta\overline{G}_r$ para la corrientes extremas del modelo KNSIC-LES.

El valor de $\Delta\overline{G}_r$ para la producción del dímero $D, L-ADCN$ en todas las corrientes estequiométricas fue de $-43,60 \text{ kJ/mol}$. Éstas son simétricas termodinámicamente.

Tabla 5-11.: Tabla de E_p del modelo KNSIC - LES.

CE ^a	Mecanismo	TCEyEP ^b	Reacciones	$\Delta\bar{G}_r^c$
E_1	$INH + HCN + L-CN \rightarrow D-CN + L-CN \rightarrow INH + HCN + L-CN$	CILES $D-CN$	R_{11} y R_{12}	0
E_2	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN \xrightarrow[-D-CN]{L-CN} INH + HCN + L-CN$	CIM $D-CN$	R_7 y R_{12}	0
E_3	$INH + HCN \rightarrow D-CN \xrightarrow{L-CN} INH + HCN + L-CN$	CIM $D-CN$	R_3 y R_{13}	0
E_4	$INH + HCN + L-CN \rightarrow D-CN + L-CN \xrightarrow[-L-CN]{D-CN} INH + HCN + D-CN$	CIM $D-CN$	R_{11} y R_8	0
E_5	$INH + HCN + L-CN \rightarrow D-CN + L-CN \xrightarrow{-L-CN}{-D-CN} INH + HCN$	CIM $D-CN$	R_{11} y R_4	0
E_6	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN \rightarrow INH + HCN + D-CN$	CIA $D-CN$	R_7 y R_8	0
E_7	$INH + HCN \rightarrow D-CN \xrightarrow{D-CN} INH + HCN + D-CN$	CIC $D-CN$	R_3 y R_8	0
E_8	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN \xrightarrow{-D-CN} INH + HCN$	CIC $D-CN$	R_7 y R_4	0
E_9	$INH + HCN \rightarrow D-CN \rightarrow INH + HCN$	CID $D-CN$	R_3 y R_4	0
E_{10}	$INH + HCN + D-CN \rightarrow D-CN + L-CN \rightarrow INH + HCN + D-CN$	CILES $L-CN$	R_9 y R_{10}	0
E_{11}	$INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN \xrightarrow[-L-CN]{D-CN} INH + HCN + D-CN$	CIM $L-CN$	R_5 y R_{10}	0
E_{12}	$INH + HCN \rightarrow L-CN \xrightarrow{D-CN} INH + HCN + D-CN$	CIM $L-CN$	R_1 y R_{10}	0
E_{13}	$INH + HCN + D-CN \rightarrow D-CN + L-CN \xrightarrow[-D-CN]{L-CN} INH + HCN + L-CN$	CIM $L-CN$	R_9 y R_6	0
E_{14}	$INH + HCN + D-CN \rightarrow D-CN + L-CN \xrightarrow{-D-CN}{-L-CN} INH + HCN$	CIM $L-CN$	R_9 y R_2	0
E_{15}	$INH + HCN + D-CN \rightarrow L-CN + D-CN$ $\xrightarrow[-L-CN]{-D-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + L-CN \rightarrow D-CN + L-CN$	CPLESDA	R_9, R_{11} y R_{13}	-43,60
E_{16}	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN$ $\xrightarrow{-2D-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + D-CN \rightarrow D-CN + L-CN$	CPMDA	R_7, R_9 y R_{13}	-43,60
E_{17}	$INH + HCN \rightarrow D-CN$ $\xrightarrow{-D-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + D-CN \rightarrow D-CN + L-CN$	CPMDA	R_3, R_9 y R_{13}	-43,60

^aCorriente Extrema en cuestión.

^bTCEyEP: Tipo de Corriente Extrema y el Enantiómero Principal de la misma: para las convenciones ver la tabla 5-3. La producción del dímero aquiral $D, L-ADCN$ involucra corrientes extremas de los dos enantiómeros ($L-CN$ y $D-CN$) y por lo tanto se dan corrientes de producción autocatalítica de dímero aquiral (CPADA), de producción compuesta de dímero aquiral (CPCDA), de producción mixta (CPMDA), de producción por enantioselectividad limitada LES (CPLESDA) y de producción directa de dímero aquiral (CPDDA).

^cEnergía libre de Gibbs molar de reacción $\Delta\bar{G}_r$ en kJ/mol a 298,15 K y 101,325 kPa.

Por último, la energía de reacción $\Delta\bar{G}_r$ para la reacción global (5-85) del modelo KNSIC-LES fue de 0,94 kJ/mol, lo que indicó que no es un proceso favorable termodinámicamente. Pero, como se sabe que las corrientes estequiométricas presentan valores de $-43,60 kJ/mol$, entonces, los procesos acoplados de las subredes químicas en las E_p , son los que permiten que se favorezca la formación del dímero, termodinámicamente hablando.

Tabla 5-12.: Tabla de E_p del modelo KNSIC - LES (continuación).

CE ^a	Mecanismo	TCEyEP ^b	Reacciones	$\Delta\bar{G}_r$ ^c
E_{18}	$INH + HCN + D-CN \rightarrow 2L-CN \rightarrow INH + HCN + L-CN$	CIA $L-CN$	R_5 y R_6	0
E_{19}	$INH + HCN \rightarrow L-CN \xrightarrow{L-CN} INH + HCN + L-CN$	CIC $L-CN$	R_1 y R_6	0
E_{20}	$INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN \xrightarrow{-L-CN} INH + HCN$	CIC $L-CN$	R_5 y R_2	0
E_{21}	$INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN$ $\xrightarrow{-2L-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + L-CN \rightarrow L-CN + D-CN$	CPMDA	R_5, R_{11} y R_{13}	-43, 60
E_{22}	$INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN$ $\xrightarrow[-L-CN]{-D-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN$	CPADA	R_5, R_7 y R_{13}	-43, 60
E_{23}	$INH + HCN \rightarrow D-CN$ $\xrightarrow{-L-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + L-CN \rightarrow 2L-CN$	CPCDA	R_3, R_5 y R_{13}	-43, 60
E_{24}	$INH + HCN \rightarrow L-CN \rightarrow INH + HCN$	CID $L-CN$	R_1 y R_2	0
E_{25}	$INH + HCN \rightarrow L-CN$ $\xrightarrow{-L-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + L-CN \rightarrow L-CN + D-CN$	CPMDA	R_1, R_{11} y R_{13}	-43, 60
E_{26}	$INH + HCN \rightarrow L-CN$ $\xrightarrow{-D-CN} D, L-ADCN$ $INH + HCN + D-CN \rightarrow 2D-CN$	CPCDA	R_1, R_7 y R_{13}	-43, 60
E_{27}	$INH + HCN \rightarrow L-CN$ $\rightarrow D, L-ADCN$ $INH + HCN \rightarrow D-CN$	CPDDA	R_1, R_3 y R_{13}	-43, 60

^aCorriente Extrema en cuestión.

^bTCEyEP: Tipo de Corriente Extrema y el enantiómero principal de la misma: para las convenciones ver las tablas **5-3** y **5-11**.

^cEnergía libre de Gibbs molar de reacción $\Delta\bar{G}_r$ en kJ/mol a 298,15 K y 101,325 kPa.

En definitiva y comparando los modelos estudiados hasta aquí, se tiene que: los procesos de producción de Alanina con las redes KNS y KNS-LES son más favorables termodinámicamente ($\Delta\bar{G}_r = -36,40 kJ/mol$) que aquellos en las redes KNSIC y KNSIC-LES de formación del dímero $D, L-ADCN$ ($\Delta\bar{G}_r = 0,94 kJ/mol$); pero, los procesos acoplados en las E_p que generan al dímero $D, L-ADCN$, presentan cambios energéticos más favorables ($\Delta\bar{G}_r = -43,60 kJ/mol$), que los acoplamientos en las E_p que se dan para la producción de Alanina ($\Delta\bar{G}_r = -40,47 kJ/mol$).

En consecuencia, a través de la reacción global se favorece más la producción de Alanina a partir de sus enantiómeros de α -aminopropionitrilo, que la inhibición cruzada con produc-

ción de dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$. Pero, la formación del dímero aquiral $D, L\text{-ADCN}$ es más favorecida a través de sus procesos acomplados o corrientes estequiométricas, que las formación de Alanina por los mismos procesos.

IV. Velocidades de reacción. Se hallaron las velocidades para la red KNSIC-LES, en función de los flujos j_p . Aquí la velocidad de reacción de cada reacción del modelo KNSIC-LES es una componente del vector \mathbf{v} . Los flujos que contribuyen a la producción del dímero $D, L\text{-ADCN}$ en la reacción R_{13} , son exactamente los que corresponden a las corrientes estequiométricas de la red KNSIC-LES ($j_{15} + j_{16} + j_{17} + j_{21} + j_{22} + j_{23} + j_{25} + j_{26} + j_{27}$), lo que significa que es muy favorable la producción del dímero aquiral, ya que existe la contribución de 9 corrientes extremas para la producción del dímero. Lo anterior, debido a que la velocidad de reacción v_{13} depende directamente de estos flujos. El vector de velocidades hallado fue el siguiente:

$$\mathbf{v}(\mathbf{j})_{ss} = \begin{pmatrix} j_{12} + j_{19} + j_{24} + j_{25} + j_{26} + j_{27} \\ j_{14} + j_{20} + j_{24} \\ j_3 + j_7 + j_9 + j_{17} + j_{23} + j_{27} \\ j_5 + j_8 + j_9 \\ j_{11} + j_{18} + j_{20} + j_{21} + j_{22} + j_{23} \\ j_{13} + j_{18} + j_{19} \\ j_2 + j_6 + j_8 + j_{16} + j_{22} + j_{26} \\ j_4 + j_6 + j_7 \\ j_{10} + j_{13} + j_{14} + j_{15} + j_{16} + j_{17} \\ j_{10} + j_{11} + j_{12} \\ j_1 + j_4 + j_5 + j_{15} + j_{21} + j_{25} \\ j_1 + j_2 + j_3 \\ j_{15} + j_{16} + j_{17} + j_{21} + j_{22} + j_{23} + j_{25} + j_{26} + j_{27} \end{pmatrix} = \mathbf{E}\mathbf{j}$$

Ahora, se determinaron las velocidades de reacción de los estados estacionarios de la red en función de las k_j y j_p y se presentan a continuación.

$$\begin{aligned} (v_1)_{ss} &= k_1 = (j_{12} + j_{19} + j_{24} + j_{25} + j_{26} + j_{27}) & (5-87) \\ (v_2)_{ss} &= k_2[L\text{-CN}]_{ss} = (j_{14} + j_{20} + j_{24}) \\ (v_3)_{ss} &= k_3 = (j_3 + j_7 + j_9 + j_{17} + j_{23} + j_{27}) \\ (v_4)_{ss} &= k_4[D\text{-CN}]_{ss} = (j_5 + j_8 + j_9) \\ (v_5)_{ss} &= k_5[L\text{-CN}]_{ss} = (j_{11} + j_{18} + j_{20} + j_{21} + j_{22} + j_{23}) \\ (v_6)_{ss} &= k_6[L\text{-CN}]_{ss}^2 = (j_{13} + j_{18} + j_{19}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(v_7)_{ss} &= k_7[D-CN]_{ss} = (j_2 + j_6 + j_8 + j_{16} + j_{22} + j_{26}) \\
(v_8)_{ss} &= k_8[D-CN]_{ss}^2 = (j_4 + j_6 + j_7) \\
(v_9)_{ss} &= k_9[D-CN]_{ss} = (j_{10} + j_{13} + j_{14} + j_{15} + j_{16} + j_{17}) \\
(v_{10})_{ss} &= k_{10}[L-CN]_{ss}[D-CN]_{ss} = (j_{10} + j_{11} + j_{12}) \\
(v_{11})_{ss} &= k_{11}[L-CN]_{ss} = (j_1 + j_4 + j_5 + j_{15} + j_{21} + j_{25}) \\
(v_{12})_{ss} &= k_{12}[L-CN]_{ss}[D-CN]_{ss} = (j_1 + j_2 + j_3) \\
(v_{13})_{ss} &= k_{13}[L-CN]_{ss}[D-CN]_{ss} = (j_{15} + j_{16} + j_{17} + j_{21} + j_{22} + j_{23} + j_{25} + j_{26} + j_{27})
\end{aligned}$$

Las constantes de velocidad de reacción k_j en términos de los parámetros convexos j_p y las inversas de concentración h_i ($h_1 = 1/[L-CN]_{ss}$ y $h_2 = 1/[D-CN]_{ss}$), fueron:

$$\begin{aligned}
k_1 &= (j_{12} + j_{19} + j_{24} + j_{25} + j_{26} + j_{27}) & (5-88) \\
k_2 &= h_1(j_{14} + j_{20} + j_{24}) \\
k_3 &= (j_3 + j_7 + j_9 + j_{17} + j_{23} + j_{27}) \\
k_4 &= h_2(j_5 + j_8 + j_9) \\
k_5 &= h_1(j_{11} + j_{18} + j_{20} + j_{21} + j_{22} + j_{23}) \\
k_6 &= h_1^2(j_{13} + j_{18} + j_{19}) \\
k_7 &= h_2(j_2 + j_6 + j_8 + j_{16} + j_{22} + j_{26}) \\
k_8 &= h_2^2(j_4 + j_6 + j_7) \\
k_9 &= h_2(j_{10} + j_{13} + j_{14} + j_{15} + j_{16} + j_{17}) \\
k_{10} &= h_1 h_2(j_{10} + j_{11} + j_{12}) \\
k_{11} &= h_1(j_1 + j_4 + j_5 + j_{15} + j_{21} + j_{25}) \\
k_{12} &= h_1 h_2(j_1 + j_2 + j_3) \\
k_{13} &= h_1 h_2(j_{15} + j_{16} + j_{17} + j_{21} + j_{22} + j_{23} + j_{25} + j_{26} + j_{27})
\end{aligned}$$

V. Análisis de estabilidad. La estabilidad del sistema en el caso general, se determinó partir de la jacobiana (2-11) de la red estequiométrica KNSIC - LES, sin tener en cuenta las ligaduras cinéticas, termodinámicas ni el estado racémico. También, se calculó el polinomio característico de la jacobiana²⁶.

A partir de la Jacobiana y su polinomio característico se determinaron la traza $tr(Jac)$, el determinante $det(Jac)$ y el discriminante $\Delta_p(\lambda)$. Las expresiones halladas en función de j_p , k_j y h_i fueron las siguientes:

²⁶La jacobiana $Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ y el polinomio característico se hallaron utilizando un algoritmo compilado en Mathematica 10.3.1, licencia 161.116.110.32 de la Universidad de Barcelona.

$$Jac(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},$$

donde,

$$a = -h_1(j_{10} + j_{12} + j_{14} + j_{15} + j_{16} + j_{17} - j_{18} + 2(j_{13} + j_{18} + j_{19}) + j_{24} + j_{25} + j_{26} + j_{27}),$$

$$= -h_1 \left(k_1 + \frac{k_6}{h_1^2} + \frac{k_9}{h_2} \right),$$

$$b = -h_2(j_{11} + j_{12} - j_{13} - j_{14} + j_{21} + j_{22} + j_{23} + j_{25} + j_{26} + j_{27}),$$

$$= -h_2 \left(-\frac{k_9}{h_2} + \frac{k_{10}}{h_1 h_2} + \frac{k_{13}}{h_1 h_2} \right),$$

$$c = -h_1(j_2 + j_3 - j_4 - j_5 + j_{16} + j_{17} + j_{22} + j_{23} + j_{26} + j_{27}),$$

$$= -h_1 \left(-\frac{k_{11}}{h_1} + \frac{k_{12}}{h_1 h_2} + \frac{k_{13}}{h_1 h_2} \right),$$

$$d = -h_2(j_1 + j_3 + j_5 - j_6 + 2(j_4 + j_6 + j_7) + j_9 + j_{15} + j_{17} + j_{21} + j_{23} + j_{25} + j_{27}).$$

$$= -h_2 \left(k_3 + \frac{k_8}{h_2^2} + \frac{k_{11}}{h_1} \right)$$

El polinomio característico obtenido fue de grado dos:

$$P(\lambda) = \lambda^2 + a_1(j, h)\lambda + a_2(j, h),$$

donde,

$$a_1(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = h_1 \left(k_1 + \frac{k_6}{h_1^2} + \frac{k_9}{h_2} \right) + h_2 \left(k_3 + \frac{k_8}{h_2^2} + \frac{k_{11}}{h_1} \right) > 0 \iff tr(Jac) < 0,$$

$$a_2(\mathbf{j}, \mathbf{h}) = h_1 h_2 \left(k_1 + \frac{k_6}{h_1^2} + \frac{k_9}{h_2} \right) \left(k_3 + \frac{k_8}{h_2^2} + \frac{k_{11}}{h_1} \right) - h_1 h_2 \left(-\frac{k_9}{h_2} + \frac{k_{10}}{h_1 h_2} + \frac{k_{13}}{h_1 h_2} \right) \left(-\frac{k_{11}}{h_1} + \frac{k_{12}}{h_1 h_2} + \frac{k_{13}}{h_1 h_2} \right) = det(Jac).$$

El coeficiente $a_1(\mathbf{j}, \mathbf{h})$ del polinomio característico solo tomó valores positivos, ya que k_j y h_i son siempre positivos y por lo tanto la estabilidad del sistema se ubicó en la región izquierda del diagrama de variación de estabilidad lineal del anexo F. Por lo tanto, el $det(Jac)$ estableció la dinámica final del sistema KNSIC-LES.

El determinante $det(Jac)$ puede tomar valores positivos y negativos. Entonces la condición de inestabilidad que se obtuvo fue:

$$\begin{aligned} \det(Jac) &= h_1 h_2 \left(k_1 + \frac{k_6}{h_1^2} + \frac{k_9}{h_2} \right) \left(k_3 + \frac{k_8}{h_2^2} + \frac{k_{11}}{h_1} \right) \\ &\quad - h_1 h_2 \left(-\frac{k_9}{h_2} + \frac{k_{10}}{h_1 h_2} + \frac{k_{13}}{h_1 h_2} \right) \left(-\frac{k_{11}}{h_1} + \frac{k_{12}}{h_1 h_2} + \frac{k_{13}}{h_1 h_2} \right) < 0. \end{aligned} \quad (5-89)$$

A partir del resultado anterior, aparentemente existen condiciones de inestabilidad en el modelo KNSIC-LES, para estados racémicos y con exceso enantiomérico. Entonces, se consideró la ligadura de simetría quiral siguiente:

$$\begin{aligned} k_1 = k_3 = k_d &\Rightarrow (j_{12} + j_{19} + j_{24} + j_{25} + j_{26} + j_{27}) = (j_3 + j_7 + j_9 + j_{17} + j_{23} + j_{27}), \quad (5-90) \\ k_2 = k_4 = k_{-d} &\Rightarrow h_1(j_{14} + j_{20} + j_{24}) = h_2(j_5 + j_8 + j_9), \\ k_5 = k_7 = k_a &\Rightarrow h_1(j_{11} + j_{18} + j_{20} + j_{21} + j_{22} + j_{23}) = h_2(j_2 + j_6 + j_8 + j_{16} + j_{22} + j_{26}), \\ k_6 = k_8 = k_{-a} &\Rightarrow h_1^2(j_{13} + j_{18} + j_{19}) = h_2^2(j_4 + j_6 + j_7), \\ k_9 = k_{11} = k_l &\Rightarrow h_2(j_{10} + j_{13} + j_{14} + j_{15} + j_{16} + j_{17}) = h_1(j_1 + j_4 + j_5 + j_{15} + j_{21} + j_{25}), \\ k_{10} = k_{12} = k_{-l} &\Rightarrow h_1 h_2(j_{10} + j_{11} + j_{12}) = h_1 h_2(j_1 + j_2 + j_3). \end{aligned}$$

La simetría quiral significa químicamente simetría cinética para la producción de los dos enantiómeros. Entonces, de acuerdo con (5-86) las corrientes extremas E_5 , E_8 y E_9 de $D-CN$ y sus flujos j_5 , j_8 y j_9 , son simétricas (equivalentes o tienen el mismo valor) con E_{14} , E_{20} y E_{24} de $L-CN$ y sus flujos correspondientes j_{14} , j_{20} y j_{24} .

En consecuencia, $(j_{14} + j_{20} + j_{24}) = (j_5 + j_8 + j_9)$ y para asegurar que se cumpla la condición (de simetría) $k_2 = k_4$, entonces $h_1 = h_2$ (mezcla racémica). Lo mismo se obtiene por la comparación de las equivalencias $k_5 = k_7$, $k_6 = k_8$ y $k_9 = k_{11}$ en función de sus flujos j_p . De esta manera se establece que $h_1 = h_2 = h$ (mezcla racémica). Esta observación evita la sobreestimación de los resultados por SNA de este modelo.

Ahora se procedió a realizar los respectivos reemplazos de las ligaduras por simetría en la desigualdad (5-89) del $\det(Jac)$ y se simplificaron los términos correspondientes. El resultado de la condición de inestabilidad fue:

$$\det(Jac) = h^2 \left(k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_9}{h} \right)^2 - h^2 \left(-\frac{k_9}{h} + \frac{k_{10}}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2} \right)^2 < 0. \quad (5-91)$$

Aún persistió la condición de inestabilidad en el modelo KNSIC - LES. Entonces, se introdujo la ligadura del balance detallado siguiente [10]:

$$\frac{k_d}{k_{-d}} = \frac{k_a}{k_{-a}} = \frac{k_l}{k_{-l}}, \quad \Longrightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{k_5}{k_6} = \frac{k_7}{k_8} = \frac{k_9}{k_{10}} = \frac{k_{11}}{k_{12}}. \quad (5-92)$$

desde donde se obtuvo que,

$$k_1 = k_3 = k_5 = k_7 = k_9 = k_{11}, \quad y \quad k_2 = k_4 = k_6 = k_8 = k_{10} = k_{12}. \quad (5-93)$$

Por lo tanto, con las ligaduras adicionales la condición de inestabilidad en (5-91) se dio cuando:

$$\left(k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_1}{h}\right)^2 - \left(-\frac{k_1}{h} + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}\right)^2 < 0, \quad (5-94)$$

entonces,

$$\left|k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_1}{h}\right| < \left|-\frac{k_1}{h} + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}\right|, \quad (5-95)$$

y ya que la parte izquierda de (5-95) es positiva ($k_j, h > 0$) se obtuvo la condición de inestabilidad,

$$k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_1}{h} < \left|-\frac{k_1}{h} + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}\right|. \quad (5-96)$$

Ahora existen dos posibles condiciones. La primera, si $\frac{k_1}{h} > \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}$ o $k_1 > \frac{k_6}{h} + \frac{k_{13}}{h}$ y en este caso la condición de inestabilidad quedó:

$$k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_1}{h} < -\left(-\frac{k_1}{h} + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}\right), \quad \implies \quad k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_1}{h} < \frac{k_1}{h} - \frac{k_6}{h^2} - \frac{k_{13}}{h^2}, \quad (5-97)$$

que despues de algunas operaciones algebraicas finalmente dio,

$$k_1 < -2\frac{k_6}{h^2} - \frac{k_{13}}{h^2}, \quad \implies \quad \frac{-k_1}{2k_6 + k_3} > \frac{1}{h^2}. \quad (5-98)$$

Lo que no es realizable químicamente, ya que la parte izquierda de esta expresión siempre es negativa y la parte derecha (la inversa de la concentración) siempre es positiva.

La segunda condición ocurre cuando $\frac{k_1}{h} < \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}$ o $k_1 < \frac{k_6}{h} + \frac{k_{13}}{h}$ y en este caso la condición de inestabilidad quedó:

$$k_1 + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_1}{h} < -\frac{k_1}{h} + \frac{k_6}{h^2} + \frac{k_{13}}{h^2}, \quad \implies \quad k_1 + \frac{k_1}{h} < -\frac{k_1}{h} + \frac{k_{13}}{h^2},$$

que dio despues de algunas operaciones algebraicas,

$$k_{13}\frac{1}{h^2} - 2k_1\frac{1}{h} - k_1 > 0, \quad \implies \quad P(C_{ss}) = k_{13}C_{ss}^2 - 2k_1C_{ss} - k_1 > 0, \quad (5-99)$$

donde, $P(C_{ss})$ es el polinomio de la inecuación (5-99) y C_{ss} es la concentración racémica en el estado estacionario. Los posibles estados estacionarios inestables fueron representados por la inecuación (5-99) que es de segundo grado. Las raices de la ecuación:

$$k_{13}C_{ss}^2 - 2k_1C_{ss} - k_1 = 0, \quad (5-100)$$

son,

$$C_{ss1} = \frac{k_1}{k_{13}} + \frac{\sqrt{k_1^2 + k_1k_{13}}}{k_{13}}, \quad (5-101)$$

$$C_{ss2} = \frac{k_1}{k_{13}} - \frac{\sqrt{k_1^2 + k_1k_{13}}}{k_{13}}, \quad (5-102)$$

y definen tres intervalos en la recta de concentraciones de estado estacionario C_{ss} tal como se presenta en la figura 5-14:

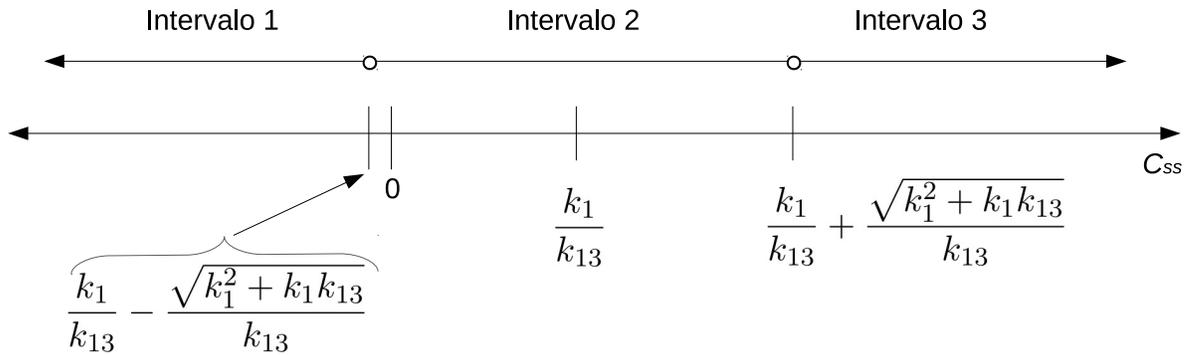


Figura 5-14.: Intervalos para la inecuación (5-99) en la recta de concentraciones de estado estacionario C_{ss} .

Se analizaron los tres intervalos para determinar el espacio de solución del modelo KNSIC - LES. El espacio de solución debía cumplir con las dos condiciones siguientes:

- Primera, todo el intervalo debe cumplir la inecuación (5-99).
- Segunda, la concentración del estado estacionario debe ser mayor a cero ($C_{ss} > 0$) en todo el intervalo.

Para el intervalo 1, $(-\infty, k_1/k_{13} - \sqrt{k_1^2 + k_1k_{13}}/k_{13})$, se tuvo que:

1. $P(C_{ss}) > 0$ (por ejemplo si $C_{ss} = -\sqrt{k_1/k_{13}}$) con lo que se cumplió la primera condición.
2. Pero, desde la Figura 5-14 se observó que $C_{ss} < 0$ con lo que se descartó este intervalo como solución.

Para el segundo intervalo, $(k_1/k_{13} - \sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}/k_{13}, k_1/k_{13} + \sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}/k_{13})$, se tuvo que:

1. Para cualquier valor de C_{ss} en el intervalo $P(C_{ss}) < 0$ (por ejemplo para $C_{ss} = 0$ o $C_{ss} = k_1/k_{13}$) con lo que no se cumplió la primera condición.
2. La concentración de estado estacionario pudo ser $C_{ss} < 0$ o $C_{ss} > 0$ de acuerdo con la Figura 5-14. También se descartó este intervalo como solución.

Para el tercer intervalo, $(k_1/k_{13} + \sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}/k_{13}, \infty)$, se tuvo que:

1. Para cualquier valor de C_{ss} (por ejemplo $(k_1/k_{13} + 2\sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}/k_{13})$) el polinomio $P(C_{ss}) > 0$, con lo que se cumplió la primera condición.
2. De acuerdo con la Figura 5-14 la concentración de estado estacionario siempre es mayor que cero ($C_{ss} > 0$). Este intervalo cumplió las dos condiciones para el espacio de solución. Entonces, este fue el criterio de inestabilidad para el modelo KNSIC - LES.

Entonces, las dos condiciones que se cumplieron para que se dieran estados estacionarios inestables en el modelo KNSIC - LES fueron:

$$C_{ss} > \frac{k_1}{k_6 + k_{13}}, \text{ y} \quad (5-103)$$

$$C_{ss} > \frac{k_1}{k_{13}} + \frac{\sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}}{k_{13}}. \quad (5-104)$$

Continuando con el establecimiento del criterio de inestabilidad, las condiciones (5-103) y (5-104) pueden unificarse. De acuerdo con (5-103) y la Figura 5-14, se tiene la siguiente desigualdad:

$$\frac{k_1}{k_6 + k_{13}} < \frac{k_1}{k_{13}}, \quad (5-105)$$

lo que indicó que el término de la izquierda de la desigualdad (5-105) está dentro del intervalo 2 y que se pudo inferir de la Figura 5-14. Por lo tanto, la condición (5-103) comenzó en el intervalo 2 y se extendió hasta el intervalo 3 y se sabe que el espacio de solución fue el intervalo 3. En consecuencia, la desigualdad (5-104) unificó todas las condiciones impuestas para hallar los estados estacionarios inestables para el modelo KNSIC - LES.

Esta red estequiométrica presentó estados estacionarios inestables bajo las condiciones anteriores, para la concentración de enantiómeros en estado estacionario de $L-CN$ y $D-CN$, por encima de:

$$C_{ss} > \frac{k_1}{k_{13}} + \frac{\sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}}{k_{13}}; \quad C_{ss} = [L-CN]_{ss} = [D-CN]_{ss}.$$

VI. Simulaciones. La simulación fue realizada con los datos cinéticos y termodinámicos de las descargas eléctricas para los α -aminopropionitrilos de Alanina.

A partir del numeral anterior (5.4.4) se retomaron los valores de:

- Producción estimada de mezcla de α -aminopropionitrilos de $1,12 \times 10^8$ mol/año, por descargas eléctricas.
- Velocidad de producción de cada α -aminopropionitrilo (L o D) de $3,48 \times 10^{-22}$ mol/Ls.
- Tiempo de acumulación de sustancias orgánicas en la atmósfera prebiótica de 100 millones de años.
- Concentración de partida para el RESQ de $1,10 \times 10^{-6}$ mol/L de L - α -aminopropionitrilo o D - α -aminopropionitrilo.

Desde el valor de concentración de enantiómeros de α -aminopropionitrilos (concentración máxima del estado estacionario) se halló la constante k_{13} que cumpliera la condición de inestabilidad (5-104). El valor de la k_{13} se calculó así:

$$[L-CN]_{max} > \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}}{k_{13}} \implies 1,10 \times 10^{-6} > \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 + k_1 k_{13}}}{k_{13}}, \quad (5-106)$$

despues de las simplificaciones correspondientes se obtuvo que,

$$k_{13} > \frac{1 + 2,20 \times 10^{-6}}{1,21 \times 10^{-12}} k_1 \implies k_{13} > 8,26448 \times 10^{11} k_1. \quad (5-107)$$

Por tanto, k_{13} debe ser por lo menos $8,26448 \times 10^{11}$ veces más grande que k_1 para que se cumpla la condición de inestabilidad (5-104).

Ahora, se halló el valor de las constantes de velocidad experimentales o aparentes (k_j). Para esto, se plantearon las leyes de velocidad de la red KNSIC-LES a partir de (5-81), (5-83), (5-84) y (5-87). Las leyes de velocidad se presentan en las ecuaciones (5-108) y (5-109).

$$\frac{d[L-CN]}{dt} = v_1 - v_2 + v_5 - v_6 + v_9 - v_{10} - v_{13}, \quad (5-108)$$

$$\frac{d[D-CN]}{dt} = v_3 - v_4 + v_7 - v_8 + v_{11} - v_{12} - v_{13}. \quad (5-109)$$

Se halló el valor de k_1 en (5-108) y a partir de k_1 se determinaron las demás constantes de velocidad. El valor de k_1 se determinó teniendo en cuenta las ligaduras de simetría quiral (5-90), del principio del balance detallado (5-92), la velocidad de producción de α -aminopropionitrilos de $3,48 \times 10^{-22}$ mol/Ls, los valores de k_1 , k_{13} y de k_2 , esta última igual a $k_1/7975$, y la condición racémica ($[L-CN] = [D-CN]$). El resultado fue:

$$3,48 \times 10^{-22} = k_1 + (k_5 + k_9 - k_2)[L-CN] - (k_6 + k_{10} + k_{13})[L-CN]^2, \quad (5-110)$$

$$3,48 \times 10^{-22} = k_1 + (2k_1 - k_2)[L-CN] - (2k_2 + k_{13})[L-CN]^2, \quad (5-111)$$

$$3,48 \times 10^{-22} = 1,19862 \times 10^{-7} k_1 \implies k_1 = 2,90334 \times 10^{-15} \text{ Ms}^{-1}. \quad (5-112)$$

Los valores de k_2 y k_{13} , a partir de k_1 , fueron:

$$k_2 = \frac{2,90334 \times 10^{-15}}{7,975 \times 10^3} = 3,64055 \times 10^{-19} \text{ s}^{-1}, \quad (5-113)$$

$$k_{13} = 2,39946 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (5-114)$$

Los valores obtenidos son de escalas pequeñas, del orden de 10^{-15} , 10^{-19} y 10^{-3} , para k_1 , k_2 y k_{13} , respectivamente. Entonces, se buscó redimensionar el sistema y hizo el siguiente cambio de variables:

$$\alpha = \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} [L-CN]; \quad d\alpha = \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} d[L-CN], \quad (5-115)$$

$$\beta = \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} [D-CN]; \quad d\beta = \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} d[D-CN]. \quad (5-116)$$

En (5-108) y (5-109) se reemplazaron las velocidades de reacción, se tuvo en cuenta (5-87), las ligaduras de simetría quiral de (5-90) y las expresiones de las variables adimensionales (5-115) y (5-116) y se obtuvieron las expresiones de las leyes de velocidad siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} = k_1 \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} + (k_5 - k_2)\alpha - k_6 \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \alpha^2 + k_9 \beta \\ - \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} (k_{10} + k_{13})\alpha\beta \end{aligned} \quad (5-117)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} = k_1 \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} + (k_5 - k_2)\beta - k_6 \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \beta^2 + k_9 \alpha \\ - \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} (k_{10} + k_{13})\alpha\beta. \end{aligned} \quad (5-118)$$

El tiempo adimensional τ fue definido como:

$$\tau = k_1 \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} t \implies d\tau = k_1 \left(\frac{k_{13}}{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}} \right)^{1/2} dt. \quad (5-119)$$

Se reemplazó τ en las ecuaciones (5-117) y (5-118), éstas se simplificaron y dieron,

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\tau} = & 1 + \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_5 - k_2}{k_1} \right) \alpha - \frac{k_6}{k_1} \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right) \alpha^2, \\ & + \frac{k_9}{k_1} \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \beta - \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right) \left(\frac{k_{10} + k_{13}}{k_1} \right) \alpha\beta, \end{aligned} \quad (5-120)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{d\tau} = & 1 + \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_5 - k_2}{k_1} \right) \beta - \frac{k_6}{k_1} \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right) \beta^2, \\ & + \frac{k_9}{k_1} \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \alpha - \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right) \left(\frac{k_{10} + k_{13}}{k_1} \right) \alpha\beta. \end{aligned} \quad (5-121)$$

Entonces, se tuvo en cuenta la ligadura del balance detallado (5-92) y las nuevas constantes κ_1 , κ_2 , κ_3 y κ_4 fueron:

$$\kappa_1 = \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1} \right) = 1,09986 \times 10^{-6}, \quad (5-122)$$

$$\kappa_2 = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} = 1,51724 \times 10^{-16}, \quad (5-123)$$

$$\kappa_3 = \frac{k_1}{k_1} \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} = 1,10 \times 10^{-6}, \quad (5-124)$$

$$\kappa_4 = \left(\frac{k_1 + (k_1^2 + k_1 k_{13})^{1/2}}{k_{13}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_2 + k_{13}}{k_1} \right) = 1, \quad (5-125)$$

éstas se reemplazaron en (5-120) y (5-121) y las leyes de velocidad adimensionales quedaron,

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1 + \kappa_1 \alpha - \kappa_2 \alpha^2 + \kappa_3 \beta - \kappa_4 \alpha\beta, \quad (5-126)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = 1 + \kappa_1 \beta - \kappa_2 \beta^2 + \kappa_3 \alpha - \kappa_4 \alpha\beta. \quad (5-127)$$

Ahora se simuló el comportamiento dinámico del sistema, el algoritmo se escribió en Fortran 95 y se graficó con Gnuplot versión 5.2.2.

En la gráfica de la figura **5-15** se presenta el resultado de la simulación del sistema KNSIC-LES bajo condiciones racémicas. Para la simulación se tuvo en cuenta la concentración inicial de las especies *L-CN* y *D-CN* de $1,10 \times 10^{-6}$ mol/L y que se reemplazaron en (5-115) y (5-116), para obtener los valores iniciales de α y β . El valor de α_0 y β_0 fue de 1,00.

Como el sistema KNSIC-LES presentó puntos de silla en sus estados estacionarios inestables ($\text{tra}(Jac) < 0$ y $\text{det}(Jac) < 0$), por lo tanto, en concentración racémica el sistema se encuentra exactamente en un punto de silla. Mientras éste no sea perturbado y cambiada su

concentración racémica, permanecerá en dicho estado estacionario (condición metaestable) y por lo tanto, no hubo cambio alguno en la concentración de las especies α y β de la figura 5-15 en el tiempo.

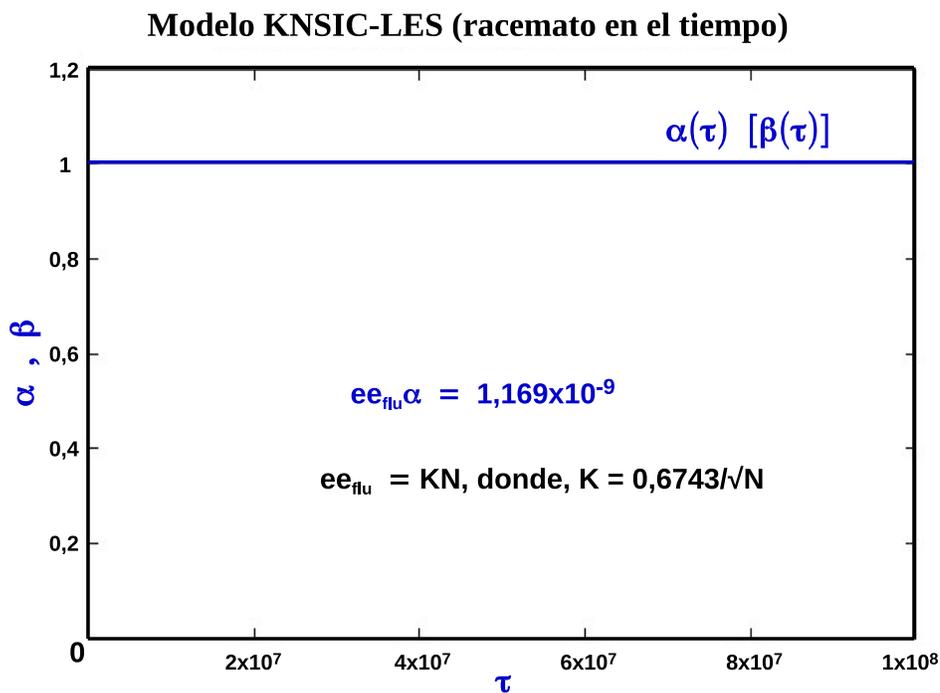


Figura 5-15.: Dinámica del modelo KNSIC-LES bajo composición racémica. $\alpha(\tau)$ y $\beta(\tau)$ son las variables adimensionales del modelo.

Ahora, se revisó el valor de la fluctuación estocástica para el enantiómero $L-CN$. El valor de la fluctuación fue el mismo que para el modelo KNSIC de $1,286 \times 10^{-15}$ M, ya que las condiciones no cambian con el modelo KNSIC-LES. Este valor de concentración se convirtió al enantiómero α con la ecuación (5-115). El resultado de la fluctuación de α fue:

$$ee_{flu} = 1,169 \times 10^{-9}. \quad (5-128)$$

Entonces, se simuló la dinámica del modelo KNSIC-LES con α_0 y β_0 de 1,00 y la fluctuación estocástica sumada al valor de α_0 . El resultado de la simulación fue que el modelo KNSIC-LES no rompió espontáneamente la simetría quiral con esos valores hallados. Se revisaron valores de fluctuación estocástica mayores (hasta $ee_{flu} = 1,0 \times 10^{-5}$) y menores (hasta $ee_{flu} = 1,0 \times 10^{-14}$), pero el sistema químico converge a un estado estacionario racémico. En consecuencia, el sistema se encuentra en un estado estacionario estable.

Se revisó el comportamiento del sistema modelado con valores de las κ 's cercanos a los hallados (5-122), (5-123), (5-124) y (5-125). Se encontró que si $\kappa_1 > \kappa_3$ el sistema químico

rompe espontáneamente simetría quiral, incluso con fluctuaciones estocásticas del orden de magnitud de 10^{-9} .

De acuerdo con (5-122) y (5-124), si $\kappa_1 > \kappa_3$, entonces $(k_1 - k_2) > k_1$. Para que esto pueda ocurrir $k_2 < 0$ y como todas las k_j son mayores a cero, en consecuencia, estos estados estacionarios inestables son inaccesibles químicamente.

A pesar de que las reacciones de enantioselectividad limitada introducen nuevas rutas de síntesis química de α -aminopropionitrilos L y D , los nuevos estados estacionarios son irrealizables químicamente.

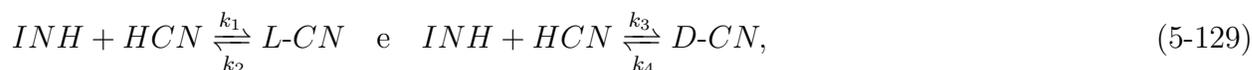
El ajuste a las condiciones prebióticas de la atmósfera de la tierra y la producción de sustancias orgánicas, restringió las constantes de velocidad k_j en el modelo KNSIC-LES de tal forma que no permitió la aparición de estados estacionarios inestables, es decir, levantó la condición de inestabilidad.

5.5. Dinámica del RDSQ en Aminoácidos

En lo que respecta al rompimiento determinístico de la simetría quiral, la diferencia energética por la violación de la paridad en moléculas quirales fue introducida en las constantes de velocidad del modelo KNS.

I. Introducción de la DEVP. Se procedió de la siguiente manera:

La determinación de la constante de equilibrio para los procesos reversibles del modelo KNS se realizó a partir del cambio energético. Por ejemplo, para los procesos:



se tuvo un $\Delta\bar{G}_r$ de -22270 J/mol . Entonces, se despejó la K_{eq} en $\Delta\bar{G}_r = -RT \ln K_{eq}$, que dio un valor de 7975 a 298, 15 K. Pero, ¿cómo se afectó el $\Delta\bar{G}_r$ con ΔE_{pv} ?. De acuerdo con el procedimiento de cálculo del $\Delta\bar{G}_r$ su valor se halló a partir de $(\Sigma\bar{G}_f)_{\text{productos}} - (\Sigma\bar{G}_f)_{\text{reactivos}}$.

Para cada reactivo o producto \bar{G}_f se calculó a partir de las contribuciones electrónica (\bar{G}_e), vibracional (\bar{G}_v), rotacional (\bar{G}_r) y traslacional (\bar{G}_t). Entonces, la ΔE_{pv} fue hallada a partir de la interacción electrodébil núcleo-eletrón en moléculas quirales y por lo tanto, corresponde a un tipo de interacción electrónica intramolecular.

Ahora, la ΔE_{pv} es la diferencia energética entre enantiómeros debido a la violación de la paridad y es igual a $2\epsilon_{pv}$ de acuerdo con (4.2.2) y a cada enantiómero le corresponde un

valor de $|\epsilon_{pv}|$. Entonces, para el enantiómero L de la alanina el valor es $-|\epsilon_{pv}|$ y para el enantiómero D $|\epsilon_{pv}|$.

Se tomaron los valores de ϵ_{pv} de Alanina L y D , como referencia para los α -aminopropionitrilos²⁷ L y D . Por lo pronto, se ilustra como afectó la diferencia energética por violación de la paridad en enantiómeros de α -aminopropionitrilos a las constantes de velocidad de reacción y a la dinámica de las redes KNS y KNSIC.

Retomando, los α -aminopropionitrilos son productos y por lo tanto el valor de $|\epsilon_{pv}|$ se suma a la contribución electrónica \overline{G}_e y se transfiere directamente al valor de $\Delta\overline{G}_r$. Por lo tanto, se reescribió la constante de equilibrio en función del cambio energético como:

$$\Delta\overline{G}_r + \epsilon_{pv} = -RT\ln K_{eq}. \quad (5-130)$$

Por ejemplo, para el α -aminopropionitrilo L la ϵ_{pv} fue de $-2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$. Este valor calculado por Quack puede tener términos de correlación de segundo y tercer orden para el $\Delta\overline{G}_r$ y en la presente investigación no fueron tenidos en cuenta estos términos. Este valor se cambió a las unidades correspondientes, se reemplazó en (5-130) y se obtuvo la expresión:

$$(-22270 - 2,99 \times 10^{-13}) \text{ J/mol} = -RT\ln K_{eq}. \quad (5-131)$$

II. Constantes de velocidad. Reorganizando la expresión anterior y en condición de 298, 15 K se tiene que:

$$K_{eq} = e^{22270/(8,314*298,15)} e^{2,99 \times 10^{-13}/(8,314*298,15)} = 7975(1 + 2,22 \times 10^{-16}), \quad (5-132)$$

y ya que esta es la constante de equilibrio para los procesos de (5-129), entonces,

$$K_{eq1,2} = \frac{k_1}{k_2} = 7975(1 + 2,22 \times 10^{-16}) = 7975 + 1,77 \times 10^{-12}, \quad (5-133)$$

y para el α -aminopropionitrilo D es,

$$K_{eq3,4} = \frac{k_3}{k_4} = 7975(1 + 1,11 \times 10^{-16}) = 7975 + 8,77 \times 10^{-13}, \quad (5-134)$$

por lo que,

$$k_2 = \frac{k_1}{7975 + 1,77 \times 10^{-12}}, \quad k_4 = \frac{k_3}{7975 + 8,77 \times 10^{-13}}. \quad (5-135)$$

En este momento, se plantearon las leyes de velocidad en función de los valores de las k_j halladas para el modelo KNS en (5-16), la producción de enantiómeros L y D ($3,48 \times 10^{-22}$

²⁷Los valores de ΔE_{pv} para moléculas orgánicas no difieren en más de un orden de magnitud de acuerdo con los resultados de Quack [75].

$molL^{-1}s^{-1}$), su concentración máxima en la atmósfera ($1, 1 \times 10^{-6} M$), la ligadura del balance detallado ($k_1/k_2 = k_5/k_6$, $k_3/k_4 = k_7/k_8$) y ya que ni la $tr(Jac)$ ni el $det(Jac)$ del modelo KNS dependen de k_9 y k_{10} , entonces éstos se pueden elegir convenientemente. Por ejemplo, $k_9 = k_1$ y $k_{10} = k_3$. Después de las operaciones algebraicas correspondientes, los resultados fueron:

$$\frac{d[L-CN]}{dt} = v_1 - v_2 + v_5 - v_6 - v_9 = k_1 - k_2[L-CN] + k_5[L-CN] - k_6[L-CN]^2 - k_9[L-CN], \quad (5-136)$$

$$3,48 \times 10^{-22} = k_1 \left(\frac{1 - 1,1 \times 10^{-6} - 1,21 \times 10^{-12}}{7975 + 1,77 \times 10^{-12}} \right), \quad (5-137)$$

y ya que $1 - 1,1 \times 10^{-6} - 1,21 \times 10^{-12} \approx 1$, entonces,

$$k_1 = 2,77 \times 10^{-18} + 6,16 \times 10^{-34} M s^{-1}, \quad (5-138)$$

$$k_2 = 3,47 \times 10^{-22} + 7,72 \times 10^{-38} M^{-1} s^{-1}, \quad (5-139)$$

$$k_9 = 2,77 \times 10^{-18} + 6,16 \times 10^{-34} M^{-1} s^{-1}. \quad (5-140)$$

Para el enantiómero D se realizó el mismo cálculo y el resultado fue:

$$\frac{d[D-CN]}{dt} = k_3 - k_4[D-CN] + k_7[D-CN] - k_8[D-CN]^2 - k_{10}[D-CN], \quad (5-141)$$

$$3,48 \times 10^{-22} = k_3 \left(\frac{1 - 1,1 \times 10^{-6} - 1,21 \times 10^{-12}}{7975 + 8,77 \times 10^{-13}} \right), \quad (5-142)$$

y ya que $1 - 1,1 \times 10^{-6} - 1,21 \times 10^{-12} \approx 1$, entonces,

$$k_3 = 2,77 \times 10^{-18} + 3,05 \times 10^{-34} M s^{-1}, \quad (5-143)$$

$$k_4 = 3,47 \times 10^{-22} + 3,82 \times 10^{-38} M^{-1} s^{-1}, \quad (5-144)$$

$$k_{10} = 2,77 \times 10^{-18} + 3,05 \times 10^{-34} M^{-1} s^{-1}. \quad (5-145)$$

Con los valores hallados de las k_j se reescribieron las leyes de velocidad (5-136) y (5-141), de la siguiente manera:

$$\frac{d[L-CN]}{dt} = k_1 - k_2[L-CN] - k_2[L-CN]^2, \quad (5-146)$$

$$\frac{d[D-CN]}{dt} = k_3 - k_4[L-CN] - k_4[L-CN]^2. \quad (5-147)$$

III. Sistema adimensional. Ya que los términos de las constantes k_j van de 10^{-18} hasta 10^{-38} , entonces, se volvieron adimensionales estas constantes.

Las variables adimensionales usadas fueron:

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}[L-CN] \implies d\alpha = \frac{k_2}{k_1}d[L-CN], \quad (5-148)$$

y

$$\beta = \frac{k_4}{k_3}[D-CN] \implies d\alpha = \frac{k_4}{k_3}d[D-CN], \quad (5-149)$$

con lo que las nuevas leyes de velocidad quedaron,

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{d\alpha}{dt} = k_1 - k_2 \frac{k_1}{k_2} \alpha - k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2 \alpha^2 \implies \frac{d\alpha}{dt} = k_2 - k_2 \alpha - k_1 \alpha^2, \quad (5-150)$$

$$\frac{k_3}{k_4} \frac{d\beta}{dt} = k_3 - k_4 \frac{k_3}{k_4} \beta - k_4 \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^2 \beta^2 \implies \frac{d\alpha}{dt} = k_4 - k_4 \beta - k_3 \beta^2. \quad (5-151)$$

El tiempo adimensional definido como $\tau = k_2 t$, se introdujo en las leyes de velocidad (5-150) y (5-151) y resultaron las expresiones siguientes:

$$k_2 \frac{d\alpha}{d\tau} = k_2 - k_2 \alpha - k_1 \alpha^2 \implies \frac{d\alpha}{d\tau} = 1 - \alpha - \frac{k_1}{k_2} \alpha^2, \quad (5-152)$$

pero, como

$$\frac{k_1}{k_2} = K_{eq1,2} = 7975 + 1,77 \times 10^{-12} \text{ y } \frac{k_3}{k_4} = K_{eq3,4} = 7975 + 8,77 \times 10^{-13}, \quad (5-153)$$

entonces, se obtuvo que

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1 - \alpha - (7975 + 1,77 \times 10^{-12})\alpha^2 \quad \text{y} \quad \frac{d\beta}{d\tau} = 1 - \beta - (7975 + 8,77 \times 10^{-13})\beta^2. \quad (5-154)$$

IV. Análisis de estabilidad. Se revisó la dinámica del modelo en cuestión. El programa se escribió el Fortran 95 y se graficó con Gnuplot versión 5.2.2. La concentración inicial de α y β fue de 1×10^{-6} , con el fin de probar la dinámica del modelo desde concentraciones bajas. En la gráfica **5-16**, se presenta el comportamiento dinámico del modelo KNS con la diferencia energética por la violación de la paridad de los α -aminopropionitrilos L y D .

Luego, se introdujo una fluctuación estocástica de $1,169 \times 10^{-12}$ en el enantiómero D , pero, el comportamiento dinámico fue el mismo. Se aumentó la fluctuación hasta $1,169 \times 10^{-2}$ y el resultado continuó siendo el presentado en la figura **5-16**. En consecuencia, se desestabilizaron los estados estacionarios del modelo KNS, cuando se introdujo el cambio energético

por violación de la paridad (DEVP) en el sistema químico. La DEVP favoreció la formación del enantiómero L , como era de esperarse, a pesar de su bajo valor.

La DEVP rompió determinísticamente la simetría quiral del modelo KNS en favor del enantiómero L , y mantiene un exceso enantiomérico constante de aproximadamente 17 %, a pesar de que se introduzca una fluctuación estocástica o se cambie la concentración inicial de los enantiómeros.

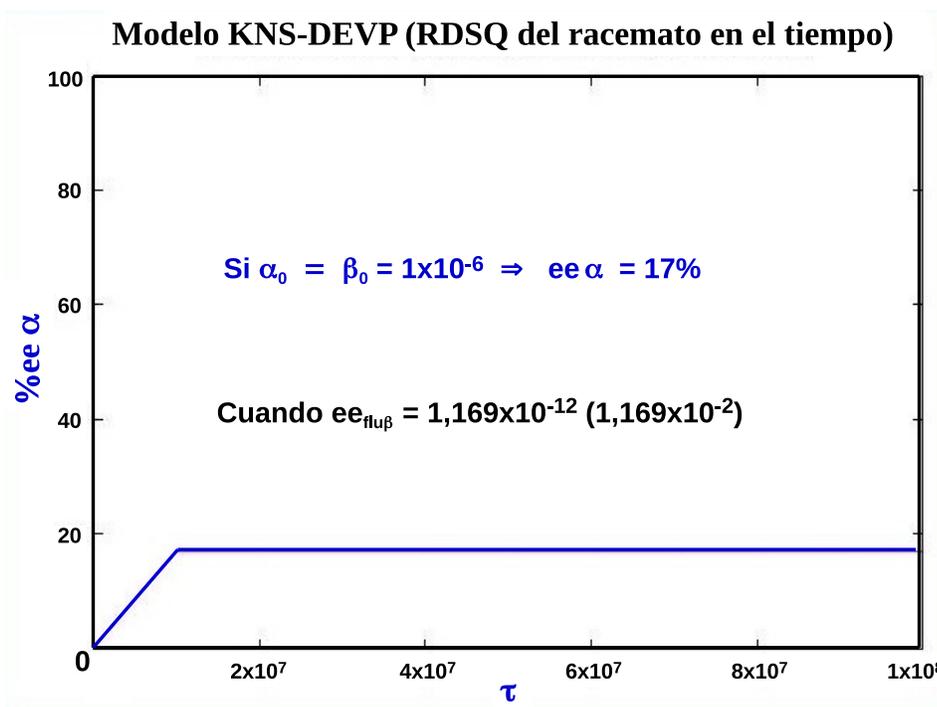


Figura 5-16.: Dinámica del modelo KNSIC-LES bajo composición racémica. $\alpha(\tau)$ y $\beta(\tau)$ son las variables adimensionales del modelo.

El tiempo que se necesitó para el RDSQ fue de 1τ , es decir, $2,88 \times 10^{21}$ segundos. Esto equivale a $9,14 \times 10^{15}$ años o 91 billones de años. Este tiempo es mayor al de la formación de los planetas del sistema solar de 4,600 millones de años y al tiempo del rompimiento estocástico de simetría quiral de 1,08 billones de años.

A partir del tiempo para la producción de RDSQ ($9,14 \times 10^{15}$ años) y el porcentaje de exceso enantiomérico (17 %), se calculó el porcentaje de exceso enantiomérico del enantiómero L en 10^8 años, tiempo estimado de acumulación de sustancias orgánicas en la atmósfera prebiótica. El porcentaje de exceso enantiomérico fue de $1,86 \times 10^{-7}$ en 100 millones de años, muy bajo teniendo en cuenta que la concentración del enantiómero L es de $1,1 \times 10^{-6} M$.

En consecuencia, en la simulación se debe incluir el aporte de las demás fuentes energéticas

para la producción de Alanina (α -aminopropionitrilos). Por supuesto, debe tenerse en cuenta un mecanismo de reacción para cada fuente energética, hallar las constantes y leyes de velocidad correspondientes, recalculando la concentración de estado estacionario total de Alanina (α -aminopropionitrilos) para un tiempo de 100 millones de años y el nuevo porcentaje de exceso enantiomérico para este periodo.

5.6. Dinámica del Efecto Combinado del Rompimiento de Simetría Quiral en Aminoácidos

Ya que se observó rompimiento de simetría quiral para la producción de Alanina vía síntesis de Strecker y ajustada al modelo autocatalítico de Kondepudi-Nelson, tanto estocástica²⁸ como determinísticamente²⁹, se unificaron los dos mecanismos y se revisó el resultado del comportamiento dinámico.

El modelo seleccionado fue el modelo KNSIC que presentó RESQ y al que se le introdujo el mecanismo de RDSQ debido a la violación de la paridad por la interacción electrodébil núcleo-electrón en α -aminopropionitrilos.

I. Introducción de la DEVP. Se introdujo la DEVP en el modelo KNSIC, sin volver a analizar el modelo con la ligadura de la DEVP. Entonces, fueron alteradas las constantes del modelo KNSIC desde el mecanismo ya establecido, el criterio de estabilidad hallado y sus leyes de velocidad. De la ligadura del principio del balance detallado aplicado al modelo KNSIC se conservó que $k_1 = k_5$, $k_2 = k_6$, $k_3 = k_7$ y $k_4 = k_8$. La velocidad de producción de los α -aminopropionitrilos fue de $3,48 \times 10^{-22} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ y su concentración en la atmósfera prebiótica de $1,1 \times 10^{-6} \text{ M}$. En las ecuaciones (5-155), (5-156), (5-157) y (5-158) se encuentran los parámetros y leyes de velocidad de partida para este modelo, denominado KNSIC-DEVP.

$$k_9 > 8,26 \times 10^{11} k_1(k_3), \quad (5-155)$$

$$k_2 = \frac{k_1}{7975 + 1,77 \times 10^{-12}}; \quad k_4 = \frac{k_3}{7975 + 8,77 \times 10^{-13}}, \quad (5-156)$$

$$\frac{d[L-CN]}{dt} = k_1 + (k_5 - k_2)[L-CN] - k_6[L-CN]^2 - k_9[L-CN][D-CN], \quad (5-157)$$

$$\frac{d[D-CN]}{dt} = k_3 + (k_7 - k_4)[L-CN] - k_8[L-CN]^2 - k_9[L-CN][D-CN], \quad (5-158)$$

²⁸En el estudio de la dinámica del modelo KNSIC se encuentran las condiciones del RESQ.

²⁹En estudio del comportamiento dinámico del modelo KNS con DEVP están los resultados del RDSQ.

II. Constantes de velocidad. A partir de las ley de velocidad (5-157) se determinó el valor de la constante k_1 . Por lo tanto, se reemplazaron k_2, k_4, k_5, k_6 y k_9 en términos de k_1 . En la ecuación (5-159) se presenta el resultado.

$$3,48 \times 10^{-12} = k_1 + \left(k_1 - \frac{k_1}{7975 + 1,77 \times 10^{-12}} \right) 1,1 \times 10^{-6} - \left(\frac{k_1}{7975 + 1,77 \times 10^{-12}} \right) 1,21 \times 10^{-12} - 8,26 \times 10^{11} k_1, 21 \times 10^{-12}, \quad (5-159)$$

que se simplificó hasta,

$$3,48 \times 10^{-12} = k_1 \left(\frac{4,01}{7975 + 1,77 \times 10^{-12}} \right), \quad (5-160)$$

y se obtuvo que

$$k_1 = (6,92 \times 10^{-19} + 1,54 \times 10^{-34}) Ms^{-1}, \quad (5-161)$$

$$k_2 = (8,68 \times 10^{-23} + 1,93 \times 10^{-38}) s^{-1}. \quad (5-162)$$

Se realizó el mismo procedimiento con la ley de velocidad 5-158 y se establecieron k_3 y k_4 . Los valores fueron los siguientes:

$$k_3 = (6,92 \times 10^{-19} + 7,61 \times 10^{-35}) Ms^{-1}, \quad (5-163)$$

$$k_4 = (8,68 \times 10^{-23} + 9,54 \times 10^{-39}) s^{-1}. \quad (5-164)$$

Como se tuvo que conciliar la k_9 para las dos leyes de velocidad, entonces se tomó un valor medio que se presenta a continuación:

$$k_9 = (5,72 \times 10^{-7} + 9,50 \times 10^{-23}) M^{-1}s^{-1}. \quad (5-165)$$

III. Sistema adimensional. De nuevo fue necesario volver adimensional el sistema, lo que facilitó la simulación del comportamiento dinámico del modelo KNSIC-DEVP. fueron seleccionadas las siguientes variables adimensionales:

$$\alpha = \left(\frac{k_9}{k_1} \right)^{1/2} [L-CN] \implies d\alpha = \left(\frac{k_9}{k_1} \right)^{1/2} d[L-CN] \quad (5-166)$$

$$\beta = \left(\frac{k_9}{k_1} \right)^{1/2} [D-CN] \implies d\beta = \left(\frac{k_9}{k_1} \right)^{1/2} d[D-CN] \quad (5-167)$$

Se realizó la sustitución correspondiente en las leyes de velocidad (5-157) y (5-158), se realizaron las operaciones algebraicas necesarias y se obtuvo que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 k_9)^{1/2} + (k_5 - k_2)\alpha - k_6 \left(\frac{k_1}{k_9}\right)^{1/2} \alpha^2 - k_9 \left(\frac{k_1}{k_9}\right)^{1/2} \alpha\beta, \quad (5-168)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_3 k_9)^{1/2} + (k_7 - k_2)\beta - k_8 \left(\frac{k_3}{k_9}\right)^{1/2} \beta^2 - k_9 \left(\frac{k_3}{k_9}\right)^{1/2} \alpha\beta. \quad (5-169)$$

Ahora, se estableció el tiempo adimensional τ igual a $(k_1 k_9)^{1/2}$. En consecuencia,

$$\tau = (k_1 k_9)^{1/2} t \implies d\tau = (k_1 k_9)^{1/2} dt, \quad (5-170)$$

se reemplazó en (5-168) y (5-169), se simplificaron y el resultado fue,

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1 + \left(\frac{k_5 - k_2}{(k_1 k_9)^{1/2}}\right) \alpha - \left(\frac{k_6}{k_9}\right) \alpha^2 - \alpha\beta, \quad (5-171)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = 1 + \left(\frac{k_7 - k_4}{(k_3 k_9)^{1/2}}\right) \beta - \left(\frac{k_8}{k_9}\right) \beta^2 - \alpha\beta. \quad (5-172)$$

Por último, se definieron las nuevas constantes adimensionales de la siguiente manera:

$$\kappa_1 = \frac{k_5 - k_2}{(k_1 k_9)^{1/2}} = 1,01 \times 10^{-6} + 2,45 \times 10^{-22}, \quad (5-173)$$

$$\kappa_2 = \frac{k_6}{k_9} = 1,52 \times 10^{-16} + 3,39 \times 10^{-32}, \quad (5-174)$$

$$\kappa_3 = \frac{k_7 - k_4}{(k_3 k_9)^{1/2}} = 1,01 \times 10^{-6} + 1,22 \times 10^{-22}, \quad (5-175)$$

$$\kappa_4 = \frac{k_8}{k_9} = 1,52 \times 10^{-16} + 1,67 \times 10^{-32}. \quad (5-176)$$

Entonces, las leyes de velocidad adimensionales quedaron:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1 + \kappa_1 \alpha - \kappa_2 \alpha^2 - \alpha\beta, \quad (5-177)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = 1 + \kappa_3 \beta - \kappa_4 \beta^2 - \alpha\beta. \quad (5-178)$$

IV. Análisis de estabilidad. Se simuló el comportamiento dinámico del modelo KNSIC-DEVP y para esto se utilizaron las leyes de velocidad adimensionales (5-177) y (5-178). El programa fue escrito en Fortran 95 y se construyeron las gráficas con Gnuplot versión 1.2.2. El resultado de la simulación con concentraciones iniciales de α y β de 1×10^{-6} se presenta en la figura 5-17.

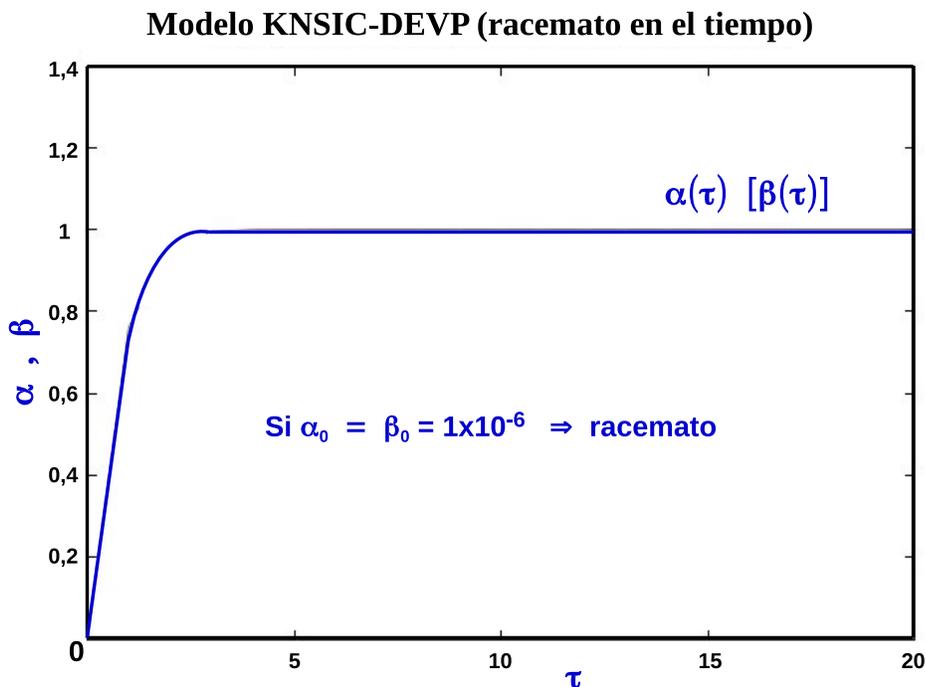


Figura 5-17.: Dinámica del modelo KNSIC-DEVP bajo composición racémica. $\alpha(\tau)$ y $\beta(\tau)$ son las variables adimensionales del modelo.

A pesar de que se introdujo la diferencia energética por violación de la paridad en interacciones débiles núcleo-electrón para α -aminopropionitrilos en las constantes de velocidad del modelo KNSIC, éste no rompió la simetría quiral como ocurrió con el modelo KNS. El resultado para la mezcla racémica se observa de la gráfica 5-17.

En este momento se revisó el efecto de la fluctuación estocástica de uno de los α -aminopropionitrilos sobre la red KNSIC-DEVP. El valor de la fluctuación para el enantiómero L -CN es de $1,286 \times 10^{-15} M$ y se transformó a la variable α con (5-166). El resultado fue una fluctuación de $1,169 \times 10^{-9}$ para α . El resultado de la dinámica del modelo KNSIC-DEVP con exceso enantiomérico en α se encuentra en la figura 5-18.

El RSQ se produjo como en el modelo KNSIC, sin efecto cualitativo aparente de la DEVP. Una vez se produce un exceso enantiomérico de uno de los enantiómeros L o D , éste se propaga hasta llegar a condición homoquiral.

El tiempo tomado por el modelo KNSIC-DEVP para el RDSQ fue de $2 \times 10^7 \tau$, en segundos, $3,18 \times 10^{19} s$ y en años $1,01 \times 10^{12}$. Si se compara este valor de tiempo con el tomado por el modelo KNSIC para el RESQ de $1,08 \times 10^{12}$ años, prácticamente las dos redes (KNSIC y KNSIC-DEVP) presentaron el mismo tiempo para el rompimiento estocástico de simetría quiral, que indicó que la diferencia energética por la violación de la paridad entre enantiómeros de α -aminopropionitrilos no influyó en el rompimiento de simetría quiral del modelo KNSIC-DEVP.

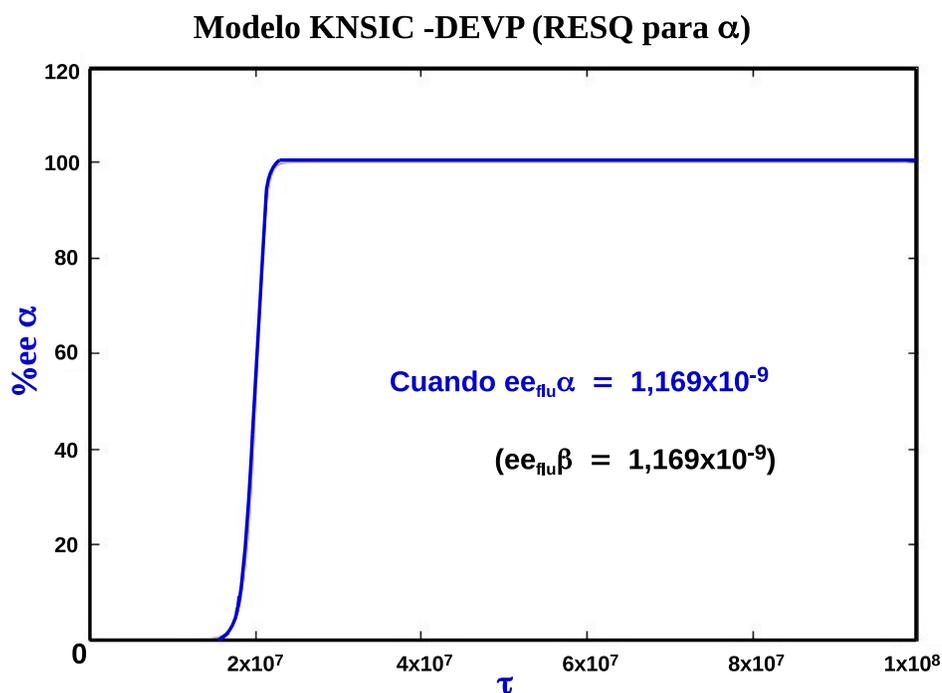


Figura 5-18.: Dinámica del modelo KNSIC-DEVP con variación del exceso enantiomérico de α en el tiempo. El exceso enantiomérico de partida fue de $1,169 \times 10^{-9}$ de α , por fluctuación estocástica en α y β .

En definitiva, la DEVP es el mecanismo principal para el rompimiento determinístico de simetría quiral en Alanina, a través del mecanismo de reacción de Strecker ajustado al modelo autocatalítico de Kondepudi-Nelson. Pero, la fluctuación estocástica es predominante en el rompimiento estocástico de simetría quiral, cuando se trata de la síntesis de Strecker con inhibición cruzada y producción de dímero aquiral de α -aminopropionitrilos.

5.7. Representación Formal del RSQ en Aminoácidos

Se recuerda que de los métodos de representación en red fue seleccionado el Análisis Formal de Conceptos (FCA), debido a que esta metodología de red no requiere un determinado

números de nodos de partida y las hipótesis o verdades obtenidas de la red son válidas dentro de la retícula.

5.7.1. Objetos y atributos

El primer paso para la representación en red conceptual, fue seleccionar los objetos y atributos del contexto formal. Se tuvieron en cuenta para la representación las siguientes pautas:

- Los objetos y atributos deben corresponder al contexto del rompimiento de simetría quiral en Alanina.
- Los objetos y atributos se deben ajustar a las condiciones de la atmósfera prebiótica.
- los objetos y atributos deben estar relacionados con los modelos estudiados para el rompimiento de simetría quiral.

De los posibles objetos para el contexto formal del rompimiento de simetría quiral para Alanina en condiciones de la atmósfera prebiótica, fueron seleccionados los mecanismos de reacción o modelos y los procesos reversibles o irreversibles. Los atributos corresponden a toda la información asociada, como tipo de reacción, si rompe simetría o no, si el proceso es irreversible o no o su cambio energético neto. Los objetos de la retícula y sus atributos para cada modelo o proceso, se encuentran en la tabla **5-13** y en el anexo G.

Como lo que interesó fue conocer las relaciones implícitas asociadas a los mecanismos de reacción para el rompimiento de simetría quiral de Alanina, en condiciones de la atmósfera prebiótica, entonces, se eligieron los mecanismos de reacción como objetos, ya que estos engloban toda la información de cada modelo, con sus características asociadas.

De otra parte, el orden en que reaccionan las sustancias y sus condiciones de reacción, son específicas para cada proceso químico. Entonces, los procesos químicos que ocurren dentro de cada mecanismo de reacción se caracterizan por condensar información específica, asociada al rompimiento de la simetría quiral en Alanina. Por lo tanto, los procesos químicos fueron incluidos en la representación reticular como objetos y sus rasgos asociados como sus atributos.

Por ejemplo, el modelo KNS del numeral 5.4.2, no presenta RESQ, su traza es negativa ($tr(Jac) < 0$), su determinante es positivo ($det(Jac) > 0$), sus estados estacionarios son racémicos, se caracteriza por tener unos pasos de reacción específicos y su cambio energético global fue de $-36,40 \text{ kJ/mol}$. Además, el modelo KNS u objeto KNS correspondió, en orden, a los procesos químicos siguientes:

- Proceso de condensación o producción directa de los enantiómeros de α - aminopropionitrilos ($INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$, $INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$).

- Proceso de producción autocatalizada de los enantiómeros de α -aminopropionitrilos ($INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$, $INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$).
- Proceso de hidrólisis de los α -aminopropionitrilos hasta Alanina ($L-CN + 2H_2O \rightarrow L-AA + NH_3$, $D-CN + 2H_2O \rightarrow D-AA + NH_3$).

A partir de la información anterior se clasificó como proceso de condensación 1 (CONDEN1), a la producción directa del α -aminopropionitrilo L por condensación ($INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$) o proceso tipo 1 (proc1), que implica un proceso reversible (rever) y que presenta la producción del enantiómero L (l). En este proceso existe simetría quiral entre constantes de velocidad L y D (por ejemplo $k_1 = k_3$ y $k_2 = k_4$) (simeq) y tiene una energía de reacción ($\Delta\bar{G}_r$) de 0 kJ/mol .

La producción directa del α -aminopropionitrilo D por condensación ($INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$) o proceso tipo 1 (proc1), se clasificó como proceso de condensación 2 (CONDEN2) e implica un proceso reversible (rever), la producción del enantiómero D (d), es simétrico (simeq) con L y tiene la misma energía de reacción de 0 kJ/mol .

Entonces, se realizó el mismo análisis para todos los procesos químicos y para el objeto KNS y los resultados se encuentran consignados en la tabla **5-13**.

Tabla 5-13.: Tabla de objetos, atributos y su significado para el modelo KNS.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
Modelo KNS	KNS	
	nresq	No presenta RESQ
	traza(-)	La $tr(Jac)$ es negativa
	det(+)	El $det(Jac)$ es positivo
	ssrac	Estados estacionarios racémicos
	-36, 40	$\Delta\bar{G}_r = -36, 40 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.
Proceso de condensación 1	CONDEN1	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	l	Enantiómero implicado L
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodinámico
Proceso de condensación 2	CONDEN2	

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodinámico
Proceso autocatalítico 1	AUTOCAT1	
	proc2	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodinámico
Proceso autocatalítico 2	AUTOCAT2	
	proc2	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodinámico
Proceso de hidrólisis 1	HIDRO1	
	proc3	$L-CN + 2H_2O \rightarrow L-AA + NH_3$
	irrever	Proceso irreversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	-18, 20	$\Delta\bar{G}_r = -18, 20 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.
Proceso de hidrólisis 2	HIDRO2	
	proc3	$D-CN + 2H_2O \rightarrow D-AA + NH_3$
	irrever	Proceso irreversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	-18, 20	$\Delta\bar{G}_r = -18, 20 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.

El resultado de la clasificación de todos los modelos en objetos y atributos se encuentra en el anexo G.

5.7.2. Contexto Formal y Retícula Conceptual para la producción de aminoácidos

A continuación, se representa el estudio del rompimiento de la simetría quiral (RSQ) en un contexto formal. La representación del contexto formal (O, A, I) se realizó por la construcción de su tabla de incidencia, donde se colocó el conjunto de objetos formales O en la primera columna, el conjunto de atributos formales A en la primera fila y la relación de incidencia I (el objeto \mathbf{o} tiene el atributo \mathbf{a}) se marcó con una cruz en la intersección del objeto \mathbf{o} con el atributo \mathbf{a} . Una parte del contexto formal RSQ se encuentra en la tabla 5-14.

Tabla 5-14.: Contexto parcial del rompimiento de la simetría quiral (RSQ).

RSQ	resq	nresq	tr(+)	tr(-)	det(+)	det(-)	ssrac	ssnrac
KNS		x		x	x		x	
KNSLES		x		x	x		x	
KNSIC	x			x		x	x	x
KNSICLES		x		x		x	x	
KNSDEVP	x			x	x			x
KNSICDEVP	x			x		x	x	x
CONDEN1								
CONDEN2								
CONDEN3								
CONDEN4								
AUTOCAT1								
AUTOCAT2								
AUTOCAT3								
AUTOCAT4								
LES1								
LES2								
HIDRO1								
HIDRO2								
HIDRO3								
HIDRO4								
INHIB								

El contexto formal completo (O, A, I) fue reducido, debido a que algunos de sus atributos \mathbf{a} presentaron relación de incidencia con los mismos objetos \mathbf{o} . Por ejemplo, el subconjunto de atributos $\{det(+), proc3, -36, 40 \text{ y } -18, 20\}$ presentaron relación de incidencia I , únicamente con el subconjunto de objetos $\{RSQ, KNS, KNS-LES \text{ y } KNSDEVP\}$ y por lo tanto, se representó el subconjunto de atributos en cuestión como uno solo atributo $det(+)(proc3,-$

36, 40, -18, 20). Los otros subconjuntos de atributos que permitieron la reducción fueron $\{\text{resq,ssnrac}\}$, $\{\text{det}(-),\text{proc5},0,94\}$ y $\{\text{rever},0,0\}$. El contexto reducido se consignó en el anexo G. Para la representación del contexto reducido se tuvieron en cuenta un total de 21 objetos y 15 atributos.

De otra parte, se construyó la retícula conceptual $\mathfrak{B}(O, A, I)$ del contexto formal (O, A, I) del RSQ con el uso del software ConExp-1-3³⁰. La retícula conceptual $\mathfrak{B}(O, A, I)$ construida se encuentra en la figura 5-19.

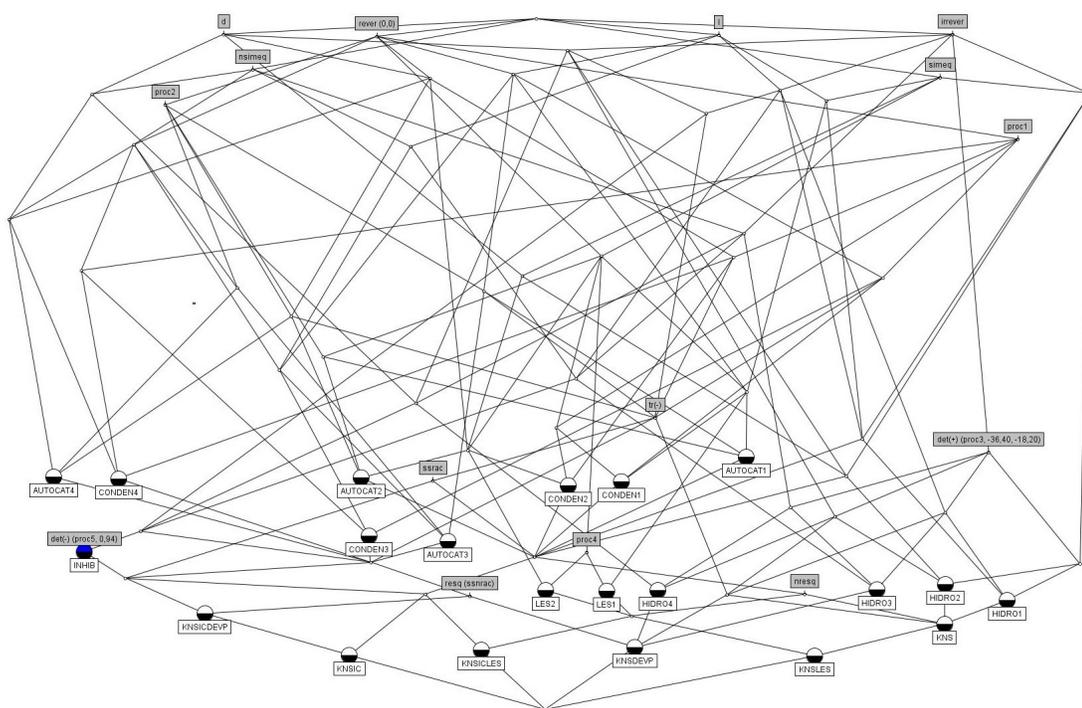


Figura 5-19.: Retícula conceptual $\mathfrak{B}(O, A, I)$ del contexto formal (O, A, I) de rompimiento de la simetría quiral (RSQ).

A partir de la retícula construida se hallaron 77 conceptos con 180 aristas o relaciones entre conceptos formales y una altura de la retícula de 10 para los conjuntos parcialmente ordenados. En el anexo H se encuentra el esquema ampliado de la retícula conceptual del REQ.

Los conceptos formales C_n son los pares ordenados (O_n, A_n) , donde, O_n es el conjunto de objetos formales del concepto y A_n el conjunto de atributos formales. La extensión O_n (conjunto de objetos) del concepto (O_n, A_n) o nodo de la retícula $\mathfrak{B}(O, A, I)$, se puede recuperar desde esta última si se trazan todos los caminos en sentido ascendente y que terminan en el nodo en cuestión y se recopilan todos los objetos de los caminos, incluidos los del nodo

³⁰Software específico para los estudios por análisis formal de conceptos (FCA), de uso libre, amplia aplicación y robustez.

correspondiente. Por ejemplo, en la figura 5-20 se encuentra señalado el concepto formal C_1 , sus objetos formales son AUTOCAT3, KNSICDEVP, KNSIC, KNSICLES y KNSDEVP, que se recopilaron siguiendo el orden ascendente de la flecha verde de la misma figura.

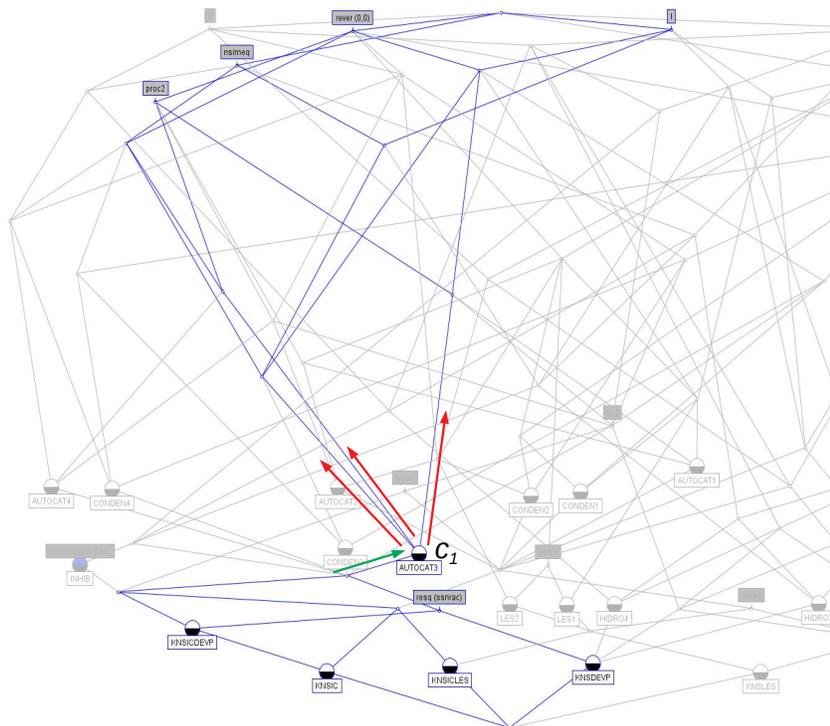


Figura 5-20.: Concepto formal C_1 y los caminos de recuperación de su extensión (verde) e intensión (rojos) desde la retícula del RSQ.

La intensión A_n (conjunto de atributos) del concepto formal (O_n, A_n) , se recupera recopilando todos los atributos que se encuentren en todos los caminos ascendentes de la retícula que comienzan en el nodo o concepto analizado y se incluyen aquellos que se encuentren en el mismo nodo. Para el concepto C_1 de la figura 5-20 sus tributos son todos aquellos que se encuentran en los caminos señalados por las flechas rojas, específicamente, proc2, nsimeq, rever(0,0) y l.

Entonces, el concepto C_1 fue:

$$(O_1, A_1) = (\{\text{AUTOCAT3}, \text{KNSICDEVP}, \text{KNSIC}, \text{KNSICLES}, \text{KNSDEVP}\}, \{\text{proc2}, \text{nsimeq}, \text{rever}(0,0), \text{l}\})$$

El significado de este concepto formal fue que todos los objetos del conjunto O_1 tienen todos los atributos del conjunto A_1 . Es decir, los modelos KNSICDEVP, KNSIC, KNSICLES, KNSDEVP y el proceso AUTOCAT3 tienen procesos reversibles tipo 2, no presentan simetría quiral entre constantes y producen al enantiómero L . Lo que es correcto de acuerdo

$$proc1, proc2, simeq, irrever, rever(0, 0), l, d\} \supset \{proc4, simeq, rever(0, 0), l\}, \quad (5-181)$$

lo que prueba que C_3 es un subconjunto de C_2 .

Al nodo inferior de la retícula $\mathfrak{B}(O, A, I)$ se le denomina el ínfimo de la retícula del rompimiento de la simetría quirál $InfRSQ$ y se puede observar en la figura 5-22. Este concepto corresponde a todos los atributos o características del RSQ y el objeto que se colocaría en dicho nodo es RSQ. Al nodo superior de la retícula se le denomina el supremo de la retícula del rompimiento de la simetría quirál $SupRSQ$ y se puede observar en la misma figura. Este nodo corresponde al atributo que comparten todos los conceptos formales. En este caso no existe un atributo que compartan todos los nodos o conceptos formales de la retícula del RSQ y por eso su intensión es el conjunto vacío.

Entonces, cuando se colocan los conceptos en su relación de orden ascendente desde el $InfRSQ$ hasta el $SupRSQ$ se obtienen los conjuntos parcialmente ordenados. La altura de la retícula indica el número máximo de niveles gerárquicos de conceptos en un conjunto parcialmente ordenado o relaciones concepto - superconcepto. Como para esta retícula la altura fue de 10, entonces se pueden ordenar parcialmente conceptos formales hasta un número máximo de 10 jerarquías de conceptos formales. De ser necesario algún conjunto parcialmente ordenado del RSQ, se obtendrá de acuerdo con las convenciones antes mencionadas.

5.7.3. Hipótesis o verdades

Finalmente, se determinó la base de Duquenne - Guigues del contexto formal de RSQ. La base de Duquenne-Guigues es el conjunto de implicaciones [91]:

$$\mathcal{L} := \{A_m \implies A_{m+1} \mid A_m \text{ es una pseudo-intensión}\}, \quad (5-182)$$

tales que dicho conjunto \mathcal{L} no es redundante y es completo. Este conjunto \mathcal{L} o Base³¹ de Duquenne - Guigues, es una base canónica³² y tiene la propiedad de que para cada implicación que ocurre en el conjunto de todos los atributos, es parte constitutiva de esta implicación la intensión de un concepto.

Una implicación entre atributos $A_m \implies A_{m+1}$ para el contexto del RSQ, consiste de dos subconjuntos A_m y A_{m+1} del conjunto de atributos A del contexto formal (O, A, I) del RSQ, donde el conjunto A_m es denominado la premisa y A_{m+1} es denominado la conclusión de dicha implicación. $A_m \implies A_{m+1}$ es válida (mantenida en) el contexto (O, A, I) del RSQ, si la siguiente afirmación es verdadera:

³¹Una base, para una retícula conceptual, es un conjunto finito de elementos (objetos, atributos o implicaciones, entre otros) que genera la totalidad de la red y que representa de una sola forma cada nodo de la red y sus conexiones.

³²En matemáticas se denomina base canónica a toda base esencial y que generalmente es binaria.

Para todo \mathbf{o} de O : si todo atributo de la premisa A_m aplica para el objeto \mathbf{o} , entonces, todo atributo de la conclusión A_{m+1} también aplica para \mathbf{o} .

En total se hallaron 22 implicaciones entre atributos para el contexto (O, A, I) del rompimiento de la simetría quiral (RSQ). La implicaciones fueron las siguientes:

$$1 < 4 > \text{det}(-)(\text{proc5}, 0,94) \implies \text{irrever nsimeq l d};$$

$$2 < 10 > \text{proc1} \implies \text{rever}(0,0);$$

$$3 < 10 > \text{proc2} \implies \text{rever}(0,0);$$

$$4 < 7 > \text{det}(+)(\text{proc3}, -36,40, -18,20) \implies \text{irrever};$$

$$5 < 4 > \text{proc4} \implies \text{rever}(0,0) \text{ simeq};$$

$$6 < 7 > \text{l d} \implies \text{irrever};$$

$$7 < 6 > \text{tr}(-) \implies \text{rever}(0,0) \text{ proc1 proc2 irrever l d};$$

$$8 < 3 > \text{resq}(\text{ssnrac}) \implies \text{rever}(0,0) \text{ proc1 proc2 irrever nsimeq l d tr}(-);$$

$$9 < 3 > \text{nresq} \implies \text{ssrac rever}(0,0) \text{ proc1 proc2 irrever simeq l d tr}(-);$$

$$10 < 5 > \text{ssrac} \implies \text{rever}(0,0) \text{ proc1 proc2 irrever l d tr}(-);$$

$$11 < 6 > \text{rever}(0,0) \text{ proc1 proc2} \implies \text{irrever l d tr}(-);$$

$$12 < 6 > \text{rever}(0,0) \text{ irrever} \implies \text{proc1 proc2 l d tr}(-);$$

$$13 < 2 > \text{rever}(0,0) \text{ proc2 proc4 simeq} \implies \text{nresq ssrac proc1 irrever l d tr}(-);$$

$$14 < 2 > \text{rever}(0,0) \text{ proc1 proc4 simeq} \implies \text{nresq ssrac proc2 irrever l d tr}(-);$$

$$15 < 2 > \text{simeq nsimeq} \implies \text{ssrac rever}(0,0) \text{ det}(-)(\text{proc5}, 0,94) \text{ proc1 proc2 irrever l d tr}(-);$$

$$16 < 3 > \text{det}(+)(\text{proc3}, -36,40, -18,20) \text{ irrever l d} \implies \text{rever}(0,0) \text{ proc1 proc2 tr}(-);$$

17 < 4 > irrever simeq l d \implies ssrc rever(0,0) proc1 proc2 tr(-);

18 < 1 > rever(0,0) proc1 proc2 det(+)(proc3, -36,40, -18,20) irrever nsimeq l d tr(-)
 \implies resq(ssnrac);

19 < 3 > rever(0,0) det(-)(proc5, 0,94) proc1 proc2 irrever nsimeq l d tr(-) \implies ssrc;

20 < 3 > ssrc rever(0,0) proc1 proc2 irrever nsimeq l d tr(-) \implies det(-)(proc5, 0,94);

21 < 2 > ssrc rever(0,0) proc1 proc2 det(+)(proc3, -36,40, -18,20) irrever l d tr(-) \implies
 nresq simeq;

22 < 1 > nresq ssrc rever(0,0) det(-)(proc5, 0,94) proc1 proc2 irrever simeq nsimeq l d
 tr(-) \implies proc4.

Cada implicación tiene el siguiente formato:

< Número de objetos > A_m (Premisa) \implies A_{m+1} (Conclusión),

- # significa el número asignado a la implicación en la lista.
- “Número de objetos” significa para cuantos objetos del contexto es válida la implicación.
- A_m (Premisa) y A_{m+1} (Conclusión) son generalmente listas de nombres de atributos (o intensiones) que ocurren en la premisa y en la conclusión.

Algunas implicaciones se reescribieron porque no solo representaban condiciones necesarias (\implies), sino que también implicaron condiciones necesarias y suficientes (\iff). En este punto se aclararon dos implicaciones matemáticas usadas frecuentemente. Matemáticamente se plantearon así:

Sean P y C dos sentencias. Entonces,

$$P \iff C \text{ (condición necesaria y suficiente),} \quad (5-183)$$

Se lee, P si y solo si C y C si y solo si P.

Ambas se deben cumplir simultáneamente. Es decir que P implica C y C implica P.

$$P \implies C \text{ (condición necesaria),} \quad (5-184)$$

Se lee, P entonces C.

Aquí se cumple P pero se necesita de C o P implica C . Esto no quiere decir que otras sentencias distintas de P no requieran de C , puede haber más. A continuación se presentan las interpretaciones de las implicaciones de la base de Duquenne - Guigues para el contexto (O, A, I) del RSQ.

Se comenzó con la revisión de las implicaciones que presentaron condición necesaria (entonces, \implies). Del contexto (O, A, I) del RSQ, cuatro objetos cumplen la primera implicación, INHIB, KNSIC, KNSICDEVP y KNSICLES. La implicación presenta que para que pueda ocurrir irrever, nsimeq, l y d, se requiere de $\det(-)$ (proc5, 0,94). La interpretación es la siguiente: los modelos KNSIC, KNSICDEVP Y KNSICLES, además del proceso de inhibición INHIB, requieren que el $\det(Jac)$ sea negativo, que ocurra la reacción de inhibición cruzada con formación del dímero aquiral ($\Delta\overline{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$), para que exista un proceso irreversible, sin simetría quiral entre constantes y que se formen enantiómeros L y D . Por supuesto que los modelos mencionados requieren el proceso de inhibición cruzada (que tiene un $\Delta\overline{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$), y $\det(-)$ para un posible rompimiento de simetría, que de todas maneras los modelos presentaron irreversibilidad debido al proceso de inhibición y que no tiene simetría quiral, pero permiten la formación de enantiómeros L y D , entre sus estados estacionarios.

Las implicaciones 2 y 3 aplican para 10 objetos entre los que están KNS, KNSIC, KNSLES, KNSICLES, KNSDEVP Y KNSICDEVP, y presentan que debe existir rever(0,0) para que ocurran proc1 y proc2. Su interpretación es clara ya que expresa que para que puedan ocurrir los procesos tipo 1 y 2, debe existir antes condición de equilibrio químico que se caracteriza por tener un $\Delta\overline{G}_r = 0,0 \text{ kJ/mol}$. Pues, precisamente esos dos tipos de proceso (1 y 2) son procesos reversibles, con $\Delta\overline{G}_r = 0,0$ que caracteriza a los procesos en equilibrio.

Las implicaciones 4 y 6 aplican a 7 objetos entre los que se encuentran KNS, KNSLES, KNSDEVP e implican que $\det(+)$ (proc3, -36, 40, -18, 20), l y d , requieren de irrever. La interpretación fue que en los modelos KNS, KNSLES Y KNSDEVP, se requiere la irreversibilidad para que puedan ocurrir simultáneamente los procesos tipo 3, con energías asociadas $\Delta\overline{G}_r$ de $-36,40 \text{ kJ/mol}$ y $-18,20 \text{ kJ/mol}$, la producción de enantiómeros L y D y para que el $\det(Jac)$ sea positivo. Es decir, la irreversibilidad es requerida para la producción de enantiómeros L y D , lo que está en concordancia con los modelos KNS, KNSLES y KNSDEVP y asociados a los procesos tipo 3 que tienen las energías negativas mencionadas y lo más importante, la irreversibilidad es requisito para que el determinante de la Jacobiana sea positivo, o sea, que el sistema sea estable.

La implicación 5 aplica para los objetos LES1, LES2, KNSLES KNSICLES y presenta que el proc4 requiere de rever(0,0) y simeq. Entonces, para que ocurra el proceso tipo 4 se requiere que existan condiciones reversibles (con $\Delta\overline{G}_r = 0,0 \text{ kJ/mol}$) y simetría quiral entre cons-

tantes de velocidad. Esta es una implicación que presenta un resultado que ya se conocía del estudio del RSQ. Exactamente los procesos tipo 4 implican reacciones LES, por esto los modelos KNSLES y KNSICLES requieren reversibilidad y simetría quiral para que ocurran los procesos LES en dichos modelos.

La implicación 8 se refirió a que en los objetos KNSIC, KNSDEVP y KNSICDEVP el $\text{resq}(\text{ssnrac})$ requiere previamente $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , irrever , nsimeq , l , d , $\text{tr}(-)$. Se interpreta que en los modelos mencionados se requiere que los procesos reversibles tipo 1 y 2 ocurran, con un factor de irreversibilidad y sin simetría quiral entre constantes, con producción de enantiómeros L y D y que la traza de la Jacobiana sea menor de cero ($\text{tr}(\text{Jac}) < 0$) para que puedan existir los enantiómeros y esto permite que se dé el rompimiento espontáneo de simetría quiral. En los modelos KNSIC, KNSDEVP y KNSICDEVP, parte de su mecanismo depende de las reacciones reversibles tipo 1 y 2 y un proceso irreversible final, que no permite la simetría quiral al igual que la DEVP, pero que facilitan la producción enantiómeros L y D en estados estacionarios inestables y que permiten el rompimiento espontáneo de simetría quiral.

En la implicación 9 que aplica para los objetos KNS, KNSLES y KNSICLES, se debe primero garantizar nresq para que puedan ocurrir ssrac , $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , irrever , simeq , l , d y $\text{tr}(-)$. La garantía de no rompimiento de simetría quiral es requerida para garantizar estados estacionarios racémicos, con procesos reversibles tipo 1 y 2, con condición irreversible en el paso final, simetría quiral, producción de enantiómeros L y D y que el sistema químico presente traza de la Jacobiana menor a cero ($\text{tr}(\text{Jac}) < 0$).

Los objetos KNSIC y KNSICLES están relacionados con la implicación 15, ya que en estos se requiere simeq y nsimeq para que ocurra ssrac , $\text{rever}(0,0)$, $\text{det}(-)(\text{proc5}, 0,94)$, proc1 , proc2 , irrever , l , d , $\text{tr}(-)$. Exactamente esta implicación describe que en los modelos KNSIC y KNSICLES se reúnen condiciones de simetría y no simetría quiral en sus constantes de velocidad y esto permite que los sistemas químicos con procesos reversibles tipo 1 y 2, un proceso irreversible tipo 5 con energía de reacción positiva ($0,94 \text{ kJ/mol}$), produzcan enantiómeros L y D con estados estacionarios racémicos, con posibilidad de rompimiento de simetría quiral ya que su Jacobiana presenta traza y determinante negativos.

La implicación 16 aplica para los objetos KNS, KNSLES y KNSDEVP, se interpreta como: $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , $\text{tr}(-)$, requieren previamente de $\text{det}(+)(\text{proc3}, -36, 40, -18, 20)$, irrever , l y d . Es decir, que en los modelos KNS, KNSLES y KNSDEVP, es necesario que se dé un proceso irreversible tipo 3 (que es favorable termodinámicamente) una producción de enantiómeros L y D y que el sistema pueda ser estable (el determinante de la Jacobiana de los sistemas químicos son positivos), para que ocurran los procesos reversibles tipo 1 y 2 en condición de estabilidad (traza de la Jacobiana del sistema negativa). Si el determinante del

sistema es positivo y luego su traza es negativa, el sistema debería ser estable. Además, todos los sistemas implicados contienen el proceso irreversible tipo 3 que produce los enantiómeros L y D y que es requisito para la ocurrencia de las reacciones reversibles tipo 1 y 2. Esta implicación fue contraintuitiva, ya que la suposición es que el orden de los procesos era 1, 2 y 3, pero, se requiere primero el proceso tipo 3 y la producción de los enantiómeros, quizá para jalar la producción irreversible de los enantiómeros y mantener la producción de los mismos por procesos reversibles directos y autocatalíticos.

Los objetos KNS, KNSLES, KNSIC y KNSICLES, son los objetos asociados a la implicación 17, donde irrever , simeq , l y d , se requieren para que ocurran ssrac , $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 y $\text{tr}(-)$. Por lo tanto, en los modelos KNS, KNSLES, KNSIC y KNSICLES, se requieren previamente procesos reversibles tipo 1 y 2, con estados estacionarios posiblemente estables (la traza de la Jacobiana fue negativa), para que se den condiciones de irreversibilidad, con simetría quiral y producción de enantiómeros L y D . Los procesos reversibles de producción directa y autocatalítica de enantiómeros en posibles estados estacionarios estables ($\text{tr}(-)$) son necesarios para que en los modelos KNS, KNSLES, KNSIC y KNSICLES, se den condiciones irreversibles de producción simétrica de enantiómeros L y D .

El objeto de la implicación 18 es KNSDEVP, ya que se requiere $\text{resq}(\text{ssnrac})$ para que $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , $\text{det}(+)(\text{proc3}, -36, 40, -18, 20)$, irrever , nsimeq , l , d y $\text{tr}(-)$, ocurran. Entonces, es necesario que se de rompimiento espontáneo de simetría quiral con estados estacionarios no racémicos para que ocurran los procesos reversibles tipo 1 y 2, procesos irreversibles tipo 3 para la producción de enantiómeros L y D , sin simetría quiral en el modelo KNSDEVP y que de todas maneras el sistema tenga posibilidad de estados estacionarios estables (traza de la Jacobiana negativa).

La implicación 21 es válida para los objetos KNS y KNSLES donde se requiere de nresq y simeq para que se pueda dar ssrac , $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , $\text{det}(+)(\text{proc3}, -36, 40, -18, 20)$, irrever , l , d y $\text{tr}(-)$. Por lo tanto, con simetría quiral y sin rompimiento espontáneo de la simetría quiral en los modelos KNS y KNSLES, se posibilita la producción de enantiómeros L y D por lo procesos reversibles directos y autocatalizados acoplados a procesos irreversibles de inhibición cruzada, con estados estacionarios racémicos estables (determinante de la Jacobiana positivo). Es contraintuitiva esta implicación porque se espera lo contrario que los procesos reversibles directos y autocatalíticos acoplados al proceso irreversible de inhibición cruzada, con producción de enantiómeros L y D con estados estacionarios racémicos deben darse antes para que exista simetría quiral y no rompimiento de la simetría quiral.

La implicación 22 aplica para el objeto KNSICLES, donde se requiere proc4 , para que se pueda dar nresq , ssrac , $\text{rever}(0,0)$, $\text{det}(-)(\text{proc5}, 0,94)$, proc1 , proc2 , irrever , simeq , nsimeq , l , d y $\text{tr}(-)$. En el modelo KNSICLES se requirió de procesos tipo 4 o pasos LES para que se

podrían dar los procesos reversibles tipo 1 y 2 (con simetría quiral), acoplados al proceso irreversible tipo 5 (sin simetría quiral) y producción de enantiómeros L y D , en estados estacionarios racémicos, sin rompimiento espontáneo de la simetría quiral a pesar de que el sistema podría presentar inestabilidades (la traza y el determinante de la Jacobiana fueron negativos). Esta hipótesis es contraintuitiva porque todo se requiere para el proceso LES y no al contrario.

A continuación se presentan las implicaciones con condición necesaria y suficiente (si y solo si, \iff), y compuestas (\implies , \iff). Las implicaciones entre atributos 7, 11 y 12 aplican para los objetos KNS, KNSIC, KNSLES, KNSICLES, KNSDEVP y KNSICDEVP, e indican que se requiere para $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , irrever , l y d , previamente $\text{tr}(-)$; además, para que ocurriera $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc2 , se requirió de irrever , l , d y $\text{tr}(-)$; y finalmente, se necesitó proc1 , proc2 , l , d y $\text{tr}(-)$ para que pasara $\text{rever}(0,0)$ e irrever . Rearreglando las implicaciones, éstas quedan: $\text{proc2} \iff \text{proc1} \iff \text{irrever} \iff \text{tr}(-) \iff \text{rever} \implies l \text{ y } d$. Lo que se interpreta como: en todos los modelos estudiados se requirió la producción de enantiómeros L y D , para que se presentaran simultáneamente procesos reversibles directos y autocatalíticos, con condición irreversible y posibles estados estacionarios estables (la traza de la Jacobiana negativa). Parece que la producción de los enantiómeros L y D condicionaron los primeros procesos de los mecanismos de reacción de los modelos KNS, KNSIC, KNSLES, KNSICLES, KNSDEVP y KNSICDEVP y el valor de la traza ($\text{tr}(-)$). ¿Qué pasaría si no se producen enantiómeros al final de estos modelos? o ¿bajo que condiciones no se producen los enantiómeros en estos modelos? y ¿son accesibles esas condiciones desde el punto de vista químico?.

Las implicaciones 13 y 14 son válidas para los objetos KNSLES y KNSICLES, donde es necesario que se den nresq , ssrac , proc1 , irrever , l , d y $\text{tr}(-)$ para que ocurran $\text{rever}(0,0)$, proc2 , proc4 y simeq ; simultáneamente se debe dar nresq , ssrac , proc2 , irrever , l , d y $\text{tr}(-)$, para que ocurriera $\text{rever}(0,0)$, proc1 , proc4 y simeq . Cuando se reorganizan las implicaciones se obtiene la sentencia compuesta: $\text{rever}(0,0)$, proc4 , $\text{simeq} \implies \text{proc1} \iff \text{proc2} \implies \text{nresq}$, ssrac , irrever , l , d y $\text{tr}(-)$. La interpretación es la siguiente: en los modelos KNSLES y KNSICLES debe existir una condición irreversible que produzca enantiómeros L y D en estados estacionarios racémicos, posiblemente estables ($\text{tr}(-)$), sin rompimiento espontáneo de simetría quiral, para que ocurran los procesos directos y autocatalíticos simultáneamente y se puedan dar procesos reversibles LES con simetría quiral. Otra vez existe un condicionamiento de la producción de Alanina en mezcla racémica con simetría quiral para la ocurrencia de los procesos directo, autocatalítico y LES. ¿cómo puede darse este condicionamiento?.

A los objetos KNSIC, KNSICLES y KNSICDEVP les aplican las implicaciones 19 y 20, en las que se requirió de ssrac para que ocurrieran $\text{rever}(0,0)$, $\text{det}(-)(\text{proc5}, 0,94)$, proc1 , proc2 , irrever , nsimeq , l , d y $\text{tr}(-)$ y simultáneamente se debió dar $\text{det}(-)(\text{proc5}, 0,94)$ para

que ocurrieran $ssrac$, $rever(0,0)$, $proc1$, $proc2$, $irrever$, $nsimeq$, l , d y $tr(-)$. Reorganizadas las dos implicaciones se condensan en la siguiente sentencia: $rever(0,0)$, $proc1$, $proc2$, $irrever$, $nsimeq$, l , d y $tr(-) \implies ssrac \iff det(-)(proc5, 0,94)$. La interpretación fue: en los modelos $KNSIC$, $KNSICLES$ y $KNSICDEVP$, se requieren simultáneamente estados estacionarios racémicos, posiblemente inestables ($det(-)$) y proceso de inhibición cruzada, para que se produjeran procesos reversibles directos y autocatalíticos pero sin simetría quiral y condición irreversible para la producción de los enantiómeros L y D . La clave sería investigar que se requiere para partir de estados estacionarios racémicos (*¿inestables?*) con alguna condición irreversible y que se generen procesos reversibles sin simetría quiral y producción de enantiómeros L y D .

Hasta aquí, se halló el significado de las implicaciones entre atributos para el RSQ, dejando abiertas algunas preguntas para los modelos de rompimiento de simetría quiral (RSQ).

6. Conclusiones

Establecimiento de condiciones químicas específicas para la producción de aminoácidos:

- La ruta de Strecker fue seleccionada para la síntesis de aminoácidos, porque se ajusta a los procesos de producción de éstos en condiciones de la atmósfera prebiótica.
- A partir de la ruta de Strecker se estableció una etapa autocatalítica para la síntesis de aminoácidos y un producto en el paso de inhibición cruzada.
- Además, en esta ruta los α -aminonitrilos fueron seleccionados, por sus propiedades, tanto para la etapa autocatalítica como para el proceso de inhibición cruzada.

Establecimiento de condiciones particulares de la atmósfera prebiótica de la tierra, desde la literatura y con cálculos realizados en esta disertación, para la producción de aminoácidos:

- Se confirmaron termodinámicamente las atmósferas reductora para la primera atmósfera (CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2) y débilmente reductora para la atmósfera secundaria (CO , CO_2 , N_2 , H_2O y alguna concentración baja de las sustancias de la primera atmósfera), a partir de los diagramas de Látimer de Carbono, Nitrógeno y Alanina, construidos en este trabajo.
- Se estimaron el intervalo de temperatura y la presión atmosférica para la producción de Alanina.
- Se calcularon las concentraciones de aminoácidos y Alanina, para las fuentes energéticas disponibles. Esto fue la base para la determinación de las velocidades y constantes de reacción de producción de Alanina.
- Se establecieron los modelos KNS, KNS-LES, KNSIC y KNSIC-LES para el rompimiento estocástico de la simetría quiral (RESQ) y para el rompimiento determinístico de la simetría quiral (RDSQ), fueron establecidos los modelos KNS-DEVP y KNSIC-DEVP que incluyen la interacción electrodébil núcleo-electrón en moléculas quirales (DEVP).

Del rompimiento de la simetría quiral de Alanina en condiciones de la atmósfera prebiótica y de acuerdo con los modelos establecidos anteriormente:

- El uso del SNA permitió establecer el punto de partida para el análisis de los efectos de: las fluctuaciones estocásticas, la diferencia energética por violación de la paridad en moléculas quirales (DEVP) y la combinación de las dos, en el estudio del rompimiento de la simetría quiral en Alanina.
- La selección del SNA como metodología de estudio del comportamiento dinámico cualitativo de las redes estequiométricas estudiadas fue estratégico ya que se pudo caracterizar rápidamente el tipo de estabilidad de las redes y su carácter. Además, los criterios de estabilidad se encuentran más eficientemente usando SNA, que por otros métodos de análisis.
- El modelo KNS no presentó RESQ. Sin embargo cuando se incluyó la DEVP este produjo RDSQ.
- El modelo KNS-LES no presentó RESQ.
- El modelo KNSIC presentó RESQ. Cuando se incluyó la DEVP no cambio el comportamiento cualitativo del sistema.
- El modelo KNSIC- LES inicialmente presentó RESQ; pero, al someterlo a las ligaduras de simetría quiral y del principio del balance detallado, se tornó estable.
- La traza de la matriz Jacobiana de todos los modelos estudiados, tuvo valor negativo ($tr(Jac) < 0$), porque se presentó consumo de las especies enantioméricas.
- Los mecanismos de reacción que producen aminoácidos (KNS y KNS-DEVP), generan rompimiento de simetría quiral por mecanismos determinísticos (interacción electrodebil núcleo-electrón en moléculas quirales).
- Los mecanismos de reacción que producen dímero aquiral por inhibición cruzada (KNSIC y KNSIC-DEVP), presentaron rompimiento de simetría quiral por mecanismos estocásticos (fluctuación estocástica).
- La representación por FCA, permitió clarificar los mecanismos de reacción de los modelos usados en tipos de procesos involucrados y características o atributos asociados al rompimiento de la simetría quiral.

A. Diagramas de Látimer y Frost para Carbono y Nitrógeno

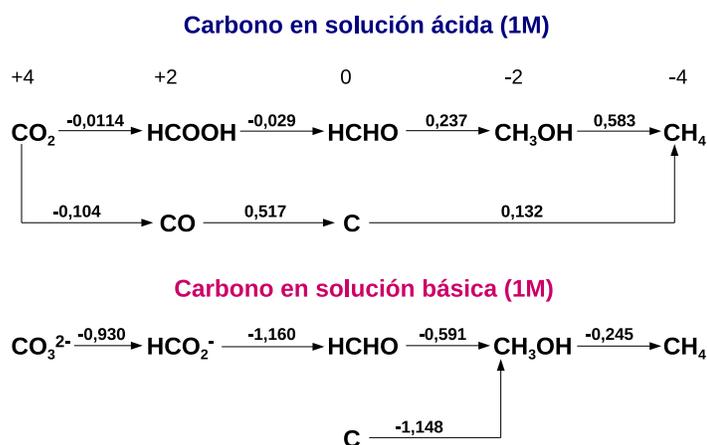


Figura A-1.: Diagramas de Latimer para Carbono. Tomados de [92].

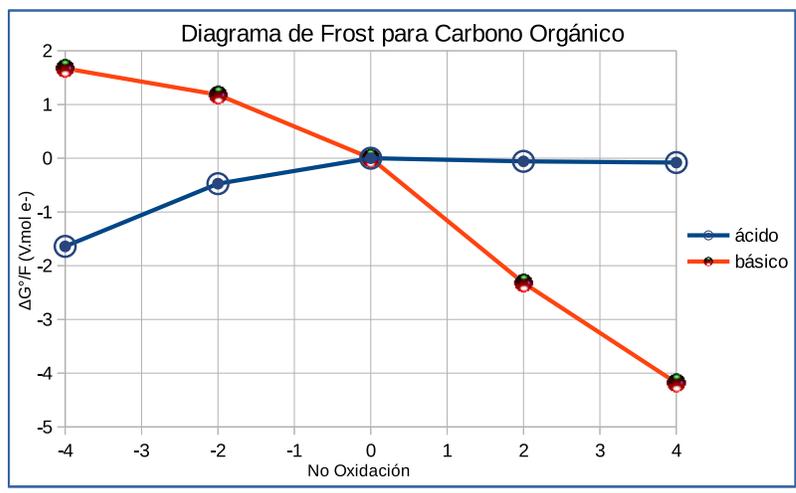


Figura A-2.: Diagrama de Frost para Carbono Orgánico a partir de los datos del diagrama de Latimer.

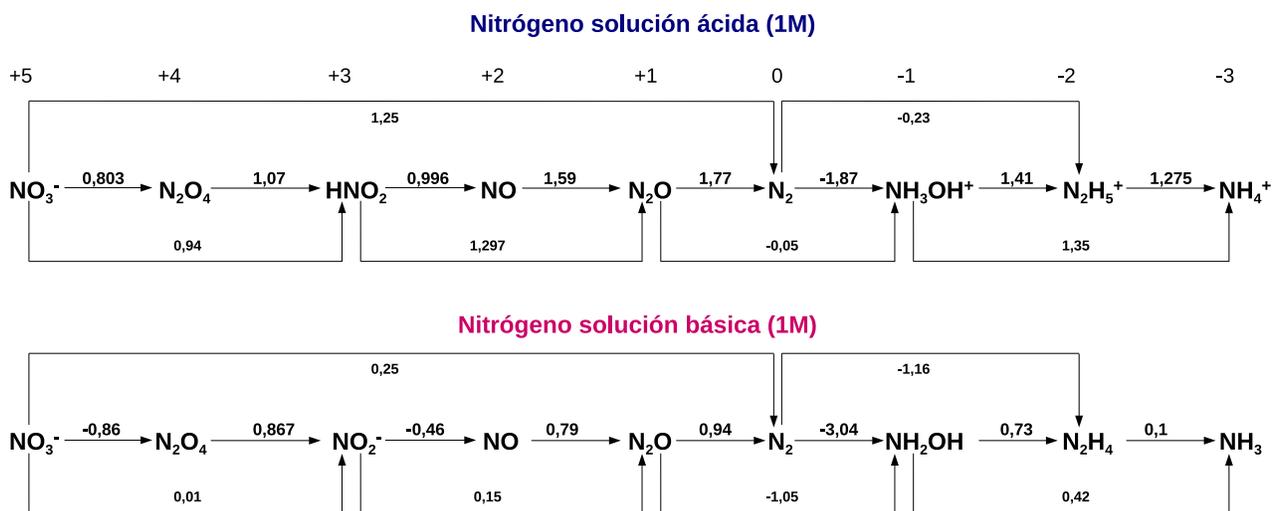


Figura A-3.: Diagramas de Latimer para Nitrógeno. Tomados de [92].

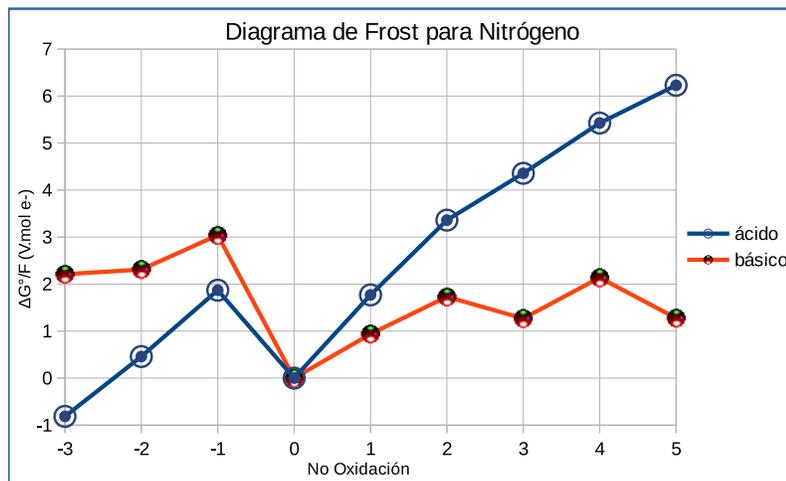


Figura A-4.: Diagrama de Frost para Nitrógeno. Tomado de [92].

B. Potencial Químico de Sustancias Gaseosas en Condiciones Ideales

A continuación se presentan los procedimientos para hallar el potencial químico de sustancias gaseosas en condiciones ideales y que cumplen el criterio del límite diluído.

B.1. La función de Partición para un Gas Ideal

La función de partición o *Zustandsumme* (suma de estados) fue introducida por Ludwig Boltzmann y contiene la información esencial sobre los estados energéticos (E_j) del sistema termodinámico. Se pueden obtener las propiedades termodinámicas del sistema en función de ésta. La expresión general para la función de partición canónica para una partícula simple es [85]:

$$q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T},$$

donde la suma se extiende para todos los niveles de energía ε_i y su degeneración g_i .

También se puede expresar la función de partición extendida a la suma de todos los estados cuánticos de la siguiente manera:

$$q = \sum e^{-\varepsilon_j/k_B T}.$$

Dado que la energía total de una partícula en estado gaseoso y bajo condiciones ideales puede ser escrita como la suma de las energías independientes¹ ($\varepsilon_j = \varepsilon_{j,t} + \varepsilon_{j,r} + \varepsilon_{j,v} + \varepsilon_{j,e} + \varepsilon_{j,n}$)

¹La separación en términos independientes de energía traslacional (t), rotacional (r), vibracional (v), electrónica (e) y nuclear (n) es sólo aproximada, excepto para la traslación, ya que los modos de energía no son completamente independientes, pero en la mayoría de los casos es satisfactoria. La separación de los movimientos electrónicos y vibracionales sólo se justifica siempre y cuando el gas ideal esté ocupando el estado electrónico fundamental o basal (pues de otro modo las características vibracionales dependen del estado electrónico). La separación de los modos de vibración y rotación está justificada en la medida en que la constante rotacional sea independiente del estado vibracional [92].

o asociadas a sus movimientos independientes, con números cuánticos independientes, entonces, la función de partición puede ser expresada como el producto de las funciones de partición de la partícula de la siguiente forma:

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n.$$

B.1.1. Temperatura característica

Un parámetro importante en termodinámica estadística es la temperatura característica θ , que puede ser asociada con la fracción de estados excitados² del sistema termodinámico a la temperatura T . A continuación se presenta la expresión general para la temperatura característica de cada modo de energía [93, 94]:

$$\theta = \frac{\varepsilon}{k_B}; \quad \text{en número de onda, } \theta = \frac{hc}{k_B} \tilde{\varepsilon}. \quad (\text{B-1})$$

Temperatura característica traslacional

$$\theta_t = \frac{hc}{k_B} \alpha_t \quad \text{con} \quad \alpha_t = \frac{h}{8mcV^{2/3}},$$

α_t es el parámetro traslacional asociado a la partícula como un todo y m es su masa total ($\sum m_i$).

Temperatura característica rotacional

$$\theta_{r_i} = \frac{hc}{k_B} B_{e_i} \quad \text{con} \quad B_{e_i} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{e_i}},$$

B_{e_i} es el parámetro rotacional de la partícula respecto a la coordenada i , con momento de inercia I_{e_i} .

Temperatura característica vibracional

$$\theta_{v_i} = \frac{hc}{k_B} \omega_{e_i},$$

ω_{e_i} es la frecuencia normal o fundamental para el enlace i o modo normal i .

²Para $T = \theta$ el número de estados excitados es aproximadamente del 37% [93].

Temperatura característica electrónica

$$\theta_{e_i} = \frac{hc}{k_B} T_{e_i} \quad \text{donde} \quad T_{e_i} \text{ se encuentra tabulado,}$$

T_{e_i} es la diferencia energética del potencial de morse entre estados electrónicos basal y excitado i .

Finalmente, en las expresiones anteriores V es el volumen del recipiente en el que se mueve la partícula (en m^3), m es la masa atómica o molecular de la partícula del gas (en kg), k_B es la constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} J/K$), T es la temperatura (en Kelvin), h es la constante de Plank ($6,62607 \times 10^{-34} Js$) y c es la velocidad de la luz en el vacío³ ($2,99792458 \times 10^8 m/s$).

En la siguiente tabla se presentan los valores de la temperatura característica para los diferentes modos de energía molecular y atómica [93].

Modo	Longitud de Onda	Espectroscopía	θ (K)
Rotacional	0,05 – 1 cm	Microondas	1,5 – 30
Vibracional	1 – 2 μm	IR	800 – 1500
Excitación electrónica	100 – 700 nm	UV/Vis	$10^4 - 10^5$

Para temperaturas normales se puede despreciar la contribución nuclear⁴. A temperaturas ordinarias los niveles rotacionales están completamente excitados y el argumento semi-clásico⁵ es válido, diferente a los niveles vibracionales que se encuentran parcialmente excitados o a los niveles electrónicos que se encuentran en el estado basal y el argumento semi-clásico no es válido.

B.1.2. Función de partición traslacional

La función de partición traslacional para el gas ideal tiene en cuenta que las partículas se encuentran, en su movimiento, confinadas a una caja rectangular de lados x , y y z con medidas a , b y c , respectivamente, que dan un volumen para la caja V ($a \times b \times c$). Con un tratamiento semi-clásico se obtiene la siguiente la función de partición traslacional para una partícula:

³Estos valores fueron tomados el 12-08-2015 de: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.

⁴La contribución nuclear puede despreciarse debido a que las transiciones en los niveles de energía nuclear no están implicados en las reacciones químicas.

⁵Debido a que los niveles energéticos se encuentran muy cerca, la sumatoria se puede aproximar por una integral dentro de los mismos límites.

$$q_t = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{B-2})$$

B.1.3. Función de partición rotacional (molecular)

Para la función de partición rotacional se debe tener en cuenta la solución de la ecuación de Schrödinger para los valores propios de la energía E^J que da lo siguiente:

$$\text{Valores propios } E^J = \varepsilon_r^J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \text{ con condición de cuantización } J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{y } g_J = (2J+1).$$

Desde donde se obtienen a partir de la aproximación semi-clásica las funciones de partición rotacional para moléculas lineales y no lineales.

Función de partición rotacional molécula diatómica

Para saber cual es la función de partición rotacional para una molécula diatómica se tiene en cuenta el protocolo de evaluación de la función de partición rotacional ($PEFPR = T/\theta_r$), de la siguiente manera [94]:

Si $T/\theta_r \leq 3$ se utiliza la fórmula,

$$q_r = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{[-J(J+1)\theta_r/T]}. \quad (\text{B-3})$$

Si $3 < T/\theta_r \leq 30$ se utiliza la fórmula,

$$q_r = \frac{T}{\sigma\theta_r} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right] = \frac{T}{\sigma\theta_r} q_{rc}. \quad (\text{B-4})$$

Si $T/\theta_r > 30$ se utiliza la fórmula,

$$q_r = \frac{T}{\sigma\theta_r}. \quad (\text{B-5})$$

Para las moléculas diatómicas,

$$\theta_r = \frac{hc}{k_B} B_e \quad \text{con} \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} \quad \text{e} \quad I_e = \mu r_e^2,$$

I_e es el momento de inercia de la molécula diatómica, μ es la masa reducida del sistema y r_e es la separación internuclear para el equilibrio termodinámico del sistema.

Deben tenerse en cuenta algunas consideraciones adicionales de simetría. Para moléculas diatómicas hay estados degenerados adicionales (éstas tienen solo dos grados de libertad rotacional). Por lo tanto, se introdujo el factor de simetría⁶ σ que tiene en cuenta la geometría de la molécula. Para moléculas diatómicas homonucleares el valor de σ es 2 y para heteronucleares σ vale 1.

Función de partición rotacional molécula poliatómica

Para moléculas poliatómicas se deben tener en cuenta los momentos de inercia de las tres coordenadas (pueden ser X, Y y Z) y la simetría de la molécula. Si la molécula tiene simetría lineal se emplea la misma función de partición que para moléculas diatómicas, excepto que el factor de simetría depende de si la molécula es simétrica (como CO₂) y su valor será 2 y si no lo es el valor de σ será 1. Además, el momento de inercia debe calcularse de la siguiente manera:

$$I_e = \sum m_i x_i^2, \quad (\text{B-6})$$

donde x_i representa la distancia del átomo i respecto al centro de masa de la molécula y m_i es la masa de dicho átomo.

Para moléculas poliatómicas no lineales se emplea la siguiente función de partición:

$$q_r = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi T^3}{\theta_{r_x} \theta_{r_y} \theta_{r_z}}} \quad \text{con} \quad \theta_{r_i} = \frac{hc}{k_B} B_{e_i} = \frac{h^2}{8\pi^2 k_B I_{e_i}}. \quad (\text{B-7})$$

Donde θ_{r_i} es la temperatura característica del movimiento rotacional en torno a la coordenada cartesiana i e I_{e_i} es el momento de inercia de la molécula en dicha coordenada.

Los tres momentos de inercia principales para una molécula poliatómica son:

$$I_{e_x} = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2), \quad (\text{B-8})$$

$$I_{e_y} = \sum m_i (x_i^2 + z_i^2), \quad (\text{B-9})$$

$$I_{e_z} = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (\text{B-10})$$

⁶El factor de simetría tiene en cuenta la distinguibilidad o no de las partículas, ante rotaciones.

x_i , y_i y z_i son las distancias del átomo i al centro de masa de la molécula y se calculan de la siguiente manera:

$$\sum m_i x_i = \sum m_i y_i = \sum m_i z_i = 0. \quad (\text{B-11})$$

Un caso particular es cuando la molécula presenta simetría esférica (trompo esférico) entonces, $I_{e_x} = I_{e_y} = I_{e_z}$ y la función de partición se convierte en:

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_r} \right)^{3/2}. \quad (\text{B-12})$$

El otro caso particular se presenta cuando la molécula tiene algún tipo de simetría (trompo simétrico) y entonces, $I_{e_x} = I_{e_y} \neq I_{e_z}$ y la función de partición para la molécula es:

$$q_r = \frac{1}{\sigma \theta_{r_x}} \sqrt{\frac{\pi T^3}{\theta_{r_z}}}. \quad (\text{B-13})$$

B.1.4. Función de partición vibracional (molecular)

La función de partición vibracional se obtiene de la solución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador cuántico cuyos valores propios de la energía son:

$$E = \varepsilon_v^s = \left(s + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(s + \frac{1}{2} \right) hc\omega \quad \text{con } s = 0, 1, 2, \dots$$

Si se tiene en cuenta que cuando $s = 0$ la energía da un valor de $\varepsilon_v^0 = \frac{1}{2}hc\omega$ y es constante en el sistema molecular, entonces dicho valor se puede sumar al final. Esta es la llamada energía de punto cero vibracional. Ahora, se plantea la solución para la función de partición vibracional cuyos valores de energía presentan número cuántico s mayor de cero ($s > 0$) y se obtiene la siguiente función de partición:

$$q_v = \prod_{i=1}^m \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v_i}/T}} \quad \text{con} \quad \theta_{v_i} = \frac{hc}{k_B} \omega_{e_i}, \quad (\text{B-14})$$

donde ω_{e_i} es la frecuencia normal o fundamental del enlace molecular i en cm^{-1} y que se obtiene desde el espectro correspondiente.

En particular para una molécula diatómica se tiene que:

$$\omega_{e_i} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_0}{\mu}} = \frac{\nu_i}{c}, \quad (\text{B-15})$$

donde μ es masa reducida del sistema, k_0 es una constante relacionada con la frecuencia de oscilación convencional ($k_0 = \mu(2\pi\nu)^2$), r_e es la separación internuclear para el equilibrio termodinámico y ν_i se puede interpretar como la frecuencia convencional para el oscilador armónico.

Se vuelve a recordar que las frecuencias normales o fundamentales (ω_{e_i}) se obtienen de las señales espectroscópicas correspondientes a cada molécula.

B.1.5. Función de partición electrónica

La función de partición electrónica atómica o molecular es:

$$q_e = g_0 e^{-\theta_{e_0}/T} + g_1 e^{-\theta_{e_1}/T} + g_2 e^{-\theta_{e_2}/T} + \dots \quad (\text{B-16})$$

Donde la degeneración del estado electrónico i para un átomo o una molécula está dada por:

$$g_i = 2J_i + 1 \text{ (átomo)} \quad \text{o} \quad g_i = 2\Omega_i + 1 \text{ (molécula)}.$$

Pero, si las energías en un átomo o una molécula son medidas con respecto al estado electrónico fundamental o basal, la función de partición electrónica atómica o molecular queda:

$$q_e = g_0 + g_1 e^{-\theta_{e_1}/T} + g_2 e^{-\theta_{e_2}/T} + \dots \quad (\text{B-17})$$

Sin embargo, para una molécula solo las propiedades termodinámicas del estado basal se pueden calcular por combinación del primer término ($g_0 e^{-\theta_{e_0}/T}$) con las funciones de rotación y vibración del estado electrónico basal y la función de partición traslacional. Para los niveles electrónicos excitados representados por los términos $g_1 e^{-\theta_{e_1}/T}$, $g_2 e^{-\theta_{e_2}/T}$ y mayores, las frecuencias vibracionales y rotacionales son diferentes de aquellas del estado basal. A menudo los estados electrónicos excitados de las moléculas tienen energías mucho mayores, entonces éstas afectan los cálculos de las propiedades termodinámicas solo para temperaturas muy altas y se pueden despreciar en la función de partición.

La función de partición del sistema termodinámico depende de si las partículas son distinguibles o indistinguibles, o del estado del sistema, basal o excitado, entre otras condiciones.

La función de partición⁷ para un sistema gaseoso de N de partículas idénticas en condiciones ideales⁸ es la siguiente:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (\text{partículas indistinguibles}). \quad (\text{B-18})$$

Para el caso de un sistema con partículas distinguibles, por ejemplo un cristal sólido, la función de partición que se emplea es:

$$Q = q^N \quad (\text{partículas distinguibles}). \quad (\text{B-19})$$

B.2. Determinación del Potencial Químico

Desde un punto de vista físico el potencial químico es una medida del efecto, sobre la función de Gibbs, de una sustancia introducida en el sistema químico⁹. Si se parte de la energía libre de Helmholtz [43]:

$$A = -k_B T \ln Q,$$

y si se conoce ésta en función de sus variables naturales, entonces las demás propiedades termodinámicas del sistema pueden calcularse con respecto a dichas variables naturales. Una vez hallada la energía libre de Helmholtz en función de T , V y $\{N_i\}$, la entropía, la presión y el potencial químico pueden calcularse así:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \{N_i\}}, \quad (\text{B-20})$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}}, \quad (\text{B-21})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, \{N_{j \neq i}\}}. \quad (\text{B-22})$$

⁷La función de partición para un sistema de N partículas idénticas, indistinguibles, no interactuantes y que cumplen la condición del límite diluido [$\frac{Q}{N} = e^{-\mu/k_B T} \gg 1$ ($g_i \gg N_i$)] es:

$$Q = \frac{q^N}{N!}.$$

⁸Se asumen condiciones ideales para los gases que constituyeron la atmósfera prebiótica y que estuvieron sometidos a una presión aproximada de 101.325 Pascales y una temperatura de 60 a 100 grados Celsius.

⁹El potencial químico también representa la resistencia del sistema contra la adición de partículas.

El potencial químico μ_i hallado corresponde únicamente al de la partícula i . Finalmente, las demás propiedades termodinámicas se hallan con las anteriores de la siguiente manera:

$$G = A + PV,$$

$$U = A + TS,$$

$$H = U + PV.$$

La función de partición canónica del gas ideal y con una sola especie, se puede escribir en términos de la función de partición de una partícula en el estado basal como sigue:

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{(q_t q_r q_v q_e)^N}{N!}.$$

Entonces la energía libre de Helmholtz del gas ideal que contiene una sola especie queda:

$$A = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left[\frac{(q_t q_r q_v q_e)^N}{N!} \right] = -k_B T [\ln(q_t q_r q_v q_e)^N - \ln N!],$$

y si se reemplaza $\ln N!$ de acuerdo con la fórmula de Stirling ($\ln N! \cong N \ln N - N$) y se factoriza N , la expresión queda:

$$A = -k_B T [N \ln(q_t q_r q_v q_e) - (N \ln N - N)] = -N k_B T (\ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e - \ln N + 1).$$

Por último, después de unas operaciones algebraicas simples se obtiene que:

$$A = -N k_B T \ln \frac{q_t e}{N} - N k_B T \ln q_r - N k_B T \ln q_v - N k_B T \ln q_e = A_t + A_r + A_v + A_e,$$

donde,

$$A_t = -N k_B T \ln \frac{q_t e}{N}; \quad A_r = -N k_B T \ln q_r; \quad A_v = -N k_B T \ln q_v; \quad A_e = -N k_B T \ln q_e.$$

La energía libre de Gibbs se obtiene a partir de la energía libre de Helmholtz de la siguiente manera:

$$G = A + PV = -N k_B T (\ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e - \ln N + 1) + PV.$$

Ya que $PV = N k_B T$, al reemplazar este término en la fórmula anterior la energía libre de Gibbs da:

$$G = -N k_B T (\ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e - \ln N),$$

entonces,

$$G = -N k_B T \ln \frac{q_t}{N} - N k_B T \ln q_r - N k_B T \ln q_v - N k_B T \ln q_e = G_t + G_r + G_v + G_e,$$

donde,

$$G_t = -Nk_B T \ln \frac{q_t}{N}; \quad G_r = -Nk_B T \ln q_r; \quad G_v = -Nk_B T \ln q_v; \quad G_e = -Nk_B T \ln q_e.$$

Como se asoció $N!$ con la contribución traslacional esto tiene la ventaja de hacer a G_t la energía libre de Gibbs de un gas monoatómico sin excitación electrónica. Adicionalmente, ya que q_t es proporcional a V , entonces, q_t/N depende solo del volumen molar y además es una cantidad intensiva. El cálculo separado de las contribuciones rotacional, vibracional y electrónica es una aproximación útil, pero para un cálculo más exacto de la energía libre de Gibbs será necesario tener en cuenta las interacciones entre estos modos de energía.

Tal como se presentó anteriormente, el potencial químico μ_i que se calcula desde la energía libre de Helmholtz A es para una partícula. El potencial químico de un gas ideal constituido por una sola especie está relacionado con la energía libre de Gibbs del mismo gas de la siguiente manera:

$$G = N\mu,$$

y si se calcula la energía libre de Gibbs sobre un mol del gas ideal se halla que el potencial químico por mol es igual a la energía libre de Gibbs molar de dicho gas. Entonces:

$$\bar{G} = N_A \mu = -RT \ln \frac{q_t}{N_A} - RT \ln q_r - RT \ln q_v - RT \ln q_e = \bar{G}_t + \bar{G}_r + \bar{G}_v + \bar{G}_e. \quad (\text{B-23})$$

Ahora la tarea es calcular la energía libre de Gibbs molar para cada sustancia gaseosa, que corresponde al potencial químico molar de dicha sustancia.

B.3. Determinación del Potencial Químico para Posibles Sustancias Constituyentes de la Atmósfera Prebiótica

Inicialmente se realizará el cálculo del potencial químico para las sustancias que se supone constituyeron la atmósfera prebiótica [16, 22, 27, 95] a temperatura de 298,15 K, presión de 101,325 kPa (1 atmósfera de presión) y volumen de $0,024465 \text{ m}^3$ para un mol de sustancia, con el fin de poder comparar los datos obtenidos con los reportados en la literatura. Los datos de frecuencias vibracionales w_e , constantes rotacionales B_e y energías de disociación espectroscópicas fueron tomados de [43, 94, 96].

Las sustancias precursoras de aminoácidos y su geometría son:

- H_2 : Hidrógeno molecular (lineal),

- N_2 : Nitrógeno molecular (lineal),
- CO : Monóxido de carbono (lineal),
- CO_2 : Dióxido de carbono (lineal),
- HCN : Cianuro de hidrógeno (lineal),
- H_2O : Agua (en ve),
- H_2S : Sulfuro de hidrógeno (en ve),
- NH_3 : Amoniac (piramide de base triangular),
- CH_4 : Metano (tetrahédrica).

B.3.1. Potencial químico o energía libre de Gibbs molar para sustancias con geometría lineal

Hidrógeno Molecular (H_2), molécula diatómica homonuclear

Energía libre de Gibbs molar traslacional. Insertando la función de partición traslacional para la partícula (B-2) en el término de la energía libre de Gibbs molar traslacional (B-23), se obtiene:

$$\bar{G}_t = -RT \ln \frac{q_t}{N_A} = -RT \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right].$$

Para el término de la energía libre de Gibbs traslacional los valores de los parámetros son: $R = 8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$; $T = 298,15 \text{ K}$; $N = N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ moléculamol}^{-1}$; $V = 0,024465 \text{ m}^3$; $\pi = 3,141592654$; $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

Como el hidrógeno molecular tiene masa igual a $3,34764 \times 10^{-27} \text{ kg}$, entonces la energía libre de Gibbs traslacional da:

$$\bar{G}_{t_{H_2}} = -(2479,0) \ln \left[\frac{0,024464}{6,0221 \times 10^{23}} \left(\frac{2\pi(3,34764 \times 10^{-27})(1,380649 \times 10^{-23})(298,15)}{(6,62607 \times 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \right],$$

$$\bar{G}_{t_{H_2}} = -28,832 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Energía libre de Gibbs molar rotacional. La función de partición rotacional que se debe emplear para el hidrógeno molecular depende de la temperatura característica, entonces primero se calcula ésta última de la siguiente manera:

$$\theta_r = \frac{hc}{k_B} B_e = (1,4387)(60,853) = 87,549 \text{ K}; B_e = 60,853 \text{ cm}^{-1}; c = 2,99792458 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}.$$

Entonces,

$$T/\theta_r = 298,15/87,549 = 3,4055.$$

Como $3 < T/\theta_r \leq 30$ se utiliza la siguiente función de partición rotacional (B-4) para el hidrógeno molecular,

$$q_r = \frac{T}{\sigma\theta_r} q_{rc} = \frac{3,4055}{2} (1,1040) = 1,8798, \quad (\text{B-24})$$

donde se empleó,

$$q_{rc} = \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 \right] = 1,1040. \quad (\text{B-25})$$

A continuación se reemplaza la función de partición hallada en la energía libre de Gibbs molar rotacional (B-23):

$$\overline{G}_{r_{H_2}} = -RT \ln q_r = -(2479,0) \ln(1,8798) = -1,5645 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Energía libre de Gibbs molar vibracional. La frecuencia normal para la molécula de hidrógeno (ω_e) es $4401,21 \text{ cm}^{-1}$. La temperatura característica, la función de partición (B-14) y la energía libre de Gibbs vibracional (B-23) que se obtienen para el hidrógeno son:

$$\theta_v = \frac{hc}{k_B} \omega_e = (1,4387)(4401,21) = 6332,0 \text{ K},$$

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{1}{1 - e^{-6332,0/298,15}} = 1,0000,$$

$$\overline{G}_{v_{H_2}} = -RT \ln q_v = -RT \ln(1,0000) = -(2479,0)(0) = 0 \text{ kJ/mol}.$$

Energía libre de Gibbs molar electrónica. Para el cálculo de la función de partición electrónica (B-16) de una molécula diatómica es conveniente medir la energía respecto a los átomos en estado de gas ideal en el cero absoluto. Cuando se hace esto las propiedades termodinámicas de la molécula son relativas a sus átomos constituyentes en sus estados basales o fundamentales. Con base en esto la energía del estado electrónico basal de la molécula es $-D_0$, donde D_0 es la energía de disociación espectroscópica que incluye ϵ_v^0 . En consecuencia, la función de partición puede escribirse como:

$$q_e = g_0 e^{D_0/k_B T},$$

cuando T es bastante baja de tal manera que $g_1 e^{-\theta_{e_1}/T}$, $g_2 e^{-\theta_{e_2}/T}$ y los términos mayores pueden despreciarse.

Entonces, la contribución a la energía libre de Gibbs electrónica molar se calcula de la siguiente manera:

$$G_e = -Nk_B T \ln q_e = -Nk_B T \ln(g_0 e^{D_0/k_B T}) = -Nk_B T (\ln g_0 + \ln e^{D_0/k_B T}),$$

$$G_e = -Nk_B T (\ln g_0 + D_0/k_B T) = -Nk_B T \ln g_0 - ND_0.$$

Como $N = N_A = 1$ mol de partículas y $g_0 = 1$ para el hidrógeno molecular, entonces la energía libre de Gibbs electrónica molar para el hidrógeno molecular queda así:

$$\bar{G}_{e_{H_2}} = -RT \ln g_0 - D_0 = -(2479,0) \ln(1) - 432,073 = -432,073 \text{ kJmol}^{-1},$$

donde D_0 es la energía de disociación espectroscópica de 1 mol de partículas.

En la tabla **B-1** se relacionan los resultados de la energía libre molar a 101,325 kPa y 298,15 K para hidrógeno molecular.

Tabla B-1.: Energía libre de Gibbs molar para H_2 a 101,325 kPa y 298,15 K.

\bar{G}_t (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_r (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_v (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_e (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_{total} (kJmol ⁻¹)
-28,832	-1,5645	0	-432,073	-462,470

Dióxido de Carbono (CO₂), molécula poliatómica lineal simétrica

Energía libre de Gibbs molar traslacional. Se calcula de la misma manera para todo tipo de átomos y moléculas:

$$\bar{G}_{t_{CO_2}} = -RT \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]; \quad m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (\text{suma de la masa de todos los átomos}),$$

$$\bar{G}_{t_{CO_2}} = -40,30 \text{ kJ/mol.}$$

Energía libre de Gibbs molar rotacional. Primero se calculó la temperatura característica del dióxido de carbono:

$$\theta_r = \frac{hc}{k_B} B_e = (1,4387)(0,3902) = 0,5614 \text{ K}; \quad B_e = 0,3902 \text{ cm}^{-1},$$

entonces,

$$T/\theta_r = 298,15/0,5614 = 531,1. \tag{B-26}$$

Como $T/\theta_r > 30$ se utiliza la función de partición rotacional¹⁰ (B-5) para el dióxido de carbono,

$$q_r = \frac{T}{\sigma\theta_r} = \frac{531,10}{2} = 265,55. \quad (\text{B-27})$$

A continuación se reemplaza la función de partición hallada en la función de energía libre de Gibbs correspondiente B-23:

$$\bar{G}_{r_{CO_2}} = -RT \ln q_r = -(2479,0) \ln(265,55) = -13,837 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Energía libre de Gibbs molar vibracional. Primero se debe revisar el número de grados de libertad¹¹ esperados para una molécula poliatómica con n átomos, de acuerdo con la tabla **B-2**.

Tabla B-2.: Grados de libertad para moléculas poliatómicas.

Modo	Geometría Lineal	Geometría no Lineal
Traslacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3n - 5$	$3n - 6$

Para la molécula de CO_2 se tienen 9 grados de libertad, de los cuales 3 son traslacionales, 2 rotacionales y 4 vibracionales.

Los modos vibracionales para el CO_2 son: estiramiento simétrico (2349 cm^{-1}), estiramiento asimétrico (1388 cm^{-1}) y flexión (667 cm^{-1}), este último con degeneración 2. Se conoce que el estiramiento simétrico no es activo en el infrarrojo debido a que no altera el momento dipolar de la molécula.

Entonces, se halla la temperatura característica, la función de partición y la energía libre de Gibbs molar vibracional, como sigue:

$$\theta_{\nu_1} = \frac{hc}{k_B} \omega_e = (1,4387)(2349) = 3380K; \theta_{\nu_2} = 1997K; \theta_{\nu_3} = 960K(2),$$

$$q_v = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\nu_i}/T}} = 1,08643544,$$

$$\bar{G}_{v_{CO_2}} = -RT \ln q_v = -RT \ln(1,08643544) = -(2479,0)(0,0829021) = -0,2055 \text{ kJmol}^{-1}.$$

¹⁰En general para moléculas poliatómicas $T/\theta_r > 30$, entonces se utiliza la misma función de partición.

¹¹ $3n$ es el número de grados de libertad para cualquier molécula compuesta por n átomos.

Energía libre de Gibbs molar electrónica. Para el cálculo de la función de partición electrónica de CO_2 es conveniente medir la energía respecto a los átomos en estado de gas ideal en el cero absoluto, tal como se hizo con el hidrógeno molecular. Entonces, las propiedades termodinámicas de la molécula son relativas a sus átomos constituyentes en sus estados basales o fundamentales. Con base en esto la energía del estado electrónico basal de la molécula es $-D_0$, donde D_0 es la energía de atomización de CO_2 . En consecuencia, la función de partición puede escribirse como antes:

$$q_e = g_0 e^{D_0/k_B T},$$

y si se tiene en cuenta que T es muy baja, entonces los términos de los estados excitados se pueden despreciar y la energía libre de Gibbs electrónica molar se calcula de la siguiente manera para un mol de moléculas de dióxido de carbono:

$$\bar{G}_{CO_2} = -RT \ln g_0 - D_0 = -(2479,0) \ln(1) - 1596,23 = -1596,23 \text{ kJmol}^{-1},$$

donde, D_0 es la energía de disociación de 1 mol de moléculas de CO_2 hasta sus átomos constituyentes, en este caso 1 mol de átomos de C y 2 moles de átomos de O . En la tabla **B-3** se relacionan los resultados de la energía libre molar a 101,325 kPa y 298,15 K para dióxido de carbono.

Tabla B-3.: Energía libre de Gibbs molar para CO_2 a 101,325 kPa y 298,15 K.

\bar{G}_t (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_r (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_v (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_e (kJmol ⁻¹)	\bar{G}_{total} (kJmol ⁻¹)
-40,30	-13,837	0,2055	-1596,23	-1650,57

B.3.2. Potencial químico o energía libre de Gibbs molar para sustancias con geometría no lineal

Ahora se revisa la energía libre de Gibbs molar para sustancias con geometrías diferentes a la lineal. El ejemplo que se analiza es la molécula de metano (CH_4). Energía libre de Gibbs molar traslacional. Se calcula de la misma manera que antes.

$$\bar{G}_{tCH_4} = -RT \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]; \quad m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (\text{suma de la masa de todos los átomos}),$$

$$\bar{G}_{tCH_4} = -36,545 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Energía libre de Gibbs molar rotacional. Para moléculas no lineales se utiliza la misma función de partición (B-7). Ya que el metano posee simetría esférica, entonces la función de partición rotacional y la energía libre de Gibbs molar son las siguientes:

$$q_r = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi T^3}{\theta_{rx} \theta_{ry} \theta_{rz}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_r} \right)^{3/2}; \quad \theta_r = \frac{hc}{k_B} B_e; \quad B_e = 5,2412;$$

$$\overline{G}_{rCH_4} = -RT \ln q_r = -8,9322 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Energía libre de Gibbs molar vibracional. La molécula de CH_4 tiene 15 grados de libertad, de los cuales 3 son traslacionales, 3 rotacionales y 9 vibracionales.

Los nueve modos fundamentales ω_{e_i} en cm^{-1} para el CH_4 son: 3019,5 (3), 2916,5, 1533,3 (2), 1306,2 (3). Entre paréntesis se encuentra el grado de degeneración de algunos modos. La función de partición vibracional para el metano y su energía libre de Gibbs vibracional se presentan a continuación:

$$q_v = \prod_{i=1}^9 \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v_i}/T}}; \quad \theta_{v_i} = \frac{hc}{k_B} \omega_{e_i},$$

$$\overline{G}_{vCH_4} = -RT \ln q_v = -0,01666 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Energía libre de Gibbs molar electrónica. La función de partición electrónica de CH_4 se determinó respecto a los átomos en estado de gas ideal en el cero absoluto, tal como se hizo anteriormente. Entonces, las propiedades termodinámicas de la molécula son relativas a sus átomos constituyentes en sus estados basales o fundamentales. Con base en lo anterior, la energía del estado electrónico basal de la molécula es $-D_0$, donde D_0 es la energía de atomización de CH_4 . Teniendo en cuenta que T es baja, entonces los términos de los estados excitados se pueden despreciar y la función de partición y la energía libre de Gibbs electrónica molar son:

$$q_e = g_0 e^{D_0/k_B T}; \quad D_0 = 1640,57 \text{ kJmol}^{-1};$$

$$\overline{G}_{eCH_4} = -RT \ln g_0 - D_0 = -(2479,0) \ln(1) - 1640,57 = -1640,57 \text{ kJmol}^{-1}.$$

En la tabla **B-4** se relacionan los resultados de la energía libre molar a 101,325 kPa y 298,15 K para metano.

Tabla B-4.: Energía libre de Gibbs molar para CH_4 a 101,325 kPa y 298,15 K.

\overline{G}_t (kJmol ⁻¹)	\overline{G}_r (kJmol ⁻¹)	\overline{G}_v (kJmol ⁻¹)	\overline{G}_e (kJmol ⁻¹)	\overline{G}_{total} (kJmol ⁻¹)
-36,545	-8,9322	0,01666	-1640,57	-1686,06

B.4. Energía Libre de Gibbs Molar para Sustancias Constituyentes de la Atmósfera Prebiótica

Utilizando los procedimientos anteriores se calculó la energía libre de Gibbs molar a 101,325 kPa y 298,15 K para las sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica. En la Tabla B-5 se presentan los resultados.

Tabla B-5.: Valores de energía libre de Gibbs para sustancias de la atmósfera prebiótica.

Molécula	\overline{G}_t ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_r ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_v ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_e ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_{total} ($kJmol^{-1}$)
H_2	-28,83	-1,5645	0	-432,073	-462,47
N_2	-38,62	-9,7875	$-2,837 \times 10^{-5}$	-941,40	-989,80
CO	-38,62	-11,590	$-7,033 \times 10^{-5}$	-1070,11	-1120,32
CO_2	-40,30	-13,837	-0,2055	-1596,23	-1650,57
HCN	-38,484	-12,253	-0,1080	-1268,1	-1318,9
H_2O	-36,976	-9,3313	$-1,127 \times 10^{-3}$	-917,773	-964,081
NH_3	-36,768	-10,701	$-2,963 \times 10^{-2}$	-1157,77	-1205,27
CH_4	-36,545	-8,9322	$-1,666 \times 10^{-2}$	-1640,57	-1686,06

Para confirmar la fiabilidad de los valores obtenidos de energía libre de Gibbs molar para sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica, se halló la energía libre de Gibbs molar de reacción en procesos conocidos. La primera reacción trabajada fue la siguiente:



Valor calculado a partir de las tablas de JANAF¹²: $\Delta\overline{G}_r^0 = -143,048 \text{ kJmol}^{-1}$.

Valor determinado a partir de la Tabla B-5:

$$\Delta\overline{G}_r = -1686,06 - 964,081 - (-1120,32 + 3 \times (-462,47)) = -142,41 \text{ kJmol}^{-1}; \quad \%E = 0,45.$$

La segunda reacción que se empleó fue:



con $\Delta\overline{G}_r^0 = 191,26 \text{ kJmol}^{-1}$, desde la tablas de JANAF.

¹²Las tablas de JANAF fueron consultadas el 07-04-2016 y se encuentran en <http://kinetics.nist.gov/janaf>

El valor obtenido a partir de la Tabla **B-5** fue:

$$\Delta\overline{G}_r = -1318,9 - 3 \times 462,47 - (-1686,06 - 1205,27) = 185,2 \text{ kJmol}^{-1}; \quad \%E = 3,2.$$

Finalmente, se empleó la siguiente reacción para corroborar los valores de energía obtenidos para las sustancias de la atmósfera prebiótica:



cuyo valor de energía calculado desde las tablas de JANAF es de $\Delta\overline{G}_r^0 = -16,367 \text{ kJmol}^{-1}$.

El valor determinado a partir de la Tabla **B-5** fue:

$$\Delta\overline{G}_r = -1205,27 - \left(\frac{1}{2} \times (-989,8) + \frac{3}{2} \times (-462,47)\right) = -16,7 \text{ kJmol}^{-1}; \quad \%E = 2.$$

El $\Delta\overline{G}_r$ hallado para los procesos químicos (B-28), (B-29) y (B-30), presentó un porcentaje de error menor al 3,2%, lo que indica que los valores de la tabla **B-5** son confiables.

B.5. Cálculo Alternativo de la Energía Libre de Gibbs Molar para Sustancias Constituyentes de la Atmósfera Prebiótica

Cuando las moléculas tienen reportados sus valores experimentales de frecuencias fundamentales ω_e , constantes rotacionales B_e y energías de disociación de enlaces o de atomización D_0 , se utilizan los procedimientos anteriores para hallar el potencial químico molar o energía libre de Gibbs molar en condiciones de gas ideal y en el límite diluido. Pero, ¿qué pasa si algunos de estos valores no se conocen o no se encuentran reportados?

En este caso se debe recurrir a la determinación de dichos valores por los métodos de la química teórica o computacional. Por ejemplo, para hallar las constantes rotacionales B_e , las frecuencias vibracionales ω_e y las energías electrónicas, se puede utilizar el programa Gaussian (Orca o Games) que emplea métodos mecánico-cuánticos. Para esto se debe seleccionar el método y la base correspondientes y ajustar los valores hallados con los factores de escala de cada uno. Dichos factores de escala ajustan los valores teóricos a una escala de referencia experimental de ω_e y B_e de moléculas conocidas.

Con el fin de revisar cómo responde la simulación mecánico-cuántica con Gaussian, se realizó el cálculo de la energía libre de Gibbs molar para sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica. El programa computacional empleado para los cálculos mecánico-cuánticos fue

Gaussian 2003 (GW03), método de Hartree-Fock y base 6-311**(d,p), licencia de la Universitat de Barcelona.

Los factores de escala son los siguientes¹³:

- Para los modos fundamentales vibracionales ω_e el valor del factor de escala c^* es 0,9085.
- Para las constantes rotacionales B_e el valor del factor de escala c^{**} es 0,9844.

Los resultados de la simulación con Gaussian y su ajuste con los factores de escala se presentan en la Tabla **B-6**. En esta tabla E_0 es la suma de energías de punto cero electrónica (ϵ_{e0}) y vibracional (ϵ_v^0) a 0 K.

Para el cálculo de energía libre de Gibbs molar de las sustancias de la atmósfera prebiótica se emplearon las funciones de partición traslacional q_t (B-2), rotacional q_r (B-7) y vibracional q_v (B-14), correspondientes. Para la determinación de la energía libre de Gibbs electrónica se emplearon directamente los valores de energía de punto cero E_0 de las especies químicas.

Tabla B-6.: Valores teóricos de B_e , ω_{e_i} y E_0 para sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica.

Molécula	B_e (cm^{-1})	ω_{e_i} (cm^{-1})	E_0 (Hartree/part.)
H ₂	60, 893	4162	-1, 122040
N ₂	2, 068	2477	-108, 967859
CO	1, 981	2203	-112, 765468
CO ₂	0, 4022	2333	-187, 678734
HCN	1, 522	3279, 2180, 795, 3(2)	-92, 883740
H ₂ O	29, 041, 14, 528, 9, 684	3845, 3752, 1564	-76, 030384
H ₂ S	10, 656, 8, 663, 4, 778	2606, 2597, 1195	-398, 686114
NH ₃	10, 161(2), 6, 257	3466(2), 3349, 1624(2), 991, 4	-56, 178235
CH ₄	5, 251(3)	2946(3), 2853, 1510(2), 1316(3)	-40, 162223

Ya que se requieren estados de referencia para la energía libre de Gibbs de las sustancias y no valores absolutos de las mismas, entonces, como estados de referencia se emplearon

¹³ c^* fue consultado el 14-06-2016 en <https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp>, método de Hartree-Fock, base 6-311G** (equivalente a 6-311G(d,p)). c^{**} fue calculado de acuerdo con: $c^{**} = \Sigma(Be_{exp_i} \cdot Be_{teo_i}) / \Sigma(Be_{teo_i}^2)$, donde, Be_{exp_i} es la constante rotacional experimental de la especie i y Be_{teo_i} es la constante rotacional teórica de la misma especie. La especies empleadas para el cálculo de c^{**} fueron en total 304. Solo fueron empleadas aquellas sustancias que tuvieron datos experimentales y teóricos de las constantes rotacionales Be y que se encontraban en <https://cccbdb.nist.gov> para el 14-06-2016.

las energías de punto cero de los elementos en estado gaseoso a 0 K y 101,325 kPa (en estado fundamental de energía y con su multiplicidad correspondiente). Los valores para los elementos se presentan en la Tabla **B-7**.

Tabla B-7.: Valores teóricos de E_0 para algunos elementos en su estado fundamental a 0 K y 101,325 kPa.

Elemento	E_0 (Hartree/partícula)	Multiplicidad
H	-0,499818	Doblete (2)
C	-37,60038	Singlete (1)
N	-54,398892	Cuartete (4)
O	-74,807396	Triplete (3)
S	-397,499683	Triplete (3)

El ejemplo del cálculo de la energía electrónica de la molécula de Cianuro de Hidrógeno (HCN) respecto a sus elementos constituyentes (H , C y N) se presenta a continuación.

$$H_{(g)} + C_{(g)} + N_{(g)} \rightarrow HCN(g) \Rightarrow E_{e_{HCN}} = E_{0_{HCN}} - E_{0_H} - E_{0_C} - E_{0_N} = -0,384650 \text{ Hartree/partícula.}$$

En la tabla **B-8** se presentan los valores definitivos de B_e , ω_e y E_e para las sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica. A partir de los datos de B_e , ω_e y E_e de la tabla **B-8** se calcularon las energías libres de Gibbs molares para las sustancias prebióticas y los valores se encuentran consignados en la tabla **B-9**.

Ahora se revisan los valores teóricos obtenidos de la tabla **B-9** contra los valores calculados anteriormente. Entonces, para la primera reacción se obtuvo que:



presenta un valor calculado de: $\Delta \bar{G}_r^0 = -143,048 \text{ kJ/mol}$.

El valor determinado a partir de la Tabla **B-9** es:

$$\Delta \bar{G}_r = -1522,52 - 632,62 - (-989,33 + 3 \times (-351,77)) = -110,50 \text{ kJ/mol}; \quad \%E = 23.$$

La segunda reacción que se empleó fue:



con $\Delta \bar{G}_r^0 = 191,26 \text{ kJ/mol}$.

El valor obtenido a partir de la Tabla **B-9** fue:

Tabla B-8.: Valores teóricos definitivos de B_e , ω_{e_i} y E_e para sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica y O_2 .

Molécula	B_e (cm^{-1})	ω_{e_i} (cm^{-1})	E_e (Hartree/part.)
H ₂	60,893	4162	-0,122404
N ₂	2,068	2477	-0,170075
CO	1,981	2203	-0,357692
CO ₂	0,4022	2333, 1375, 695, 7(2)	-0,463562
HCN	1,522	3279, 2180, 795, 3(2)	-0,384650
H ₂ O	29,041, 14,528, 9,684	3845, 3752, 1564	-0,223352
H ₂ S	10,656, 8,663, 4,778	2606, 2597, 1195	-0,186795
NH ₃	10,161(2), 6,257	3466(2), 3349, 1624(2), 991, 4	-0,279889
CH ₄	5,251(3)	2946(3), 2853, 1510(2), 1316(3)	-0,562571
O ₂ (triplete)	1,546	1797	-0,04483

$$\Delta\bar{G}_r = -1060,67 - 3 \times 351,77 - (-1522,52 - 782,15) = 188,69 \text{ kJ/mol}; \quad \%E = 1,3.$$

La tercera reacción para corroborar los valores de energía obtenidos para las sustancias de la atmósfera prebiótica fue:



cuyo valor de energía es de $\Delta\bar{G}_r^0 = -16,367 \text{ kJ/mol}$.

El valor determinado a partir de la Tabla **B-9** fue:

$$\Delta\bar{G}_r = -782,15 - \left(\frac{1}{2} \times (-494,87) + \frac{3}{2} \times (-351,77)\right) = -7,1 \text{ kJ/mol}; \quad \%E = 143.$$

El $\Delta\bar{G}_r$ teórico para los procesos químicos (B-31), (B-32) y (B-33), presentó, respectivamente, porcentajes de error de 23 %, 1,3 % y 143 %, aunque este último porcentaje de error se calculó a partir de dos valores que tiene una magnitud pequeña, tanto para el valor experimental (-16,367 kJ/mol) como para el valor calculado teóricamente (-7,1 kJ/mol).

Tabla B-9.: Valores teóricos de energía libre de Gibbs para sustancias de la atmósfera prebiótica y O_2 .

Molécula	\overline{G}_t ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_r ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_v ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_e ($kJmol^{-1}$)	\overline{G}_{total} ($kJmol^{-1}$)
H ₂	-28,83	-1,5631	0	-321,372	-351,77
N ₂	-38,62	-9,7030	$-1,596 \times 10^{-2}$	-446,532	-494,87
CO	-38,62	-11,528	$-5,998 \times 10^{-2}$	-939,120	-989,33
CO ₂	-40,30	-13,762	-0,1791	-1217,08	-1271,32
HCN	-38,484	-12,181	-0,1080	-1009,90	-1060,67
H ₂ O	-36,976	-9,2276	$-1,308 \times 10^{-3}$	-586,411	-632,62
H ₂ S	-39,380	-11,987	$-7,789 \times 10^{-3}$	-490,430	-541,80
NH ₃	-36,768	-10,509	$-2,277 \times 10^{-2}$	-734,848	-782,15
CH ₄	-36,545	-8,9258	$-1,640 \times 10^{-2}$	-1477,03	-1522,52
O ₂	-39,11	-10,385	$-4,249 \times 10^{-4}$	-117,699	-167,23

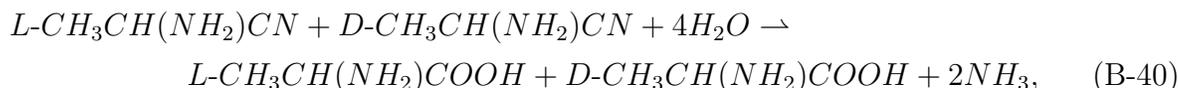
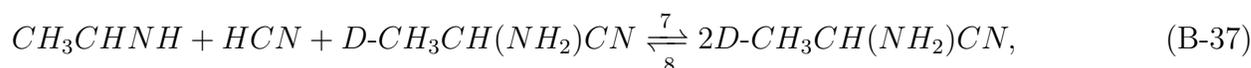
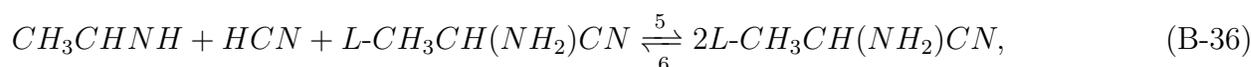
Ya que se obtienen valores aceptables de error con los $\Delta\overline{G}$ teóricos y además, que esto no es crítico para la presente investigación (ya que nosotros estamos más interesados en que el orden de magnitud y el signo sean correctos para los valores de energía obtenidos), entonces se aceptó trabajar con los cálculos teóricos de los valores de energía, cuando no se tenga acceso a valores experimentales, solo teniendo en cuenta que se deben utilizar con precaución aquellos valores de energía de reacción teóricos que sean del orden de 10^1 .

De los cálculos de energía libre de Gibbs absoluta de las Tablas **B-5** y **B-9** para las posibles especies químicas constituyentes de la atmósfera prebiótica, se observa que los valores de energía electrónicos son los que más aportan al total, seguidos de los valores traslacionales, rotacionales y finalmente vibracionales. Lo anterior, debido a que el proceso necesario para llevar los electrones a un átomo o molécula (entorno mecánico - cuántico) requiere mucha más energía que inducir modos de movimiento a las partículas formadas.

B.6. Determinación del Potencial Químico para Alanina y sus Precursores en la Atmósfera Prebiótica

De aquí en adelante se comienza a revisar y tratar con la energía libre de Gibbs para sustancias precursoras de aminoácidos, en particular para alanina. A partir de los experimentos que simulan las condiciones de la atmósfera prebiótica para la producción de sustancias orgánicas, es sugerida la síntesis de Strecker como posible ruta química para la producción de aminoácidos [81, 95].

La síntesis de Strecker parte de amoniaco y un aldehído y después de cuatro reacciones consecutivas, produce una mezcla de α -aminonitrilos enantioméricos L y D y por hidratación los enantiómeros de aminoácido correspondientes. A continuación se presenta el mecanismo neto de la síntesis Strecker con autocatálisis reversible, para la producción de enantiómeros de α -aminonitrilo y alanina, por la ruta de la imina y su reacción neta:



donde, CH_3CHNH es etanimina, $CH_3CH(NH_2)CN$ es un α -aminopropionitrilo y un enantiómero de alanina es $CH_3CH(NH_2)COOH$.

Para todos los cálculos de energía libre de Gibbs molar requeridos para esta investigación, se emplearon los valores teóricos calculados con Gaussian GW03 y en el caso de las frecuencias ω_e y las constantes rotacionales B_e , éstas se ajustaron con el factor de escala correspondiente.

Para calcular el potencial químico molar o energía libre de Gibbs molar de una sustancia gaseosa precursora de alanina en condiciones de 101,325 kPa y 298,15 K, se empleó el esquema que se encuentra en la figura **B-1**.

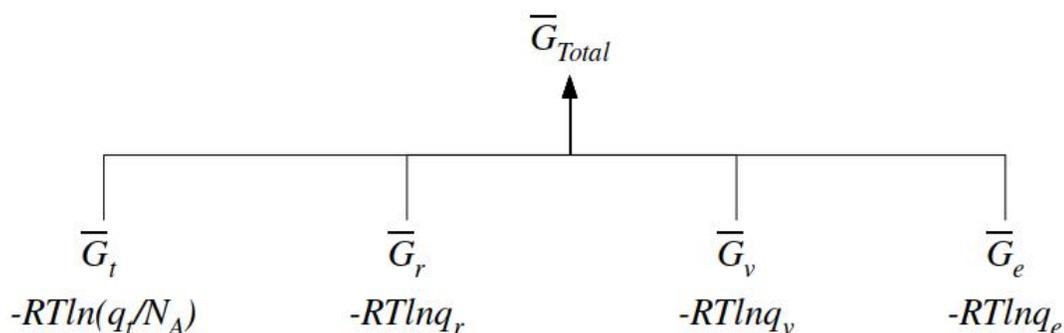


Figura B-1.: Cálculo de la energía libre de Gibbs molar para una sustancia gaseosa en condiciones ideales.

Tal como se hizo con las sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica, fueron hallados teóricamente los valores de constantes rotacionales B_e , modos fundamentales vibracionales ω_{e_i} y energías electrónicas relativas a sus átomos constituyentes E_e (a 0 K y 101,325 kPa), para Alanina y sus precursores. Los valores fueron hallados con Gaussian GW03 bajo los mismos parámetros del numeral B.5 y corregidos con los factores de escala correspondientes. En la Tabla **B-10** se encuentran consignados los valores de B_e , ω_{e_i} y E_e para Alanina y sus precursores.

Los enantiómeros L y D de alanina y sus precursores presentan los mismos valores de B_e , ω_{e_i} y E_e , esto porque la función de onda es la misma para los dos enantiómeros, debido a que la interacción electrostática entre partículas es isotrópica (no distingue izquierda de derecha).

Los valores teóricos calculados de energía libre de Gibbs molar para Alanina y sus precursores en condiciones de la atmósfera prebiótica se presentan en la tabla **B-11**. En esta tabla los valores de \overline{G}_{total} son los mismos para los enantiómeros L y D del α -aminopropionitrilo ($CH_3CH(NH_2)CN$), lo que significa que estos son degenerados termodinámicamente. Lo mismo ocurre con los enantiómeros de alanina ($CH_3CH(NH_2)COOH$).

Tabla B-10.: Valores teóricos de B_e , ω_{e_i} y E_e para Alanina y sus precursores.

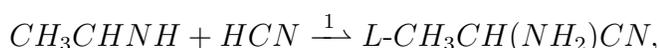
Molécula	B_e (cm^{-1})	ω_{e_i} (cm^{-1})	E_e ($kJmol^{-1}$)
HCN	1, 522	3279/2180/795, 3(2)	-1009, 90
CH ₃ CHNH	1, 682/0, 3270/0, 2884	3342/2943/2923/2917/2864/1711 1446/1441/1399/1375/1252/1129 1062/1040/876, 5/686, 6/476, 7/169, 2	-2471, 65
L(D)-CH ₃ CH(NH ₂)CN	0, 2804/0, 1329/0, 0974	3461/3385/2960/2938/2878/2852 2344/1629/1463/1457/1398/1374 1342/1229/1131/1075/996, 2/918, 2 840, 3/754, 1/582, 7/554, 0/381, 3/282, 1 250, 6/222, 8/187, 6	-3545, 16
L(D)-CH ₃ CH(NH ₂)COOH	0, 1689/0, 1106/0, 07151	3730/3477/3399/2958/2934/2878 2807/1808/1615/1469/1461/1407 1395/1337/1303/1213/1187/1130/1086 1001/915, 2/827, 4/789, 6/725, 2/595, 6/544, 0 483, 0/402, 8/325, 0/264, 6/227, 7/218, 4/55, 45	-4040, 93

Tabla B-11.: Valores teóricos de energía libre de Gibbs de Alanina y sus precursores.

Molécula	\bar{G}_t ($kJmol^{-1}$)	\bar{G}_r ($kJmol^{-1}$)	\bar{G}_v ($kJmol^{-1}$)	\bar{G}_e ($kJmol^{-1}$)	\bar{G}_{total} ($kJmol^{-1}$)
HCN	-38, 484	-12, 181	-0, 1080	-1009, 90	-1060, 67
H ₂ O	-36, 976	-9, 2276	$-1, 308 \times 10^{-3}$	-586, 411	-632, 62
NH ₃	-36, 768	-10, 509	$-2, 277 \times 10^{-2}$	-734, 848	-782, 15
CH ₃ CHNH	-40, 217	-20, 812	-1, 895	-2471, 65	-2534, 57
L(D)-CH ₃ CH(NH ₂)CN	-42, 028	-25, 498	-4, 897	-3545, 16	-3617, 58
L(D)-CH ₃ CH(NH ₂)COOH	-42, 920	-26, 717	-8, 303	-4040, 93	-4118, 87

B.7. Determinación del Potencial Químico para Pasos de Reacción en la Síntesis de Strecker en la Atmósfera Prebiótica

En este momento se revisa la energía libre de Gibbs molar de los pasos de reacción en la síntesis de Strecker. Se comenzó con el cálculo de la energía para la producción directa de α -aminopropionitrilos. Entonces, a partir de la ecuación (B-34) se calculó su cambio energético con los valores de la tabla **B-11**, de la siguiente manera:



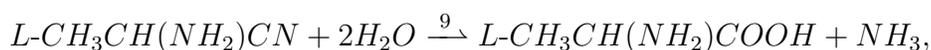
$\Delta\bar{G}_r = -3617,58 - (-2534,57 - 1060,67) = -22,34 \text{ kJmol}^{-1}$, lo que significa que el proceso es favorable y que es degenerado respecto a la producción directa del enantiómero *D* (B-35), que tiene el mismo valor de energía. Por lo tanto, en el tiempo, la mezcla racémica de los dos enantiómeros deben constituir la mezcla final¹⁴.

El valor energético de la producción autocatalítica de los α -aminopropionitrilos se calculó igual que antes, a partir de la reacción (B-36). El resultado obtenido fue que:



presenta un $\Delta\bar{G}_r = -3617,58 - (-2534,57 - 1060,67) = -22,34 \text{ kJmol}^{-1}$, que indica que el proceso autocatalítico es favorable para la producción de los α -aminopropionitrilos *L* y *D*, que son degenerado entre sí y con la producción directa de estos dos isómeros.

Finalmente, se calculó el $\Delta\bar{G}_r$ para la producción de los enantiómeros de alanina a partir de las reacciones (B-38) y (B-39) y la Tabla **B-11**, como sigue:



con un valor de $\Delta\bar{G}_r = -4118,87 - 782,15 - (-3617,58 - 2 \times 632,62) = -18,20 \text{ kJmol}^{-1}$, para la producción de los enantiómeros *L* y *D* de alanina. Este resultado confirma que también la producción de los enantiómeros de alanina es degenerada termodinámicamente.

De los resultados anteriores se concluye que los enantiómeros de alanina y sus precursores son simétricos termodinámicamente y que se favorece su producción a través de la síntesis de Strecker.

¹⁴Esto si la producción de enantiómeros se da por la síntesis de Strecker y únicamente con los pasos de reacción de producción directa (B-34) y (B-35).

C. Diagramas de Látimer para Carbono, Nitrógeno y Alanina en Condiciones de la Atmósfera de la Tierra Prebiótica

Para revisar el comportamiento de las posibles sustancias constituyentes de la atmósfera prebiótica y de Alanina y sus precursores, se construyeron los diagramas de Látimer para carbono, nitrógeno y alanina, en condiciones reductoras y ligeramente reductoras de la atmósfera prebiótica. Para esto se realizaron cálculos de energía libre de Gibbs molar, con el procedimiento descrito en el numeral B.2 y la figura B-1.

C.1. Diagrama de Látimer para Carbono en Condiciones de la Atmósfera Prebiótica

Solo las condiciones de la atmósfera prebiótica reductora o débilmente reductora [81, 87] producen sustancias orgánicas. Las condiciones reductoras de la atmósfera se refieren a mezclas que contienen especies hidrogenadas como CH_4 , NH_3 , H_2S , H_2O y por supuesto H_2 . Cuando se habla de condiciones débilmente reductoras la referencia es a mezclas que ofrecen especies gaseosas de la atmósfera, que aún pueden donar o transferir electrones a otras especies para la producción de sustancias orgánicas, tal como ocurre con el CO .

Entonces, las mezclas débilmente reductoras son aquellas que incluyen CO , N_2 , H_2O y cantidades de otras especies como CO_2 y posiblemente concentraciones bajas de especies hidrogenadas. De todas maneras existe una serie de mezclas entre las mezclas reductora y débilmente reductora, que también producen sustancias orgánicas. Pero, los dos límites están establecidos por las mezclas reductora y débilmente reductora para carbono en la atmósfera prebiótica, antes mencionadas.

A continuación se presentan en la figura C-1 las especies químicas del diagrama de Látimer del carbono y el número de oxidación de este elemento en dichas especies.

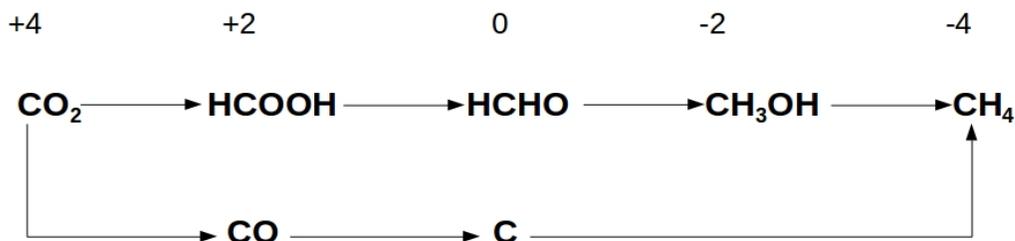


Figura C-1.: Diagrama de especies químicas y números de oxidación para carbono.

En el caso de la atmósfera prebiótica reductora, los valores energéticos de las sustancias del diagrama de Látimer de carbono fueron establecidos a través de los procesos más simples de reacción de estas sustancias, con una especie hidrogenada (H_2). Los valores energéticos de las sustancias del diagrama de Látimer en atmósfera prebiótica débilmente reductora, fueron establecidos por medio de los procesos más simples de reacción de dichas sustancias, con otra especie donora de electrones (CO). En la Tabla **C-1** se presentan las reacciones para obtener las sustancias del diagrama de Látimer de carbono en atmósferas reductora y débilmente reductora.

Como se tienen establecidas las especies que intervienen en las reacciones para la construcción del diagrama de Látimer de carbono en la atmósfera primitiva (Tabla **C-1**), entonces se hallaron los valores de energía para estas sustancias, a partir de los valores de masa, constantes rotacionales B_e , modos fundamentales ω_{e_i} y energías electrónicas E_e correspondientes. Para esto se usó de nuevo el software GW03 y las condiciones descritas en el numeral B.5.

En la tabla **C-2** se encuentran los valores de B_e y ω_{e_i} corregidos con el factor de escala correspondiente, E_e y energía libre de Gibbs (\bar{G}_{total}) de las sustancias del diagrama de Látimer de carbono, para las atmósferas prebióticas reductora y débilmente reductora.

A partir de las reacciones de la tabla **C-1** y los valores de energía de las tablas **B-9** y **C-2**, se hallaron los valores de energía para las reacciones del diagrama de Látimer de carbono en atmósferas reductora y débilmente reductora, que se presentan directamente en la Figura **2-1**.

Tabla C-1.: Reacciones del diagrama de Látimer de carbono en atmósferas reductora y débilmente reductora.

Atmósfera reductora	Atmósfera débilmente reductora
$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow HCOOH_{(g)}$	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow HCOOH_{(g)}$
$HCOOH_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow HCHO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	$HCOOH_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow HCHO_{(g)} + CO_{2(g)}$
$HCHO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$	$HCHO_{(g)} + H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)} + CO_{2(g)}$
$CH_3OH_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CH_4_{(g)} + H_2O_{(g)}$	$CH_3OH_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_4_{(g)} + CO_{2(g)}$
$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + CO_{2(g)}$
$CO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_{(g)} + H_2O_{(g)}$	$CO_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow C_{(g)} + CO_{2(g)}$
$C_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_4_{(g)}$	$C_{(g)} + 2H_2O_{(g)} + 2CO_{(g)} \rightarrow CH_4_{(g)} + 2CO_{2(g)}$

Tabla C-2.: Parámetros y valores de energía de sustancias del diagrama de Látimer de carbono.

Sustancia	B_e	ω_{e_i}	E_e ($kJmol^{-1}$)	\bar{G}_{total} ($kJmol^{-1}$)
$HCOOH_{(g)}$	2, 634/0, 4106/0, 3552	3715/2953/1809/1387/1281/1142 1077/630, 3/624, 9	-1507, 71	-1570, 90
$HCHO_{(g)}$	9, 554/1, 328/1, 166	2870/2805/1808/1495/1235/1211	-1225, 40	-1280, 57
$CH_3OH_{(g)}$	4, 3130/0, 83395/0, 80598	3795/2954/2893/2851/1475/1467 1457/1333/1157/1062/1040/290, 8	-1624, 38	-1681, 46

C.2. Diagrama de Látimer para Nitrógeno en Condiciones de la Atmósfera Prebiótica

También se construyó el diagrama de Látimer para Nitrógeno de la atmósfera prebiótica. Un diagrama con las especies de nitrógeno y su número de oxidación se presenta en la figura C-2.

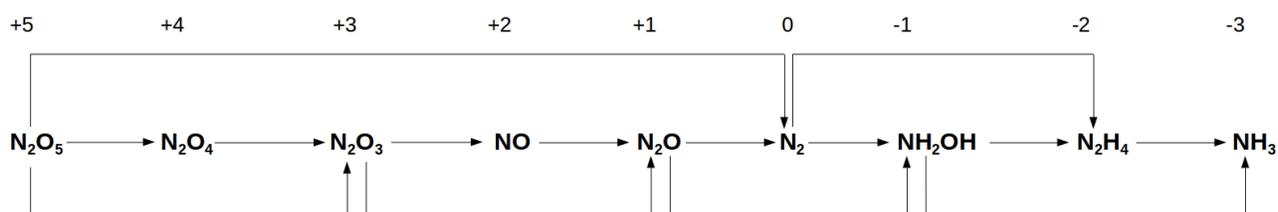


Figura C-2.: Diagrama de especies químicas y números de oxidación para nitrógeno.

El diagrama de Látimer de nitrógeno se construyó con las reacciones más simples para sus especies químicas, a partir de las condiciones mencionadas antes de las mezclas reductora y débilmente reductora de la atmósfera prebiótica y dichas reacciones se presentan en la Tabla C-3.

Las propiedades de las sustancias del diagrama de Látimer de nitrógeno se hallaron con Gaussian GW03 bajo el método de Hartree-Fock y base 6-311**(d,p), licencia de la Universitat de Barcelona. Los valores de B_e y ω_{e_i} ajustados con los factores de escala, E_e y su energía libre de Gibbs molar a 298,15 K y 101,325 kPa se encuentran en la Tabla C-4.

En la Tabla C-3 se observa que las especies NO , NH_2OH y NH_3 se producen en cantidad de un mol y no de dos moles al final de las reacciones correspondientes. Pero, estas sustancias participan como reactivos con dos moles en otras reacciones. Esto es debido a la forma de construcción del diagrama de Látimer para nitrógeno, que es teniendo en cuenta la producción de un mol de cada sustancia del diagrama. En consecuencia, esto se debe tener en cuenta cuando se hagan los cálculos para las reacciones bajo condiciones de la atmósfera prebiótica reductora y débilmente reductora de la Tabla C-3.

A partir de los valores de las Tablas C-4 y B-9 se hallaron los valores de energía, $\Delta\bar{G}_r$ ($kJmol^{-1}$), para las reacciones químicas de las sustancias del diagrama de Látimer de nitrógeno de la Tabla C-3. Los valores se introdujeron directamente en el diagrama de Látimer de nitrógeno y este diagrama está representado en la figura 2-2.

Tabla C-3: Reacciones para las especies del diagrama de Látimer de nitrógeno en atmósferas reductora y débilmente reductora.

Atmósfera reductora	Atmósfera débilmente reductora
$N_2O_{5(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)} + H_2O_{(g)}$	$N_2O_{5(g)} + CO_{(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)} + CO_{2(g)}$
$N_2O_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{3(g)} + H_2O_{(g)}$	$N_2O_{4(g)} + CO_{(g)} \rightarrow N_2O_{3(g)} + CO_{2(g)}$
$\frac{1}{2}N_2O_{3(g)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(g)}$	$\frac{1}{2}N_2O_{3(g)} + \frac{1}{2}CO_{(g)} \rightarrow NO_{(g)} + \frac{1}{2}CO_{2(g)}$
$2NO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(g)}$	$2NO_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$
$N_2O_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(g)}$	$N_2O_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + CO_{2(g)}$
$\frac{1}{2}N_{2(g)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow NH_2OH(g)$	$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}CO_{(g)} \rightarrow NH_2OH(g) + \frac{1}{2}CO_{2(g)}$
$2NH_2OH(g) + H_{2(g)} \rightarrow N_2H_{4(g)} + 2H_2O_{(g)}$	$2NH_2OH(g) + CO_{(g)} \rightarrow N_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$
$\frac{1}{2}N_2H_{4(g)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$	$\frac{1}{2}N_2H_{4(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}CO_{(g)} \rightarrow NH_{3(g)} + \frac{1}{2}CO_{2(g)}$
$N_2O_{5(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{3(g)} + 2H_2O_{(g)}$	$N_2O_{5(g)} + 2CO_{(g)} \rightarrow N_2O_{3(g)} + 2CO_{2(g)}$
$N_2O_{3(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$	$N_2O_{3(g)} + 2CO_{(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + 2CO_{2(g)}$
$\frac{1}{2}N_2O_{(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow NH_2OH(g)$	$\frac{1}{2}N_2O_{(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow NH_2OH(g) + CO_{2(g)}$
$NH_2OH(g) + H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)} + H_2O_{(g)}$	$NH_2OH(g) + CO_{(g)} \rightarrow NH_{3(g)} + CO_{2(g)}$
$N_2O_{5(g)} + 5H_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 5H_2O_{(g)}$	$N_2O_{5(g)} + 5CO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 5CO_{2(g)}$
$N_{2(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow N_2H_{4(g)}$	$N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + 2CO_{(g)} \rightarrow N_2H_{4(g)} + 2CO_{2(g)}$

Tabla C-4.: Parámetros y valores de energía de sustancias del diagrama de Látimer de nitrógeno.

Sustancia	B_e	ω_{e_i}	E_e	$\bar{G}_{total} (kJmol^{-1})$
$N_2O_{5(g)}$	0, 2304/0, 06950/0, 06463	1787/1744/1454/1345/979, 3/898, 5 883, 2/792, 7/770, 6/714, 2/533, 9/463, 9 245, 6/85, 06/29, 18	-292, 808	-373, 90
$N_2O_{4(g)}$	0, 2296/0, 1399/0, 08691	1820/1790/1452/1376/880, 5/811, 2 786, 1/582, 6/536, 0/415, 3/332, 8/40, 14	-275, 780	-349, 64
$N_2O_{3(g)}$	0, 4320/0, 1689/0, 1214	1905/1747/1448/850, 6/784, 5/619, 7 391, 1/328, 1/101, 4	-254, 508	-320, 39
$NO_{(g)}$	1, 7788	2007	-196, 256	-246, 92
$N_2O_{(g)}$	0, 43528	2362/1251/591, 6/591, 6	-300, 467	-356, 35
$NH_2OH_{(g)}$	6, 687/0, 8843/0, 8780	3788/3438/3365/1656/1378/1331 1122/1016/420, 9	-745, 694	-804, 52
$N_2H_{4(g)}$	4, 946/0, 8211/0, 8208	3461/3456/3371/3364/1666/1648 1305/1278/1100/949, 4/848, 2/435, 7	-952, 518	-1007, 55

C.3. Diagrama de Látimer para Alanina en Condiciones de la Atmósfera Prebiótica

En lo que respecta a la producción de aminoácidos, se construyó el diagrama de látimer de alanina a partir de las reacciones más simples en atmósferas reductora y débilmente reductora, que se presentan en la Tabla C-5.

Tabla C-5.: Reacciones para las especies del diagrama de Látimer de Alanina en atmósferas reductora y débilmente reductora.

Atmósfera reductora
$CH_3CH(NH_2)COOH_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CH_3CH(NH_2)CHO_{(g)} + H_2O_{(g)}$
$CH_3CH(NH_2)CHO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CH_3CH(NH_2)CH_2OH_{(g)}$
$CH_3CH(NH_2)CH_2OH_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CH_3CH(NH_2)CH_3_{(g)} + H_2O_{(g)}$
Atmósfera débilmente reductora
$CH_3CH(NH_2)COOH_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_3CH(NH_2)CHO_{(g)} + CO_{2(g)}$
$CH_3CH(NH_2)CHO_{(g)} + H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_3CH(NH_2)CH_2OH_{(g)} + CO_{2(g)}$
$CH_3CH(NH_2)CH_2OH_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_3CH(NH_2)CH_3_{(g)} + CO_{2(g)}$

En la figura C-3 se presentan las especies del diagrama de Látimer de Alanina y el número de oxidación del carbono uno de la moécula.



Figura C-3.: Diagrama de especies químicas y números de oxidación para alanina.

Una vez se establecieron las especies y las reacciones para el diagrama de Látimer de alanina, fueron calculadas las constantes rotacionales B_e , las frecuencias fundamentales ω_{e_i} y las energías electrónicas para hallar la energía libre de Gibbs molar a 298,15 K y 101,325 kPa. En la Tabla C-6 se encuentran los valores teóricos de B_e y ω_{e_i} corregidos con sus respectivos factores de escala para las especies del diagrama de Látimer de alanina, sus valores de E_e y los \overline{G}_{total} calculados con GW03 bajo los parámetros que se encuentran en el numeral B.5.

Desde los valores de las Tablas B-9 y C-6 se determinaron los $\Delta\overline{G}_r$ para los procesos químicos consignados en la Tabla C-5. Los valores hallados de energía de reacción se encuentran en el diagrama de Látimer de alanina que se encuentra en la figura 2-3.

Sustancia	B_e	ω_{e_i}	E_e	\bar{G}_{total} (kJ/mol)
$CH_3CH(NH_2)COOH_{(g)}$	0, 1689	3730/3477/3399/2958/2934/2878	-4040, 93	-4118, 87
	0, 1106	2807/1808/1615/1469/1461/1407		
	0, 07151	1395/1337/1303/1213/1187/1130 1086/1001/915, 2/827, 4/789, 6/725, 2 595, 6/544, 0/483, 0/402, 8/325, 0/264, 6 227, 7/218, 4/55, 45		
$CH_3CH(NH_2)CHO_{(g)}$	0, 2699	3459/3387/2939/2924/2871/2866	-3765, 069	-3839, 85
	0, 1260	2818/1809/1633/1464/1459/1391		
	0, 09511	1384/1351/1317/1221/1152/1102 1001/986, 5/906, 3/853, 6/806, 8/543, 2 370, 8/362, 5/319, 1/251, 7/218, 0/69, 82		
$CH_3CH(NH_2)CH_2OH_{(g)}$	0, 2707	3800/3456/3384/2926/2915/2892	-4147, 861	-4222, 37
	0, 1188	2864/2854/2814/1623/1483/1468		
	0, 09027	1461/1441/1398/1372/1351/1265 1234/1214/1137/1096/1066/1001 929, 1/924, 0/854, 7/810, 3/487, 7/454, 8 361, 1/301, 8/251, 2/237, 1/221, 1/143, 0		
$CH_3CH(NH_2)CH_3_{(g)}$	0, 2760	3447/3376/2929/2921/2911/2907	-3975, 618	-4043, 33
	0, 2628	2862/2856/2795/1628/1472/1461		
	0, 1534	1456/1451/1403/1397/1361/1358 1231/1177/1142/1003/963, 9/934, 8 908, 4/831, 2/785, 1/459, 0/390, 0/352, 7 276, 5/259, 6/211, 8		

Tabla C-6.: Parámetros y valores de energía de sustancias del diagrama de Látimer de Alanina.

D. Producción de Aminoácidos en la Atmósfera Primitiva

Inicialmente es necesario saber cuales son los requerimientos energéticos para la descomposición de aminoácidos. Las energías de enlace para los aminoácidos se ilustrarán con la alanina. En la figura D-1 se presenta la estructura de la alanina, en ésta el grupo R del aminoácido corresponde a un metilo (-CH₃).

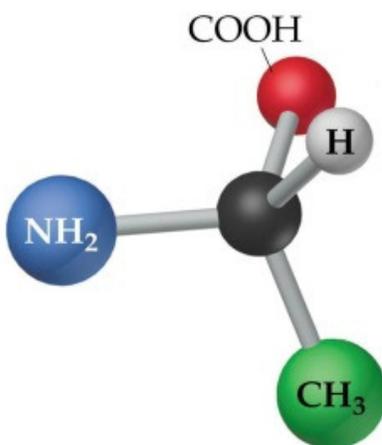


Figura D-1.: Estructura 3D para la alanina. Tomado de [97].

De acuerdo con los estudios sobre la disposición de los átomos en los aminoácidos se tiene que la función principal ácida (COOH), el nitrógeno del grupo amino (NH₂) y el carbono α presentan los valores de distancia y energía de enlace relacionados en la tabla D-1.

Tabla D-1.: Distancias de enlace y energías de disociación para alanina. Tomado de [98, 99, 100].

Función (Fórmula)	Características del Enlace Molecular		
	Enlace	Distancia en nm	Energía en kJ/mol
Ácida (-COOH)	C=O	0,121	636
	C-O	0,143	351
	O-H	0,101	469
Amino (-NH ₂)	N-H	0,10	391
Carbono α	C-C _{OOH}	0,154	348
	C-N _{H2}	0,150	292
	C-H	0,11	413
	C-C _{H3}	0,151	348
Metilo (-CH ₃)	C-H	0,106	413

La energía de enlace es ligeramente diferente a la energía de disociación o rompimiento homolítico del mismo enlace. Por ejemplo, para el agua se tienen las energías de enlace y de disociación que se presentan en la tabla **D-2**.

Tabla D-2.: Energías de enlace y disociación de enlace para el agua. Tomado de [100].

Sustancia	Características del Enlace Molecular		
	Enlace	Energía en kJ/mol	E. de disociación kJ/mol
Agua (H ₂ O)	O-H	463	
	O-H ₁		436
	O-H ₂		495

Por lo tanto, la energía necesaria para romper un tipo de enlace se debe dar como un mínimo a superar y no como un valor exacto. Cuando se rompe un enlace la energía de los enlaces restantes en el compuesto no conservan la energía que tenían antes, porque existen reacomodamientos de la carga electrónica.

Finalmente se debe tener en cuenta que las fuentes de energía deben permitir la formación y permanencia del enlace peptídico, en posibles péptidos y proteínas. En los péptidos y proteínas se establece una nueva unión química, el enlace C-N entre un grupo ácido y otro amino de dos aminoácidos distintos. La distancia C-N del enlace peptídico es de 0,1334 nm con energía de disociación de 415 kJ/mol [99] (de acuerdo con la interpretación tradicional, el enlace peptídico tendría carácter de enlace sencillo y doble por resonancia, lo que significa que no puede rotar dicho enlace).

D.1. Producción de Aminoácidos con Descargas Eléctricas de Chispa en Condiciones Prebióticas

Los experimentos que simulan condiciones prebióticas y que usan como fuente de energía descargas eléctricas, fueron iniciados en los años 50's del siglo pasado por Miller y Urey [17, 22]. Ellos trabajaron bajo condiciones reductoras que contenían CH_4 , NH_3 , H_2O e H_2 , en un sistema con recirculación y sometido a descargas eléctricas continuas durante 8 días. Del análisis químico de la mezcla bajo estas condiciones, se obtuvo la serie de sustancias químicas que se relaciona a continuación: a) ácidos: 1. Glicólico; 2. Láctico; 3. Succínico; 4. Aspártico; 5. Glutámico; 6. Iminodiacético; 7. Iminoacético-propiónico; 8. Fórmico; 9. Acético; 10. Propiónico; 11. α -Amino-n-butírico; 12. α -Aminoisobutírico y 13. α -Hidroxibutírico. b) Otros: 14. Glicina; 15. Sarcosina; 16. Alanina; 17. N-metilalanina; 18. β -alanina; 19. Urea y 20. N-metilurea.

Además de los experimentos de Miller y Urey, unos años más tarde Oró [23] realizó experimentos para obtener compuestos en condiciones simuladas de atmósfera primitiva con descarga eléctrica y mezcla de agua líquida, metano, etano e hidróxido de amonio. Se permitió que la reacción bajo estas condiciones tomara lugar hasta un periodo máximo de 7 horas, con la finalidad de compararlo con otros experimentos con tiempos similares y para detectar compuestos intermediarios como aminoamidas y aminonitrilos. Se produjeron entre otros compuestos, aminoácidos (ácido aspártico, asparagina, glicina, alanina, prolina e isoleucina o isoasparagina), aminoamidas, aminonitrilos, aminas alifáticas, posibles bases nitrogenadas y polímeros. A pesar del aumento de la presión en los experimentos no fue analizada la fase gaseosa, porque se presumió que el fenómeno principal durante la reacción fue una deshidrogenación, lo que produciría hidrógeno (H_2) y éste aumentaría la presión de manera significativa.

Los experimentos de formación de compuestos orgánicos por descargas eléctricas bajo condiciones prebióticas de los últimos 40 años [16, 73, 78, 95] revelaron lo siguiente:

- Una atmósfera reductora es más favorable para la síntesis de aminoácidos, pues se obtiene una mayor variedad y concentración de los mismos. La fuente de carbono para los experimentos fue metano (CH_4), el N provino de N_2 y/o NH_3 , el hidrógeno de H_2 y como fuente de oxígeno se suministró agua (H_2O).
- Una atmósfera débilmente reductora produce casi exclusivamente glicina y alanina en menor proporción, además de otras sustancias en menores cantidades. Las mezclas usadas para simular sustancias prebióticas en condiciones débilmente reductoras fueron mezclas que contenían $N_2/CO/H_2O$ y a veces con bajas concentraciones de sustancias reducidas como CH_4 , H_2 o NH_3 .

- Para condiciones neutras se utilizó como fuente de carbono dióxido de carbono CO_2 , fuente de nitrógeno N_2 y agua (H_2O). La mezcla de estas sustancias en diferentes proporciones no produjeron aminoácidos en cantidades apreciables e incluso los valores detectados se encontraban por debajo de las concentraciones de los contaminantes de los reactivos. Otra aclaración es que se han publicado reportes exitosos de producción de aminoácidos y sustancias orgánicas en condiciones neutras, pero con ayuda de catalizadores o sustancias reductoras, puestas allí de forma deliberada o no [15, 101, 102].

De otro lado, los experimentos realizados que simulan condiciones prebióticas y que utilizan descargas eléctricas como fuente de energía, trabajan con electrones que pueden causar ionización o activación a las moléculas que chocan con éstos, porque tienen bastante energía cinética, pero con una cantidad menor de energía a la transportada por la radiación β [16].

A partir de experimentos que simulan descargas corona (plasma frío), Stribling y Miller reportan un rendimiento de 1 nmol/J de H_2CN , para la mezcla débilmente reductora compuesta de $N_2/CO/H_2O$ ¹ [95]. Además, tal como mencionan Chyba y Sagan la producción de HCN por plasma caliente (relámpagos) es un orden de magnitud más eficiente que por plasma frío (descargas corona) [103]. De esta manera, se espera un rendimiento aproximado de 10 nmol/J de H_2CN con las simulaciones de relámpagos (plasma caliente), para atmósferas débilmente reductoras.

El rendimiento asumido por Stribling y Miller para la producción de aminoácidos, en atmósferas débilmente reductoras a partir de H_2CN fue del 10% [95]. En esta disertación se emplea el mismo valor del 10% de rendimiento para la producción de aminoácidos en las mismas condiciones. La síntesis de aminoácidos por descargas eléctricas producen principalmente glicina. Las cantidades de los demás aminoácidos obtenidos se reportan generalmente en función del porcentaje molar de glicina y la alanina se sintetiza con los porcentajes molares mayores, después de glicina, ya que otros aminoácidos se producen en baja cantidad incluso del orden de trazas.

Por ejemplo, la producción de alanina en atmósferas reductoras varía del 50 al 100 por ciento molar (respecto a glicina) [73] o del 25 al 42 por ciento molar del total de moles de aminoácidos producidos (valores calculados desde la misma referencia). En atmósferas medianamente reductoras la producción de alanina está dentro del intervalo de 1 a 10 por ciento molar total y para atmósferas débilmente reductoras menores al 1 por ciento molar total [73]. El valor asumido para la producción de alanina a partir de los aminoácidos producidos fue

¹La temperatura de los experimentos fue la del laboratorio. Las presiones parciales de los gases fueron: N_2 , 13 kPa; CO , 13 kPa y agua aproximadamente 4 kPa.

del 10 por ciento molar total, debido a que existen razones muy importantes para creer que la atmósfera prebiótica no fue tan débilmente reductora y que contenía cantidades importantes de gases reducidos (CH_4 principalmente) [24].

Por lo tanto, el total de alanina calculado y que puede producirse en la atmósfera primitiva por descargas eléctricas producidas por relámpagos y fenómenos eléctricos atmosféricos es de $1,1 \times 10^8$ mol/año. Este valor fue calculado a partir de la energía disponible en relámpagos (1×10^{18} J/año) y descargas corona (5×10^{17} J/año) reportadas por Chyba y Sagan [103] y la cantidad de alanina sintetizada por plasma caliente (relámpagos) y plasma frío (descargas corona) a partir de HCN y en últimas de aminoácidos (con un valor de $1,1 \times 10^9$ mol/año).

D.2. Producción de Aminoácidos por Radiación Solar en Condiciones Prebióticas

La radiación proveniente del sol está compuesta de luz visible, radiación infrarroja y ultravioleta y otros tipos de radiación que representan el 1 %. La luz visible estimula las transiciones electrónicas y la longitud de onda de este tipo de radiación se encuentra en el intervalo de 400 a 780 nm. La radiación infrarroja promueve la vibración y deformación de enlaces de moléculas, con energías de radiación de 780 a 10^6 nm y está dividida en infrarrojo cercano IR-A (780 a 1400 nm), medio (1400 a 3000 nm) y lejano (3000 a 10^6 nm). La radiación ultravioleta se encarga de suministrar energía suficiente para producir transiciones electrónicas, rompimiento de enlaces, además de ionización molecular y atómica. La longitud de onda de la radiación ultravioleta va de 100 a 400 nm y se encuentra clasificada como ultravioleta C - UVC (100 a 280 nm), ultravioleta B - UVB (280 - 315 nm) y ultravioleta A - UVA (315 - 400 nm).

Como el interés está puesto en los tipos de radiación que puedan inducir rompimiento de enlaces y formación de sustancias orgánicas, en este caso de la radiación proveniente del sol, se analizará el efecto de la radiación ultravioleta, ya que los otros tipos de radiación promueven estados atómicos y moleculares con menor energía a la requerida para la transformación química de las sustancias prebióticas (CH_4 , H_2O , NH_3 , CO_2 , CO , H_2 , N_2 , HCN).

La energía de la radiación electromagnética se puede expresar como $E = h\nu$ y permite calcular la frecuencia de la radiación que estimularía la disociación de un enlace en cualquier molécula. Por ejemplo el enlace $C-H$ en el metano tiene una energía de disociación de 439 kJ/mol a 25 °C, lo que da un valor de $7,29 \times 10^{-19}$ J de energía de disociación por enlace. Si se calcula la frecuencia ν de la radiación que se requiere para la disociación de dicho enlace se obtiene $1,10 \times 10^{15}$ Hz. Despejando el valor de la longitud de onda para la radiación electromagnética de rompimiento del enlace $C - H$ se obtiene que λ es 273 nm.

A partir de los experimentos para la transformación de sustancias prebióticas (incluido metano), se sabe que se requiere radiación UV con longitud de onda menor a 200 nm (excepto para $NH_3 < 230$ nm, $H_2S < 260$ nm y O_3 que está entre 180 y 300 nm [16]) para romper los enlaces de las moléculas, lo que significa que no es suficiente con suministrar la energía necesaria para romper el enlace químico en este caso del metano, pues se requiere una cantidad mayor. Es posible que el excedente de energía sea necesario para alcanzar el estado de transición en las reacciones y para romper simultáneamente otros enlaces que se requieran de la molécula reactante y así obtener los productos finales. Este requerimiento de mayor energía a la necesaria para romper los enlaces de las sustancias prebióticas es una tendencia observada para dichas sustancias.

Los experimentos para la producción de sustancias orgánicas con radiación ultravioleta se remontan a los inicios del siglo XX y una recopilación se puede consultar en la publicación de Rabinowitch [104]. Estos experimentos buscaban producir sustancias orgánicas a partir de la transformación del dióxido de carbono, más que desde las sustancias prebióticas mencionadas. Solo hasta después de los experimentos de Miller y Urey comenzaron a realizarse experimentos con radiación UV y mezclas prebióticas para la obtención de sustancias orgánicas.

Los resultados de los experimentos realizados para la síntesis de aminoácidos y sustancias orgánicas por la acción de la radiación UV en condiciones prebióticas presentan que:

- Este tipo de radiación promueve la formación de sustancias orgánicas (nitrilos, aldehídos, alcoholes, cetonas, HCN , alcanos, alquenos, entre otras), precursoras de aminoácidos, más que aminoácidos propiamente dichos [78]. De todas maneras existen reportes de síntesis de aminoácidos principalmente alanina y glicina con el uso de radiación UV [105].
- Los experimentos en donde solo se utiliza radiación ultravioleta para la obtención de sustancias orgánicas, han sido realizados bajo condiciones reductoras o débilmente reductoras. Las sustancias que se han empleado en las mezclas son metano CH_4 , amoníaco NH_3 , agua H_2O , dióxido de carbono CO_2 , monóxido de carbono CO en incluso etano C_2H_6 [106]. Se tiene que para la obtención de sustancias orgánicas bajo estas condiciones se requieren longitudes de onda menores a 180 nm, o el uso de sensibilizadores, como la radiación de una lámpara de mercurio [106], que usan longitudes de onda mayores. El rendimiento reportado para este método de síntesis de sustancias orgánicas basado en formaldehído (HCHO), es de 10^{11} moles/año de acuerdo con Bossard et al [78].
- Debido a la dificultad de obtener cantidades significativas de sustancias orgánicas y

buen rendimiento cuántico² en condiciones neutras o débilmente reductoras por este método, se han realizado experimentos que utilizan sustancias catalizadoras probables en la tierra primitiva y fuera de ésta [107, 108, 109, 110, 111, 112] que cambian la fase de la síntesis. También se han utilizado moléculas como el H₂S que promueven la síntesis de aminoácidos actuando como aceptor de fotones de longitud de onda mayor [113].

- Además, es necesario proteger a los aminoácidos formados porque la misma radiación UV puede degradarlos [114, 115]. Para esto en las etapas de síntesis de sustancias orgánicas y experimentos de laboratorio, se ha supuesto un paso adicional de solubilización de los aminoácidos sintetizados por radiación UV y sustancias prebióticas [116]. Esto se puede suponer debido a que los aminoácidos son sólidos en condiciones de 101,325 KPa y 298.15 K y su solubilidad en agua es mayor a 4 g por litro de agua, excepto para Tirosina que presenta una solubilidad de 0,38 g por litro de agua. Entonces, la solubilización se debe realizar en una fase acuosa ya sea como gotas de agua en la atmósfera primitiva, en los cuerpos de agua del planeta como océanos y mares o agua líquida en los reactores de los experimentos de laboratorio.
- De acuerdo con los resultados de Kobayashi [117], la producción de glicina en la atmósfera débilmente reductora tiene un límite superior de 0,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{año}$. La producción de alanina respecto a la de glicina es siempre menor, por cualquiera de las fuentes energéticas disponibles, en la atmósfera prebiótica. Por lo tanto, desde los resultados de las otras fuentes de energía, se supuso que la alanina se produjo en relación de 1/2 a 1/10 por este tipo de fuente energética.

Esto parece razonable, porque es más demandante energéticamente y químicamente producir una sustancia con 3 átomos de carbono que con 2. En consecuencia, se asume que la producción de alanina fue 1/10 (límite inferior) de la producción de glicina por radiación UV. El valor calculado de alanina en la atmósfera prebiótica es de $2,6 \times 10^7$ mol/año. Este valor se calculó de acuerdo con la figura **2-6**, que muestra que la capa de la atmósfera donde ocurrió la producción de aminoácidos tuvo una altura de 10 km. Como la radiación UV afectó esta capa desde su límite superior, entonces la superficie hallada para la incidencia de esta radiación fue de $5,12 \times 10^{14}$ m², calculada desde el radio medio de la tierra (6371 km) más la altura de dicha capa (10 km).

- La producción de aminoácidos totales a partir de Glicina fue de $3,2 \times 10^8$ mol/año, ya que la producción de éstos es 1,25 veces la producción de Glicina (de $2,6 \times 10^8$

²El rendimiento cuántico es la razón entre el número de moléculas disociadas y el número de fotones absorbidos ($Q = \text{moléc. dis.}/e^- \text{ abs}$).

mol/año).

D.3. Producción de Aminoácidos con Radiación Cósmica Primaria en Condiciones Prebióticas

La composición química y abundancia de la radiación cósmica primaria se presenta en la tabla D-3.

Tabla D-3.: Abundancia relativa de elementos en el universo y en la radiación cósmica primaria. Tomado de [29].

Elemento (Z)	Abund. rel. respecto a 10^5 átomos de H	
	En el universo	En radiación cósmica
Hidrógeno (1)	100.000	100.000
Helio (2)	10.000	10.000
Oxígeno ((8)	63	260
Nitrógeno (7)	46	?
Carbono (6)	23	260
Neón (10)	2,6 - 70	30
Hierro (26)	5	30
Silicio (14)	2,9	30
Magnesio (12)	2,5	40
Otros (Z < 30)	2,7	30
Otros (30 < Z < 90)	4×10^{-3}	< 1

La mayor parte de la radiación cósmica son protones y núcleos de helio y los demás constituyentes de esta radiación aportan partículas en baja cantidad. Las fuentes detectadas de rayos cósmicos, como remanentes de supernova o estrellas de neutrones, emiten partículas con ciertos valores de energía, por ejemplo protones con energía de 1 GeV y éstos son perturbados debido al trayecto que deben recorrer hasta llegar a la atmósfera terrestre. Lo que quiere decir que en su trayectoria los rayos cósmicos son afectados por campos magnéticos y eléctricos y por partículas con las que colisionan, modificando su velocidad y energía cinética y en ocasiones formado núcleos de otros elementos.

De la radiación cósmica primaria se debe mencionar que una vez que llega a la atmósfera interactúa con sus componentes, lo que genera una cascada de entes químicos diferentes que constituyen la denominada radiación cósmica secundaria. Debido a que en la atmósfera primitiva se supone que solo existían sustancias prebióticas (CH_4 , H_2O , NH_3 , CO_2 , CO , H_2 , N_2 , HCN) y productos de su descomposición por la luz ultravioleta (como O y O_2), entonces la síntesis de sustancias orgánicas inicia desde la parte alta de la atmósfera primitiva

y continúa a lo largo de ésta.

De acuerdo con la figura **D-2**, más del noventa y nueve por ciento (99%) de las partículas de los rayos cósmicos se encuentran principalmente en el intervalo de 10^8 a 10^{11} eV (100 MeV a 100 GeV) y su flujo se ha mantenido constante durante los últimos dos mil millones de años. Es necesario mencionar que de la radiación cósmica que llega a la tierra una parte del componente de partículas con energía menor a 100 MeV proviene del sol, apesar de que representa una fracción muy pequeña de dicha radiación.

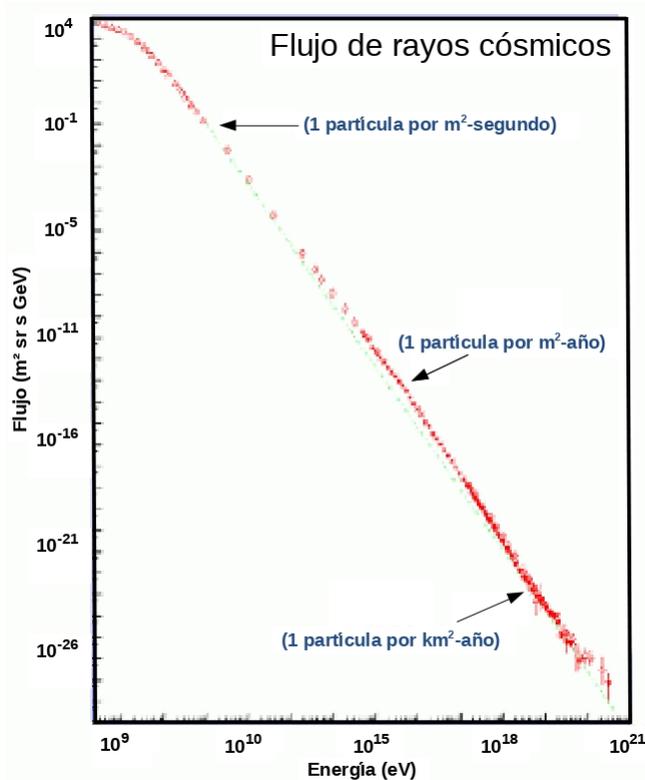


Figura D-2.: Espectro energético de los rayos cósmicos. Tomado y adaptado en 2015-05-12 de: http://ciencia.nasa.gov/science-at-nasa/2001/ast15jan_1/.

De las partículas que provienen de formaciones estelares e interestelares, solo alcanzan al planeta aquellas que tienen energía cinética mayor a 1 GeV, pues las partículas con energía cinética menor son desviadas por el campo magnético del sol que protege al sistema solar de estas partículas.

Se han realizado experimentos que simulan la atmósfera primitiva con mezclas de monóxido de carbono (CO), nitrógeno (N_2) y agua líquida, es decir débilmente reductoras y que fueron sometidas a radiación protónica en el intervalo de 2,5 a 40 GeV [72, 87, 117], tiempos de exposición a la radiación de 2 a 5 horas y 40 mL de Agua líquida. Al final del proceso se

obtuvo mezclas de sustancias orgánicas, entre éstas los aminoácidos alanina, glicina, serina, treonina, ácido aspártico, β - alanina y ácido α - aminobutírico, en el intervalo de 0,01 a 5,17 μmol . Cuando se adicionaron sales al agua líquida para simular un océano primitivo, aumentó significativamente la producción de aminoácidos, entre 0,15 y 7,4 μmol , incluso en algunos casos a más del doble de la concentración. Finalmente se observó que a mayor energía total suministrada por radiación, mayor producción de sustancias orgánicas.

En cuanto a las mezclas probadas para la producción de aminoácidos con radiación cósmica, éstas fueron de neutras a reductoras. Mezclas débilmente reductoras de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2) y agua líquida, fueron sometidas a radiación protónica con tiempo de exposición a la radiación de 2,5 horas [87]. En las mezclas se modificó solamente la relación $CO - CO_2$ de 0 a 100 %. Al final del proceso se observó que las mezclas de sustancias orgánicas obtenidas dependían solamente de la concentración de CO . Cuando el CO estuvo en muy bajas concentraciones o ausencia total y solo permaneció el CO_2 en la mezcla, no hubo producción de sustancias orgánicas lo que indica que el CO_2 prácticamente no interviene en la síntesis de sustancias orgánicas por radiación protónica.

Mezclas reductoras de metano (CH_4), nitrógeno (N_2) y agua líquida, fueron sometidas a radiación protónica en el intervalo de 3 GeV hasta 40 GeV [87, 117], tiempos de exposición a la radiación de 2 a 5 horas y 40 mL de agua líquida. Al final del proceso se obtuvo mezclas de sustancias orgánicas, entre éstas los aminoácidos alanina, glicina, serina, treonina, ácido aspártico, β - alanina y ácido α - aminobutírico, en el intervalo de 0,07 a 9,11 μmol . Cuando se adicionaron sales al agua líquida para simular un océano primitivo, aumentó significativamente la producción de aminoácidos (similar al caso anterior), entre 0,10 y 19,0 μmol , de todas maneras unos pocos aminoácidos disminuyeron su cantidad de moles. También se observó que a mayor energía total suministrada por radiación, mayor producción de sustancias orgánicas.

Finalmente, los resultados de los experimentos de Kobayashi [72] realizados con protones (p^+), núcleos de helio (He^{++}), electrones (e^-) y energía de las partículas entre 2,5 y 400 MeV, que interactuaron con mezclas de sustancias que simulaban la atmósfera primitiva, arrojaron que la cantidad de sustancias orgánicas producidas era proporcional a la energía total suministrada, e independiente del tipo de partícula irradiada, de la energía inicial de las partículas y de la dosis de radiación. En la figura **D-3** se presentan estos resultados de forma gráfica. Además, en los mismos experimentos se determinó que los resultados no dependieron de la temperatura de la mezcla gaseosa o la cantidad de vapor de agua. El rendimiento de aminoácidos fue proporcional a la fuente de carbono (CO o CH_4) y de nitrógeno y solo dependió de dichas fuentes.

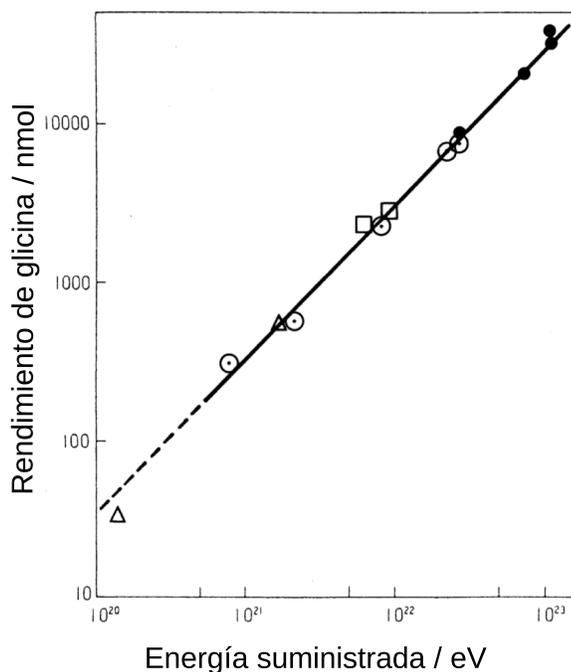


Figura D-3.: Dependencia energética para la formación de glicina sobre el total de energía suministrada en la mezcla gaseosa de monóxido de carbono (280 mmHg), nitrógeno molecular (280 mmHg) y vapor de agua (20 - 50 mmHg). La mezcla fue irradiada con protones de 2,8 a 4,0 MeV (●), protones de 40 MeV (⊙), núcleos de helio de 65 MeV (△) y electrones de 400 MeV (□). Tomado de [72].

A continuación se presentan de manera sucinta los efectos de la radiación cósmica sobre la atmósfera primitiva.

- Bajo condiciones de atmósfera reductora los rayos cósmicos producen mayor cantidad de aminoácidos que en condiciones débilmente reductoras. Cuando solo CO_2 es empleado como fuente de carbono en mezclas gaseosas de atmósfera primitiva, no se producen sustancias orgánicas o se producen en muy baja cantidad [21]. Por lo tanto, en condiciones neutras de la atmósfera prebiótica, la radiación cósmica no es eficiente para la producción de aminoácidos y se puede descartar su efecto.
- La cantidad de aminoácidos formados es independiente del tipo de partículas que componen la radiación cósmica y la energía de dichas partículas. En consecuencia, no solamente los rayos cósmicos primarios deben producir aminoácidos sino también los rayos cósmicos secundarios producto de las colisiones de los primeros con la atmósfera, posiblemente hasta que estos últimos agoten su energía disponible.

- El cálculo de la producción de glicina a partir de la radiación cósmica que alcanzó la tierra se estimó en $1,0 \mu\text{mol}/m^2\text{año}$ [72]. Igual que la radiación ultravioleta, los rayos cósmicos penetran en la atmósfera desde la parte exterior. En consecuencia, la superficie disponible para la producción de glicina es $5,12 \times 10^{14} m^2$. La cantidad total de glicina producida por esta fuente de energía es de $5,2 \times 10^8 \text{ mol/año}$ y de aminoácidos de $6,5 \times 10^8 \text{ mol/año}^3$.
- La producción de alanina debido a la radiación cósmica es 1/17 de la producción de glicina [87] en condiciones débilmente reductoras de la atmósfera, lo que da una producción de alanina de $3,0 \times 10^7 \text{ mol/año}$.

D.4. Producción de Aminoácidos con Ondas de Choque en Condiciones Prebióticas

Las ondas de choque que pueden promover la generación de sustancias orgánicas (entre estas aminoácidos) son generadas por impacto de cuerpos celestes en la tierra, truenos de relámpagos y erupciones volcánicas. La abundancia de los truenos tiene la misma cadencia que los relámpagos (100 relámpagos por segundo de acuerdo con Chyba y Sagan [103]) y por esto se convierten en centro de atención para la producción de sustancias orgánicas por ondas de choque. Las ondas de choque de las erupciones volcánicas tienen una cadencia de 30 a 100 por año (número de erupciones volcánicas producidas por año) y temperatura entre 1000 y 1400 °C [118].

De acuerdo con estimaciones estadísticas [32] basadas en los impactos reconocidos⁴ de cuerpos celestes en la luna, el tamaño de la tierra y su fuerza gravitacional, se calculó que aproximadamente 17 impactos de gigantes mayores a 2000 km de diámetro y más de 10^4 impactos por cuerpos tan grandes como el cometa Halley (~ 10 km de diámetro), alcanzaron la tierra desde el momento en que ésta se formó hace 4,6 Ga y dicho bombardeo redujo su intensidad hace 4,0 Ga, con un máximo relativo final de 3,9 a 3,8 Ga atrás.

Durante los primeros 0,6 Ga de formación de la tierra ocurrió el bombardeo más intenso, lo que promovió la frustración de la formación de la vida e incluso de las moléculas orgánicas prebióticas, lo que se conoce como frustración por impacto [32, 119]. Por lo tanto, en el periodo de mayor intensidad de bombardeo de cuerpos celestes sobre la tierra se presentó inhibición para la formación de moléculas sillares de la vida. En consecuencia, el aporte a la síntesis de sustancias orgánicas por este tipo de fenómeno natural, tiene algunas dificultades de cálculo.

³La Glicina representa el 80% de la producción de aminoácidos

⁴En tamaño y número

De todas maneras se revisaron los posibles resultados de producción de aminoácidos por impacto de cuerpos celestes (cometas, meteoritos y asteroides) contra la tierra. Oberbeck y Aggarwal tomaron como base de estimación el evento K/T o evento en el que un cometa de 10 km de diámetro impactó al planeta en el periodo Cretácico- Terciario y que entre otras consecuencias produjo la extinción de los dinosaurios.

Los resultados finales de la concentración de aminoácidos de acuerdo con Oberbeck y Aggarwal [119] es de $1,5 \times 10^{-2}$ mol/litro y para Alanina se estima en 1% de esta concentración, es decir, $1,5 \times 10^{-4}$ mol/litro, para un periodo de 800 millones de años de acumulación y un volumen de los océanos de $1,5 \times 10^{21}$ L. Como toda la cantidad de Alanina acumulada en los océanos provino de los impactos de los cuerpos celestes, entonces la cantidad producida de Alanina en la atmósfera, antes de disolverse o precipitarse a los océanos fue de $2,8 \times 10^8$ mol/año. La cantidad de aminoácidos producida por los impactos de dichos cuerpos fue de $2,8 \times 10^{10}$ mol/año.

Asimismo hubo ondas de choque en los truenos de los relámpagos. Los truenos son ondas mecánicas fuertes que acompañan a los relámpagos y que están muy cerca de la trayectoria de estos últimos, pero que se propagan perpendicularmente a la dirección del relámpago y que tienen aproximadamente el 70% de su energía [76], con una transferencia estimada de 2×10^5 J por metro de relámpago.

Los truenos presentan una temperatura inicial muy alta (~ 5.000 K) y un enfriamiento rápido ($0,5 - 5 \times 10^7$ K/s) lo que favorece la formación de sustancias orgánicas, en particular de aminoácidos. A pesar de que la temperatura del núcleo del relámpago es de aproximadamente 20.000 K el 70% de la energía es transferida al gas circundante y disminuye en el primer micro segundo hasta 5.000 K aproximadamente [120], temperatura en la que ya se puede producir rompimiento de enlaces, formación de radicales y recombinación de los mismos para formar moléculas orgánicas. Por esto, el estudio de la producción de sustancias orgánicas desde truenos comienza cuando la temperatura ha alcanzado los 5.000 K aproximadamente. A medida que el trueno se propaga su velocidad disminuye y aumenta su radio de acción tal como se puede observar en la figura **D-4**.

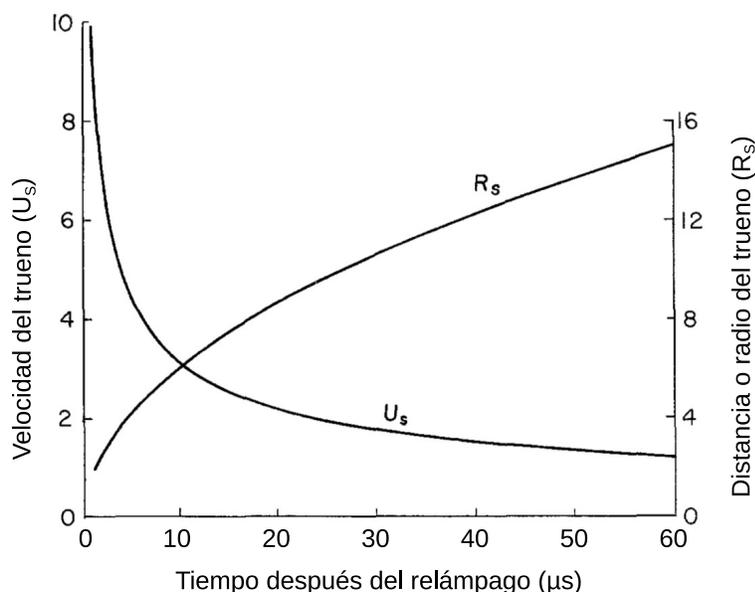


Figura D-4.: Comportamiento aproximado de la dinámica del trueno u onda de choque producido por un relámpago y su variación de velocidad y radio con el tiempo. Para la construcción de la gráfica se tomó como energía transferida al trueno de 2×10^5 J/m y una presión inicial de 1 atm. Tomado de [120].

Por ejemplo en $1 \mu\text{s}$ la velocidad del trueno es de 10 km/s, su distancia alcanzada de 2 cm desde el núcleo del relámpago y su temperatura de 5.000 K tal como se mencionó anteriormente. En $6 \mu\text{s}$ el trueno tiene una velocidad de 4 km/s, está a 4,8 cm del núcleo del relámpago y con una temperatura aproximada de 1.700 K. Cuando han transcurrido $60 \mu\text{s}$ la velocidad del trueno a disminuido hasta 1,25 km/s, su distancia es de 15 cm y la temperatura está por debajo de 500 K, donde las sustancias orgánicas producidas ya comienzan a estabilizarse definitivamente. La estabilidad de los productos se puede observar a partir de la concentración de cada sustancia en función de la temperatura y de la velocidad del trueno, figura D-5.

En consecuencia, las especies orgánicas que son estables en truenos a altas temperaturas y mezcla gaseosa son etino (C_2H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN), este último precursor directo de aminoácidos.

Las mezclas de gases más probadas para la producción de aminoácidos por ondas de choque fueron:

1. Metano (CH_4), etano (C_2H_6), amoníaco (NH_3) y vapor de agua en argón (o en lugar de vapor de agua una posterior hidrólisis) [121].
2. Metano (CH_4) y amoníaco (NH_3), en argón y posterior hidrólisis [70].

3. Etano (C_2H_6) y amoníaco (NH_3), en argón y posterior hidrólisis [70].
4. Isopropano (iso- C_4H_{10}) y amoníaco (NH_3), en argón y posterior hidrólisis [70].
5. Metano (CH_4), nitrógeno (N_2), en argón y posterior hidrólisis [70].
6. Algunas de las mezclas anteriores sin hidrólisis [70].
7. Etino (C_2H_2) y amoníaco (NH_3), en argón [70].
8. Monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (N_2), en argón [122].
9. Dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2) [122].

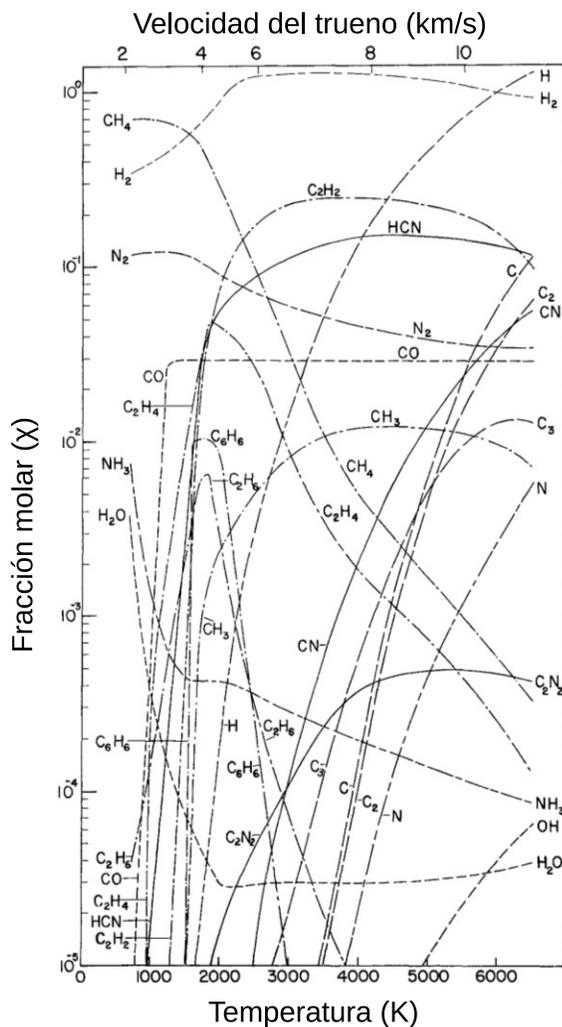


Figura D-5.: Concentración de especies en el equilibrio como función de la temperatura y velocidad del trueno. Tomado de [120].

Los experimentos 2. y 5. tienen las mismas condiciones excepto que la fuente de nitrógeno fue cambiada de amoníaco a nitrógeno molecular. Los resultados de estos experimentos mostraron que la influencia de la fuente de nitrógeno es determinante para la producción de aminoácidos, pues con amoníaco se producen éstos y con nitrógeno molecular requieren mayor temperatura y la producción de aminoácidos es uno o dos órdenes de magnitud menor.

Debido a que la producción de aminoácidos es proporcional a la cantidad de nitrógeno, en los experimentos con ondas de choque, se consideró que la solubilidad de amoníaco en agua (34 g/100 g de H_2O) es muy alta para permitir concentraciones significativas de amoníaco gaseoso en la atmósfera primitiva. Por lo tanto, se revisó el valor del rendimiento experimental de aminoácidos por ondas de choque a la luz de concentraciones de amoníaco más bajas, incluso en dos órdenes de magnitud.

Continuando con el mismo punto, los valores de fracción molar de amoníaco gaseoso utilizados por Bar-Nun y otros en experimentos de producción de aminoácidos con ondas de choque fueron de 0,25 a 0,025 [70, 122]. Si se comparan las concentraciones usadas por Bar-Nun y colaboradores con los valores de los experimentos de descarga eléctrica, donde la presión de amoníaco gaseoso utilizado para la simulación de la atmósfera primitiva fue de 0,1 torr con presión total de mezcla de 300 y 400 torr [73] (lo que da fracciones molares de amoníaco en fase gaseosa de 2,5 y $3,3 \times 10^{-4}$, respectivamente), se observa una concentración de amoníaco en los experimentos de Bar-Nun, dos órdenes de magnitud mayores.

Por lo tanto, para comparar la producción de aminoácidos por ondas de choque contra las demás fuentes energéticas, el rendimiento experimental debe ser por lo menos dos órdenes de magnitud menor al valor obtenido por Bar-Nun que fue $7,2 \times 10^{12}$ mol/año. Se reitera lo anterior por dos razones:

- Primero, los experimentos de simulación de condiciones atmosféricas prebióticas con fuentes de energía por descarga eléctrica y ondas de choque difieren por lo menos en dos órdenes de magnitud en fracción molar de amoníaco, que son $2,5 \times 10^{-4}$ para descargas eléctricas y $2,5 \times 10^{-2}$ para ondas de choque. La fracción molar de $2,5 \times 10^{-4}$ sería más próxima a las condiciones prebióticas debido a la alta solubilidad del amoníaco en agua.
- Segundo, los experimentos que utilizaron como fuente energética ondas de choque y suministro de nitrógeno desde amoníaco y nitrógeno molecular, pueden diferir hasta en dos órdenes de magnitud para la producción de aminoácidos, a pesar de que se mantuvieron idénticas condiciones experimentales [70]. El menor valor de aminoácidos fue obtenido con el uso de nitrógeno molecular (N_2) como fuente de nitrógeno.

Los experimentos 8. y 9. produjeron sustancias orgánicas precursoras de aminoácidos con porcentaje de conversión hasta del 90 % para 8. y 1 % para 9. Por lo tanto, es factible producir precursores de aminoácidos con monóxido de carbono hasta en 90 % de conversión y

con dióxido de carbono del 1 %.

Los demás experimentos produjeron conversiones a aminoácidos, o precursores, en porcentajes significativos hasta del 90 %.

En síntesis, los resultados de disponibilidad energética y producción de aminoácidos a partir de ondas de choque presentan que:

- Para que se puedan producir sustancias orgánicas debe tenerse una temperatura del trueno menor a 5.000 K, temperatura que disminuye rápidamente a medida que se propaga dicho trueno y que produce sustancias orgánicas estables durante los primeros 60 μs después del relámpago, en un radio no mayor a 15 cm. Desde este momento en adelante las sustancias producidas pueden depositarse en los cuerpos de agua o gotas de la atmósfera.
- Los resultados de las mezclas probadas para la reacción por ondas de choque, arrojaron que bajo condiciones reductoras de metano o etano, amoníaco y agua los porcentajes de conversión fueron significativos, hasta del 90 % dependiendo de la mezcla, la temperatura y el tiempo de la onda de choque. Si se cambia la fuente de N de amoníaco a nitrógeno molecular, cae bruscamente la producción de aminoácidos hasta valores del 1 %, respecto a la fuente de nitrógeno. Las mezclas débilmente reductoras que contienen CO son capaces de producir precursores de aminoácidos hasta en un 90 % con H_2 y las que se contienen CO_2 producen una conversión solo del 1 % con N_2 , aunque realmente el CO_2 se convierte a CO antes de formar sustancias orgánicas, por las ondas de choque. Por lo tanto, en condiciones reductoras se producen aminoácidos o sus precursores en cantidades significativas, mientras en condiciones débilmente reductoras (con conversión de CO_2 a CO) es del 1 %.
- De acuerdo con los resultados publicados por Bar-Nun y Tauber [120] de disponibilidad de energía para la producción de sustancias orgánicas a partir de truenos de descargas eléctricas de la atmósfera, ésta es de 4,184 $\text{J}/\text{cm}^2\text{año}$, de energía disponible directamente para la producción de aminoácidos de 1,67 $\text{J}/\text{cm}^2\text{año}$, de eficiencia experimental para esta fuente energética para mezclas débilmente reductoras de $4,9 \times 10^{16}$ moléculas/J [122] y la superficie de la tierra ($5,11 \times 10^{14} \text{m}^2$), se calculó la producción de aminoácidos por esta fuente energética y se obtuvo un valor de $6,94 \times 10^{11}$ mol/año. El valor de Alanina se estima en 1 % del total de aminoácidos, es decir de $6,94 \times 10^9$ mol/año.

D.5. Producción de Aminoácidos con Energía Geotérmica en Condiciones Prebióticas

La energía geotérmica puede ser liberada a través de las erupciones volcánicas, aguas y manantiales termales (hot springs) y fumarolas oceánicas (hydrothermal vents). Las erupciones volcánicas pueden producir fuertes estallidos, terremotos, relámpagos, emitir gases, lava y sólidos a alta temperatura (flujo piroclástico y cenizas), entre otras consecuencias de la actividad volcánica. La temperatura del material expulsado en erupciones volcánicas tanto terrestres como bajo el océano puede oscilar entre los 1000 y 1400 °C [118], diferente a los manantiales y aguas termales que pueden alcanzar algunos cientos de grados Célcius.

La energía liberada del magma capaz de producir sustancias orgánicas y aminoácidos a través de las erupciones volcánicas, se puede contabilizar en los relámpagos, las ondas de choque de las erupciones y el intercambio de calor entre los materiales liberados y el entorno. Dada la dificultad para establecer o hallar datos referentes a estos fenómenos de liberación de energía, entonces para la contabilización de la energía expulsada se puede tener en cuenta que cada erupción volcánica presenta de 10 a 16 relámpagos por minuto [16], que una erupción puede durar 30 días aproximadamente y que existen anualmente entre 30 y 100 volcanes activos o latentes en la actualidad (valor medio 65 volcanes activos/año).

La producción de *HCN* a partir de relámpagos en erupciones volcánicas, se obtiene del número de relámpagos⁵ ($4,5 \times 10^7$ relámpago/año o trueno/año), la producción de *HCN* por descarga eléctrica del relámpago (10 nmol/J) y la energía disponible para la síntesis de sustancias orgánicas (4×10^8 J/relámpago [103]). El total de *HCN* producido anualmente es de $1,8 \times 10^8$ mol. Se sabe que la Alanina presenta un rendimiento del 1% desde *HCN*⁶ por descarga eléctrica, lo que da una producción neta de este aminoácido de $1,8 \times 10^6$ mol/año y de aminoácidos de $1,8 \times 10^7$ mol/año.

La relación de producción de Alanina por onda de choque del trueno / descarga eléctrica del relámpago es de 69,4. Este valor fue obtenido a partir de la producción de Alanina en relámpagos en la atmósfera terrestre de la tabla 5-9. Por lo tanto, como se produce $1,8 \times 10^6$ mol/año de Alanina por descargas eléctricas de relámpagos debido a las erupciones volcánicas, entonces el valor de producción de este aminoácido por truenos en estos mismos fenómenos es de $1,2 \times 10^8$ mol/año y de aminoácidos de $1,2 \times 10^9$ mol/año.

La estimación de producción de sustancias orgánicas a partir de erupciones volcánicas y fumarolas oceánicas es de 10^{15} a 10^{16} kg [118], para un tiempo de 10^9 años. De esta produc-

⁵Calculados a partir del número máximo de relámpagos 16/min en un volcán en erupción, con un tiempo de erupción de 30 días y 65 volcanes activos al año.

⁶El rendimiento para aminoácidos es del 10% a partir de *HCN*.

ción, solo el $1 \times 10^{-4} \%$ correspondió a la producción de aminoácidos [77]. Por lo tanto, si se tiene en cuenta una masa molar media de 40 g/mol para los aminoácidos, se puede estimar que la producción máxima de éstos fue de $2,5 \times 10^4$ mol/año.

Este intervalo es el límite máximo estimado de producción de aminoácidos, cuando actúa la energía liberada (Por intercambio térmico) de las erupciones volcánicas tanto terrestres como oceánicas, sobre las sustancias liberadas a la atmósfera y el océano profundo [118]. Ya que las erupciones sobre la litósfera representan el 35 % del total del planeta (de acuerdo con su superficie), entonces, los volcanes produjeron entre $8,8 \times 10^2$ y $8,8 \times 10^3$ mol/año. Esta baja producción es compensada con el tiempo de actividad volcánica antes del surgimiento de la vida, que se estima entre 600 y 800 millones de años. Entonces, la producción de Alanina se estima en 10 % del total, es decir $8,8 \times 10^2$ mol/año (se tuvo en cuenta el límite superior).

D.6. Producción de Aminoácidos por Radiación Nuclear en Condiciones Prebióticas

Para la radiación nuclear se tienen principalmente 4 isótopos inestables que han funcionado como fuentes de energía nuclear permanente durante la formación, desarrollo y consolidación del planeta, tal como se presenta en la tabla D-4.

Tabla D-4.: Los cuatro isótopos inestables y sus productos de desintegración radiactiva. Tomado de [16].

Isótopo	Características del isótopo	
	Prod. de desint.	T. de vida media (años)
$^{40}\text{K} \longrightarrow$	$^{40}\text{Ca} + 1e^-$	$1,47 \times 10^9$
$^{40}\text{K} + 1e^- \longrightarrow$	^{40}Ar	$11,8 \times 10^9$
$^{238}\text{U} \longrightarrow$	$^{206}\text{Pb} + 8\text{He}^{2+} + 6e^-$	$4,468 \times 10^9$
$^{235}\text{U} \longrightarrow$	$^{207}\text{Pb} + 7\text{He}^{2+} + 4e^-$	$0,7038 \times 10^9$
$^{232}\text{Th} \longrightarrow$	$^{208}\text{Pb} + 6\text{He}^{2+} + 4e^-$	$14,008 \times 10^9$

La radiación nuclear en la síntesis de aminoácidos y precursores de aminoácidos en la tierra primitiva, se manifiesta en la incidencia de electrones o radiación β (e^-) y de núcleos de helio o partículas α (He^{2+}) sobre la materia. Estas partículas provienen de la desintegración de los isótopos de Potasio 40, Torio 232, Uranio 235 y Uranio 238. El recuento de estos elementos en rocas graníticas y basálticas presenta que el elemento en mayor porcentaje es el potasio (1 - 3,5 %) y por extensión sus isótopos. En consecuencia, prácticamente toda la radiación nuclear proviene del Potasio 40.

De acuerdo con Rauchfuss [16], la radiación nuclear presenta un valor de energía disponible de 197 J/cm^2 por año. Este autor también menciona que la mayoría de esta energía se radia en forma de calor. Suponiendo que se tiene el 0,1 % de esa energía para síntesis de aminoácidos o sus precursores, donde el rendimiento de aminoácidos por cada 100 eV de energía suministrada es de 0,02 moléculas [72] y que la superficie terrestre es aproximadamente el 35 % de la superficie de la tierra, se obtiene para esta fuente una producción de aminoácidos de $7,4 \times 10^8 \text{ mol/año}$. Como la producción de Alanina es el 10 % de la producción de aminoácidos para la síntesis por partículas de alta energía, entonces la cantidad de Alanina producida fue de $7,4 \times 10^7 \text{ mol/año}$

E. Aminoácidos y Algunas de sus Propiedades

Tabla E-1.: α -Aminoácidos y algunas de sus propiedades¹.

α -Aminoácido	pH (20 °C)	Temp. Fusión	Solubilidad
L-Arginina	Aprox. 11,4 (100 g/L)	238 °C (desc.)	148,7 g/L (20 °C)
L-Alanina	5,5 - 6,5 (100 g/L)	295-297 °C (desc.)	166,5 g/l (25 °C)
L-Tirosina	Aprox. 6,5 (0,1 g/L)	297-298 °C (desc.)	0,38 g/L (20 °C)
L-Prolina	5 - 7 (100 g/L)	220-222 °C (desc.)	1.500 g/L (20 °C)
L-Metionina	5 - 7 (10 g/L)	280-285 °C	48 g/L (20 °C)
L-Lisina ²	9 - 10,5 (80 g/L)	207-209 °C (desc.)	> 1.500 g/L (20 °C)
L-Leucina	5,5 - 6,5 (20 g/L)	300 °C (desc.)	24 g/L (20 °C)
L-Isoleucina	5,5 - 6,5 (40 g/L)	279-280 °C (desc.)	40 g/L (20 °C)
L-Histidina	Aprox. 7,7 (10 g/L)	272-273 °C (desc.)	38,2 g/L (20 °C)
L-Glutamina	4,0 - 6,0 (25 g/L)	185-186 °C (desc.)	26 g/L (18 °C)
L-Fenilalanina	5,4 - 6,0 (10 g/L)	275-283 °C (desc.)	27 g/L (20 °C)
L-Cisteína	4,5 - 5,5 (100 g/L)	220-228 °C	280 g/L (20 °C)
L-Asparagina ²	4,0 - 5,5 (20 g/L)	215-217 °C (desc.)	22 g/L (20 °C)
Ácido L-glutámico	3,0 - 3,5 (8,6 g/L)	160 °C	11,1 g/L (25 °C)
Ácido L-aspártico	2,5 - 3,5 (4 g/L)	269-271 °C (desc.)	4 g/L (20 °C)
L-Treonina	5 - 6 (80 g/L)	265-270 °C	90 g/L (20 °C)
L-Triptofano	5,5 - 7 (10 g/L)	290 °C (desc.)	10 g/L (20 °C)
L-Valina	5,5 - 6,5 (80 g/L)	315 °C	85 g/L (20 °C)
D,L-Serina	No hay informacion	239 °C (desc.)	50,2 g/L (25 °C)
Glicina	5,9 - 6,4 (50 g/L)	233 °C (desc.)	250 g/L (25 °C)

¹ Datos consultados el 30-07-2016 de las fichas técnicas de los L-aminoácidos en <http://www.merckmillipore.com/CO/es/20160608.215824>.

² Monohidrato.

F. Clasificación de la Estabilidad Lineal para Sistema con Dos Variables

En la tabla **F-1** y la figura **F-1** se presentan los criterios de estabilidad lineal o local para la clasificación de un sistema de dos variables, de acuerdo con Gray y Scott [74].

Tabla F-1.: Clasificación de la estabilidad lineal y su carácter en términos de la matriz Jacobiana y sus valores propios.

$tr(Jac)$	$det(Jac)$	$\Delta_{P(\lambda)}^1$	$\lambda_{1,2}^2$	Carácter y estabilidad
-	+	+	Reales, $\lambda_{1,2} < 0$	Nodo estable (aproximación monótona).
-	+	-	Complejos, $Re(\lambda_{1,2}) < 0$	Foco estable (aproximación oscilatoria amortiguada).
0	+	-	Imaginarios, $Re(\lambda_{1,2}) = 0$	Punto o centro de bifurcación de Hopf.
+	+	-	Complejos, $Re(\lambda_{1,2}) > 0$	Foco inestable (divergencia oscilatoria).
+	+	+	Reales, $\lambda_{1,2} > 0$	Nodo inestable (divergencia monótona).
\pm	0	+	$\lambda_i = 0,$ $\lambda_j < 0$ ó > 0	Punto de bifurcación nodo - silla.
\pm	-	+	Reales, $\lambda_1 < 0$ y $\lambda_2 > 0$	Punto de silla (inestable).
0	0	0	$\lambda_{1,2} = 0,$	Los dos valores propios iguales a cero; punto de bifurcación.

¹ $\Delta_{P(\lambda)}$ es el discriminante del polinomio característico; $\Delta_{P(\lambda)} = tr(Jac)^2 - 4det(Jac)$.

² $\lambda_{1,2}$ son los valores propios del polinomio característico $P(\lambda)$.

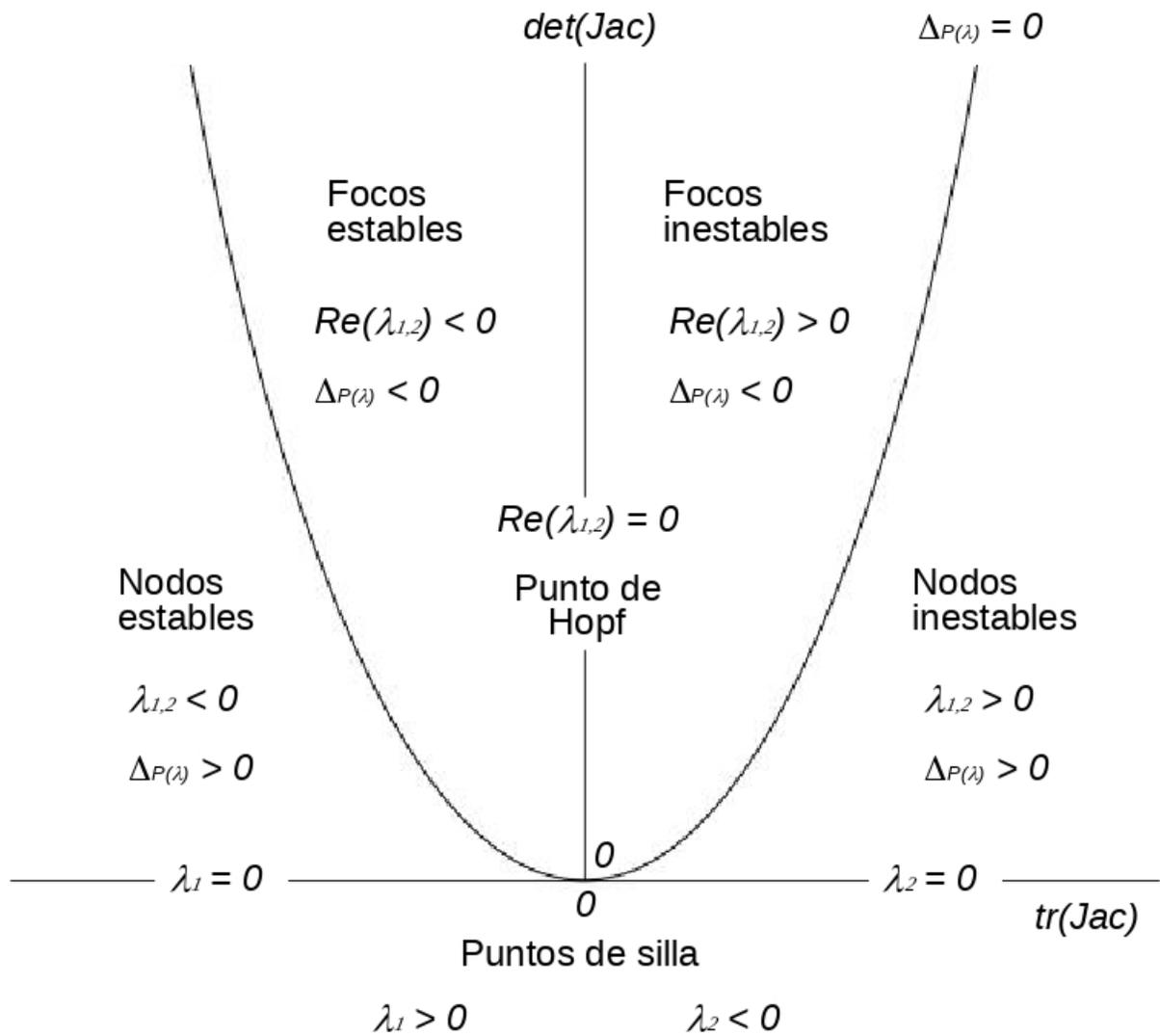


Figura F-1.: Diagrama de variación de la estabilidad lineal y carácter de las soluciones de estado estacionario, a partir de los valores de la traza $tr(Jac)$, el determinante $det(Jac)$ y el discriminante del polinomio característico ($\Delta_{P(\lambda)}$).

G. Objetos, Atributos y Contexto Formal para el RSQ en Aminoácidos

Tabla G-1.: Tabla de objetos, atributos y su significado para el modelo KNS-LES.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
Modelo KNS-LES	KNSLES	
	nresq	No presenta RESQ
	traza(-)	La $tr(Jac)$ es negativa
	det(+)	El $det(Jac)$ es positivo
	ssrac	Estados estacionarios racémicos
	-36, 40	$\Delta\bar{G}_r = -36, 40 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.
Proceso de condensación 1	CONDEN1	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de condensación 2	CONDEN2	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 1	AUTOCAT1	
	proc2	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 2	AUTOCAT2	
	proc2	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso enantioselectivo 1	LES1	
	proc4	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons D-CN + L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso enantioselectivo 2	LES2	
	proc4	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons L-CN + D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de hidrólisis 1	HIDRO1	
	proc3	$L-CN + 2H_2O \rightarrow L-AA + NH_3$
	irrever	Proceso irreversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	-18, 20	$\Delta\bar{G}_r = -18, 20 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.
Proceso de hidrólisis 2	HIDRO2	
	proc3	$D-CN + 2H_2O \rightarrow D-AA + NH_3$
	irrever	Proceso irreversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
	-18, 20	$\Delta\bar{G}_r = -18, 20 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.

Tabla G-2.: Tabla de objetos, atributos y su significado para el modelo KNSIC.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
Modelo KNSIC	KNSIC	
	resq	Presenta RESQ
	traza(-)	La $tr(Jac)$ es negativa
	det(-)	El $det(Jac)$ es negativo
	ssrac, snrac	Estados estacionarios racémicos y no racémicos
	0, 94	$\Delta\bar{G}_r = 0, 94 \text{ kJ/mol}$, no favorable termodin.
Proceso de condensación 1	CONDEN1	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodinámico
Proceso de condensación 2	CONDEN2	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodinámico
Proceso autocatalítico 1	AUTOCAT1	
	proc2	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 2	AUTOCAT2	
	proc2	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de dimerización	INHIB	
	proc5	$L-CN + D-CN \rightarrow D, L-ADCN$
	irrever	Proceso irreversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral
	<i>ld</i>	Enantiómero implicado <i>L</i> y <i>D</i>
	-0,94	$\Delta\bar{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$, no favorable termodin.

Tabla G-3.: Tabla de objetos, atributos y su significado para el modelo KNSIC-LES.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
M. KNSIC-LES	KNSICLES	
	nresq	No presenta RESQ
	traza(-)	La $tr(Jac)$ es negativa
	det(-)	El $det(Jac)$ es negativo
	ssrac	Estados estacionarios racémicos
	0,94	$\Delta\bar{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$, no favorable termodin.
Proceso de condensación 1	CONDEN1	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de condensación 2	CONDEN2	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso	AUOCAT1	

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
autocatalítico 1		
	proc2	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 2	AUTOCAT2	
	proc2	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso enantioselectivo 1	LES1	
	proc4	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons D-CN + L-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso enantioselectivo 2	LES2	
	proc4	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons L-CN + D-CN$
	rever	Proceso reversible
	simeq	Proceso con simetría quiral
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de dimerización	INHIB	
	proc5	$L-CN + D-CN \rightarrow D, L-ADCN$
	irrever	Proceso irreversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral
	<i>ld</i>	Enantiómero implicado <i>L</i> y <i>D</i>
	-0,94	$\Delta\bar{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$, no favorable termodin.

Tabla G-4.: Tabla de objetos, atributos y su significado para el modelo KNS-DEVP.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
M. KNS-DEVP	KNSDEVP	
	resq	Presenta RESQ
	traza(-)	La $tr(Jac)$ es negativa
	det(+)	El $det(Jac)$ es positivo
	ssnrac	Estados estacionarios no racémicos
	-36, 40	$\Delta\bar{G}_r = -36, 40 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.
Proceso de condensación 3	CONDEN3	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	l	Enantiómero implicado L
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de condensación 4	CONDEN4	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	d	Enantiómero implicado D
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 3	AUTOCAT3	
	proc2	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	l	Enantiómero implicado L
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 4	AUTOCAT4	
	proc2	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	d	Enantiómero implicado D
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
Proceso de hidrólisis 3	HIDRO3	
	proc3	$L-CN + 2H_2O \rightarrow L-AA + NH_3$
	irrever	Proceso irreversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	-18, 20	$\Delta\bar{G}_r = -18, 20 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.
Proceso de hidrólisis 4	HIDRO4	
	proc3	$D-CN + 2H_2O \rightarrow D-AA + NH_3$
	irrever	Proceso irreversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	-18, 20	$\Delta\bar{G}_r = -18, 20 \text{ kJ/mol}$, favorable termodin.

Tabla G-5.: Tabla de objetos, atributos y su significado para el modelo KNSIC-DEVP.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
M. KNSIC-DEVP	KNSICDEVP	
	resq	Presenta RESQ
	traza(-)	La $tr(Jac)$ es negativa
	det(-)	El $det(Jac)$ es negativo
	ssrac, ssnrac	Estados estacionarios racémicos y no racémicos
	0, 94	$\Delta\bar{G}_r = 0, 94 \text{ kJ/mol}$, no favorable termodin.
Proceso de condensación 3	CONDEN3	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons L-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de condensación 4	CONDEN4	
	proc1	$INH + HCN \rightleftharpoons D-CN$
	rever	Proceso reversible

Continúa en la página siguiente.

OBJETO	ABREVIATURA (OBJETO, atributo)	SIGNIFICADO
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 3	AUTOCAT3	
	proc2	$INH + HCN + L-CN \rightleftharpoons 2L-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	<i>l</i>	Enantiómero implicado <i>L</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso autocatalítico 4	AUTOCAT4	
	proc2	$INH + HCN + D-CN \rightleftharpoons 2D-CN$
	rever	Proceso reversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral (por la DEVP)
	<i>d</i>	Enantiómero implicado <i>D</i>
	0	$\Delta\bar{G}_r = 0 \text{ kJ/mol}$, en equilibrio termodin.
Proceso de dimerización	INHIB	
	proc5	$L-CN + D-CN \rightarrow D, L-ADCN$
	irrever	Proceso irreversible
	nsimeq	Proceso sin simetría quiral
	<i>ld</i>	Enantiómero implicado <i>L</i> y <i>D</i>
	-0,94	$\Delta\bar{G}_r = 0,94 \text{ kJ/mol}$, no favorable termodin.

Tabla G-6.: Contexto reducido del rompimiento de la simetría quiral (RSQ), parte 1.

RSQ	resq (ssnrac)	nresq	tr(-)	det(+) (proc3; -36, 40; -18, 20)
KNS		x	x	x
KNSLES		x	x	x
KNSIC	x		x	
KNSICLES		x	x	
KNSDEVP	x		x	x
KNSICDEVP	x		x	
CONDEN1				
CONDEN2				
CONDEN3				
CONDEN4				
AUTOCAT1				
AUTOCAT2				
AUTOCAT3				
AUTOCAT4				
LES1				
LES2				
HIDRO1				
HIDRO2				
HIDRO3				
HIDRO4				
INHIB				

Tabla G-7.: Contexto reducido del rompimiento de la simetría quirál (RSQ), parte 2.

RSQ	det(-) (proc5, 0, 94)	ssrac	proc1	proc2
KNS		x	x	x
KNSLES		x	x	x
KNSIC	x	x	x	x
KNSICLES	x	x	x	x
KNSDEVP			x	x
KNSICDEVP	x	x	x	x
CONDEN1			x	
CONDEN2			x	
CONDEN3			x	
CONDEN4			x	
AUOCAT1				x
AUOCAT2				x
AUOCAT3				x
AUOCAT4				x
LES1				
LES2				
HIDRO1				
HIDRO2				
HIDRO3				
HIDRO4				
INHIB				

Tabla G-8.: Contexto reducido del rompimiento de la simetría quiral (RSQ), parte 3.

RSQ	proc4	rever (0,0)	irrever	simeq	nsimeq	l	d
KNS		x	x	x		x	x
KNSLES	x	x	x	x		x	x
KNSIC		x	x	x	x	x	x
KNSICLES	x	x	x	x	x	x	x
KNSDEVP		x	x		x	x	x
KNSICDEVP		x	x		x	x	x
CONDEN1		x		x		x	
CONDEN2		x		x			x
CONDEN3		x			x	x	
CONDEN4		x			x		x
AUOCAT1		x		x		x	
AUOCAT2		x		x			x
AUOCAT3		x			x	x	
AUOCAT4		x			x		x
LES1	x	x		x		x	
LES2	x	x		x			x
HIDRO1			x	x		x	
HIDRO2			x	x			x
HIDRO3			x		x	x	
HIDRO4			x		x		x
INHIB			x		x	x	x

H. Retícula Conceptual del RSQ

Para la retícula conceptual $\mathfrak{B}(O, A, I)$ del contexto formal (O, A, I) de rompimiento de la simetría quiral (RSQ) se obtuvo:

- 77 conceptos formales (O_n, A_n) .
- 180 aristas o relaciones entre conceptos formales.
- Altura de la retícula de 10 para los conjuntos parcialmente ordenados.
- 22 implicaciones entre atributos.

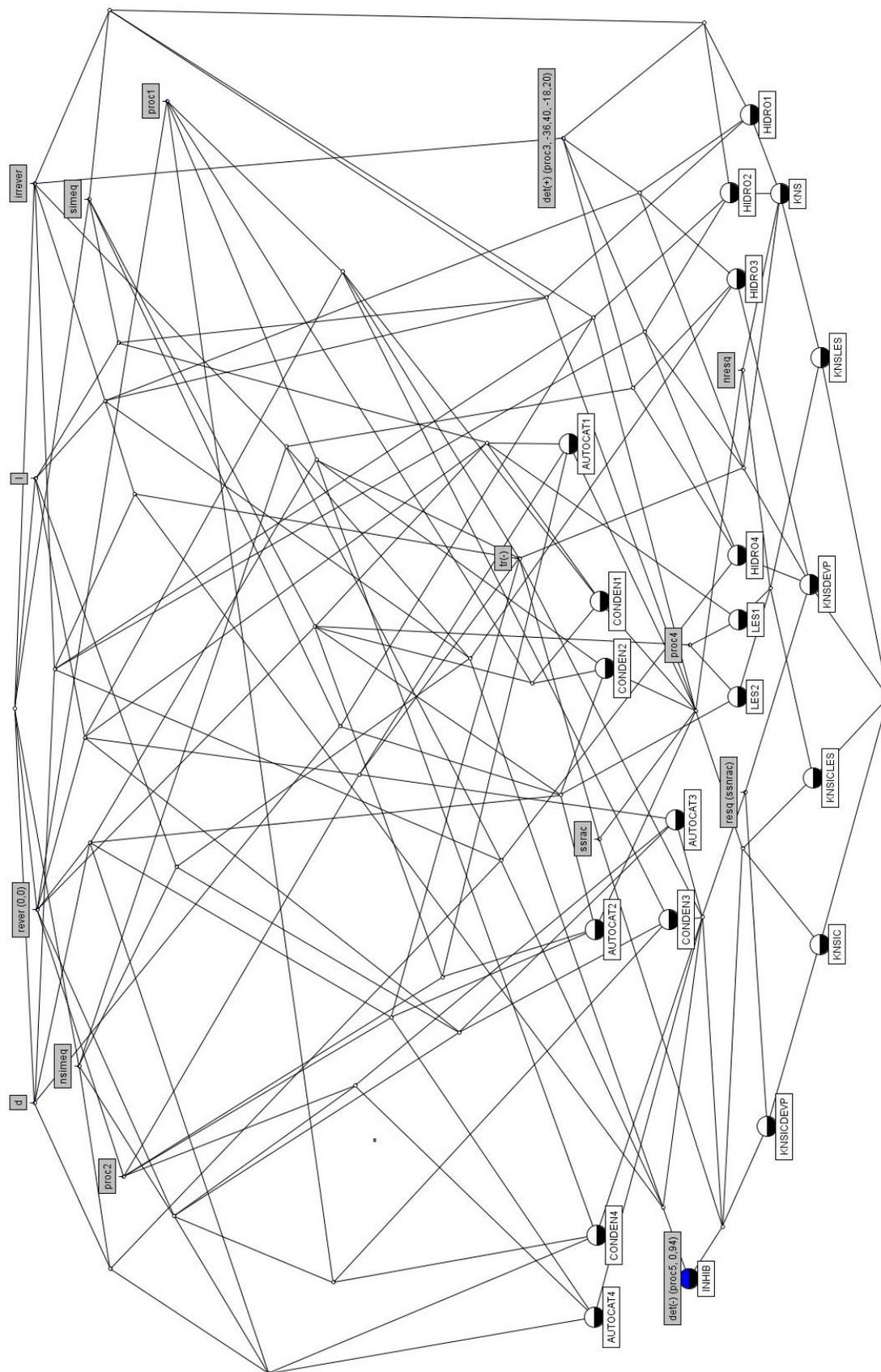


Figura H-1.: Retícula conceptual $\mathfrak{B}(O, A, I)$ del contexto formal (O, A, I) de rompimiento de la simetría quiral (RSQ).

l.

Bibliografía

- [1] Robert T. Morrison and Robert N. Boyd. *Química Orgánica*. Addison-Wesley Iberoamericana: Wilmington, 5th edition, 1996.
- [2] Pedro Bargeño de Retes. *Violación de la Paridad en Moléculas Quirales*. Doctorado en Física, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2013.
- [3] Frederick Charles Frank. On Spontaneous Asymmetric Synthesis. *Biochim. Biophys. Acta*, 11:459 – 463, 1953.
- [4] Isabelle Weissbuch and Meir Lahav. Crystalline Architectures as Templates of Relevance to the Origins of Homochirality. *Chemical Reviews*, 111:3236 – 3267, 2011.
- [5] Max P. Bernstein, Jason P. Dworkin, Scott A. Sandford, George W. Cooper, and Louis J. Allamandola. Racemic Amino Acids from the Ultraviolet Photolysis of Interstellar Ice Analogues. *Nature*, 416:401 – 403, 2002.
- [6] Pierre de Marcellus, Cornelia Meinert, Luliia Myrgorodska, Laurent Nahon, Thomas Bushe, Louis Le Sergeant d’Hendecourt, and Uwe Meierhenrich. Aldehydes and Sugars from Evolved Precometary Ice Analogs: Importance of Ices in Astrochemical and Prebiotic Evolution. *PNAS*, 112:960 – 970, 2015.
- [7] G. M. Muñoz Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack, and J. M. Greenberg. Amino Acids from Ultraviolet Irradiation of Interstellar Ice Analogues. *Nature*, 416:403 – 406, 2002.
- [8] R Hennet, Nils Holm, and M Engel. Abiotic Synthesis of Amino Acids Under Hydrothermal Conditions and the Origin of Life: a Perpetual Phenomenon? *Naturwissenschaften*, 79:361 – 365, 1992.
- [9] Nils Holm. Why are Hydrothermal Systems Proposed as Plausible Environments for the Origin of Life? *Orig. Life Evol. Biosph.*, 22:5 – 14, 1992.
- [10] Josep Ribó, Joaquim Crusats, Zoubir El-Hachemi, Albert Moyano, Celia Blanco, and David Hochberg. Spontaneous Mirror Symmetry Breaking in the Limited Enantioselective Autocatalysis Model: Abyssal Hydrothermal Vents as Scenario for the Emergence of Chirality in Prebiotic Chemistry. *Astrobiology*, 13:1 – 10, 2013.

- [11] J Podlech. Origin of Organic Molecules and Biomolecular Homochirality. *Cell. Mol. Life S.*, 58:44 – 60, 2001.
- [12] Hiroshi Yanagawa and Kensei Kobayashi. An Experimental Approach to Chemical Evolution in Submarine Hydrothermal Systems. *Org. Life Evol. Biosph.*, 22:147 – 159, 1992.
- [13] Atsushi Nemoto, Minako Horie, Ei-Ichi Imai, Hajime Honda, Kuniyuki Hatori, and Koichiro Matsuno. Enantiomeric Excesses of Amino Acids in Hydrothermal Environments. *Org. Life Evol. Biosph.*, 35:167 – 174, 2005.
- [14] Shouhua Feng, Ge Tian, Chao He, Hongming Yuan, Ying Mu, Yingwu Wang, and Ling Wang. Hydrothermal Biochemistry: From Formaldehydes to Oligopeptides. *J. Matter Sci.*, 43:2418 – 2425, 2008.
- [15] James Cleaves, John H. Chalmers, Antonio Lazcano, Stanley Miller, and Jeffrey Bada. A Reassessment of Prebiotic Organic Synthesis in Neutral Planetary Atmospheres. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 38:105 – 115, 2008.
- [16] Horst Rauchfuss. *Chemical Evolution and the Origin of Life*. Springer: Berlin, 2008.
- [17] Stanley Miller and Harold Urey. Organic Compounds Synthesis on the Primitive Earth. *Science*, 130:245 – 251, 1959.
- [18] Claude J. Allègre and Stephen H. Schneider. La Evolución de la Tierra. *Investigación y Ciencia*, 219:36 – 45, 1994.
- [19] Leslie Orgel. Origen de la Vida sobre la Tierra. *Investigación y Ciencia*, 219:47 – 53, 1994.
- [20] Philip H. Abelson. Amino Acids Formed in Primitive Atmospheres. *Science*, 124:935 – 941, 1956.
- [21] M. W. Garrison, D. C. Morrison, J. G. Hamilton, A. A. Benson, and M. Calvin. Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions by Ionizing Radiation. *Science*, 114:416 – 418, 1951.
- [22] Stanley Miller. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117:528 – 529, 1953.
- [23] Joan Oro. Synthesis of Organic Compounds by Electric Discharges. *Nature*, 4870:862 – 867, 1963.
- [24] George H. Shaw. Earth's Atmosphere - Hadean to Early Proterozoic. *Chemie der Erde*, 68:235 – 264, 2008.

-
- [25] Philip H. Abelson. Paleobiochemistry. *Scientific American*, 195:83 – 96, 1956.
- [26] James F. Kasting and M. Tazewell Howard. Atmospheric Composition and Climate on the Early Earth. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 20:199 – 231, 1990.
- [27] James F. Kasting. Bolide Impacts and the Oxidation State of Carbon in the Earth's Early Atmosphere. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 361:1733 – 1742, 2006.
- [28] Agencia Estatal De Meteorología. La Radiación Solar. Technical report, Agencia Estatal de Meteorología de España, 2010.
- [29] Mario Bertolotti. The Origin of Cosmic Rays. In *Celestial Messengers: Cosmic Rays*, pages 291 – 317. Springer, Berlin, 2013.
- [30] Raymond Brun. *High Temperature Phenomena in Shock Waves*. Springer: Berlin, 2012.
- [31] Stefaan Tavernier. *Experimental Techniques in Nuclear and Particle Physics*. Springer: Berlin, 2010.
- [32] P. V. Sukumaran. Early Planetary Environments and the Origin of Life. 1. Early Planetary Environments. *Resonance*, 6:16 – 28, 2001.
- [33] Mark Sephton. Origin Matter in Carbonaceous Meteorites: Past, Present and Future Research. *Phil, Trans. R. Soc. A*, 363:2729 – 2742, 2005.
- [34] Raphael Plasson, Dilip K. Kondepudi, Hugues Bersini, Auguste Commeyras, and Kouichi Asakura. Emergence of Homochirality in Far-From- Equilibrium Systems: Mechanisms and Role in Prebiotic Chemistry. *Chirality*, 19:589 – 600, 2007.
- [35] Laurence Barron. Chirality and Life. *Space Sci. Rev.*, 135:187 – 201, 2008.
- [36] Hyman Hartman. Carbonaceous Chondrites and the Origin of Life. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 23:221 – 227, 1993.
- [37] Ronald Breslow and Zhan-Ling Cheng. On the Origin of Terrestrial Homochirality for Nucleosides and Amino Acids. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106:9144 – 9146, 2009.
- [38] B. Nagy. *Carbonaceous Meteorites*. Elsevier: Amsterdam, 1975.
- [39] Mark Sephton. Organic Compounds in Carbonaceous Meteorites. *Nat. Prod. Rep.*, 19:292 – 311, 2002.
- [40] Joan Oró, D. W. Nooner, A. Zlatkis, and S. A. Wikstrom. Paraffinic Hydrocarbons in the Orgueil, Murray, Mokoia and Other Meteorites. *Life Sci. Space Res.*, 4:63 – 100, 1966.

- [41] John R. Cronin and Sandra Pizzarello. Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids. *Science*, 275:951 – 955, 1997.
- [42] David Hochberg, Rubén Bourdon, Jesús Ágreda, and Josep Ribó. Stoichiometric Network Analysis of Spontaneous Mirror Symmetry Breaking in Chemical Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:17618 – 17636, 2017.
- [43] R. Silbey et al. *Physical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.: Massachussets, 2005.
- [44] J. D. Murray. *Mathematical Biology*. Springer - Verlag: Berlin, 1993.
- [45] Kim Mens and Tom Tourwé. Delving Source Code with Formal Concept Analysis. *Computer Languages, Systems and Structures*, 31:183 – 197, 2005.
- [46] Rudolf Wille. Formal Concept Analysis as Mathematical Theory of Concepts and Concept Hierarchies. In Bernhard Ganter, Gerd Stumme, and Rudolf Wille, editors, *Formal Concept Analysis. Foundations And Applications*, volume 3626, pages 1 – 33. Springer, Berlin, 2005.
- [47] Real Academia Española RAE. *Diccionario de la Lengua Española*, volume I, II. Espasa-Calpe S.A., 22 edition, 2001.
- [48] Raphael Plasson, Hugues Bersini, and Auguste Commeyras. Recycling Frank: Spontaneous Emergence of Homochirality in Noncatalytic Systems. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 101:16733 – 16738, 2004.
- [49] G. L. Rikken and E. Raupach. Enantioselective Magnetochiral Photochemistry. *Nature*, 405:932 – 938, 2000.
- [50] Akiva Bar-Nun, E. Kochavi, and S. Bar-Nun. Assemblies of Amino Acids as Possible Prebiotic Catalysis. *Journal of Molecular Evolution*, 39:116 – 122, 1994.
- [51] Josep Ribó, Celia Blanco, Joaquim Crusats, Zoubir El-Hachemi, David Hochberg, and Albert Moyano. Absolute Asymmetric Synthesis in Enantioselective Autocatalytic Reaction Networks: Theoretical Games, Speculations on Chemical Evolution and Perhaps a Synthetic Option. *Chem. Eur. J.*, 20:1 – 23, 2014.
- [52] Laurence Barron. From Cosmic Chirality to Protein Structure: Lord Kelvin’s Legacy. *Chirality*, 24:879 – 893, 2012.
- [53] V. I. Goldanskii. Non-Traditional Pathways of Extraterrestrial Formation of Organic Compounds. *Russ. Chem. Bull.*, 46:389 – 397, 1997.
- [54] Pedro Cintas and Cristobal Viedma. On the Physical Basis of Asymmetry and Homochirality. *Chirality*, 24:894 – 908, 2012.

- [55] Martín Ávalos, Reyes Babiano, Pedro Cintas, José L. Jiménez, and Juan C. Palacios. Homochirality and Chemical Evolution: New Vistas and Reflexions on Recent Models. *Tetrahedron: Asymmetry*, 21:1030 – 1040, 2010.
- [56] Albert Guijarro and Miguel Yus. *the Origin of Chirality in the Molecules of Life*. RSC Publishing: Cambridge, 2009.
- [57] Uwe Meierhenrich. *Amino Acids and the Asymmetry of Life*. Springer: Berlin, 2008.
- [58] Valerii A. Pavlov and Evgenii Klabunovskii. Homochirality Origin in Nature: Possible Versions. *Current Organic Chemistry*, 18:93 – 114, 2014.
- [59] Kepa Ruiz-Mirazo, Carlos Briones, and Andrés de la Escosura. Prebiotic Systems Chemistry: New Perspectives for the Origins of Life. *Chem. Rev.*, 114:285 – 366, 2014.
- [60] Y. Ogata and A. Kawasaki. Mechanistic Aspects of the Strecker Aminonitrile Synthesis. *J. Chem. Soc. B*, 0:325 – 329, 1971.
- [61] Ryan A. Loomis et al. The Detection of Interstellar Ethanamine (CH_3CHNH) from Observations Taken During the GBT PRIMOS Survey. *The Astrophysical Journal Letters*, 765:1 – 7, 2013.
- [62] Kevin J. Zahnle. Photochemistry of Methane and the formation of Hydrocyanic Acid (HCN) in the Earth's Early Atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 91:2819 – 2834, 1986.
- [63] Jamie Elsila, Jason P. Dworkin, Max P. Bernstein, Mildred P. Martin, and Scott A. Sandford. Mechanisms of amino acid formation in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 660:911 – 918, 2007.
- [64] Leyla-Cann Sögütöglü, René R. E. Steendam, Hugo Meeke, Elias Vlieg, and Floris P. J. T. Rutjes. Viedma Ripening: a Reliable Crystallisation Method to Reach Single Chirality. *Chem. Soc. Rev.*, 44:6723 – 6732, 2015.
- [65] Yuichi Kitagawa, Hiroshi Segawa, and Kazuyuki Ishii. Magneto-Chiral Dicroism of Organic Compounds. *Angew. Chem.*, 123:9299 – 9302, 2011.
- [66] G. L. Rikken and E. Raupach. Observation of Magneto-chiral Dicroism. *Nature*, 390:493 – 494, 1997.
- [67] Laurence Barron. Chirality and Magnetism Shake Hands. *Nature Materials*, 7:691 – 692, 2008.
- [68] G. Wagniere and A. Meier. The Influence of a Static Magnetic Field on the Absorption Coefficient of a Chiral Molecule. *Chemical Physics Letters*, 93:78 – 81, 1982.

- [69] Laurence Barron. True and False Chirality and Absolute Asymmetric Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:5539 – 5542, 1986.
- [70] I. Barak and Akiva Bar-Nun. The Mechanisms of Amino Acids Synthesis by High Temperature Shock-Waves. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 6:483 – 506, 1975.
- [71] Akiva Bar-Nun and Sherwood Chang. Photochemical Reactions of Water and Carbon Monoxide in Earth's Primitive Atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 88:6662 – 6672, 1983.
- [72] Kensei Kobayashi, Takeo Kaneko, Takeshi Saito, and Tairo Oshima. Amino Acid Formation in Gas Mixtures by High Energy Particle Irradiation. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 28:155 – 165, 1998.
- [73] Gordon Schlesinger and Stanley Miller. Prebiotic Synthesis in Atmospheres Containing CH₄, CO, and CO₂. *J. Mol. Evol.*, 19:376 – 382, 1983.
- [74] Peter Gray and Stephen K. Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities. Non - Linear Chemical Kinetics*. Clarendon Press: Oxford, 1990.
- [75] Martin Quack, Jurgen Stohner, and Martin Willeke. High Resolution Spectroscopy Studies and Theory of Parity Violation in Chiral Molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59:741 – 769, 2008.
- [76] Akiva Bar-Nun, N. Bar-Nun, S. H. Bauer, and Carl Sagan. Shock Synthesis of Amino Acids in Simulated Primitive Environments. *Science*, 168:470 – 472, 1970.
- [77] G.A. Lavrentiev, T.F. Strigunkova, and I.A.Egorov. Abiological Synthesis of Amino Acids, Purines and Pyrimidines under Conditions Simulating the Volcanic Ash-Gas Cloud. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 14:205 – 212, 1984.
- [78] Alain R. Bossard, Francois Raulin, Didier Mourey, and Gérard Toupance. Organic Synthesis from Reducing Models of the Atmosphere of the Primitive Earth with UV Light and Electric Discharges. *J. Mol. Evol.*, 18:173 – 178, 1982.
- [79] H. T. Clarke and H. J. Bean. *Organic Syntheses*, volume XI. John Wiley and Sons Inc.: Nueva York, 1931.
- [80] S. Sandler and W. Karo. *Organic Funtional Group Preparations*, volume I. Academic Press: Nueva York, 2nd edition, 1983.
- [81] Stanley Miller. The Atmosphere of the Primitive Earth and the Prebiotic Synthesis of Aminoacids. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 5:139 – 151, 1974.
- [82] Dilip Kondepudi and G. W. Nelson. Chiral Symmetry Breaking States and Their Sentivity in Nonequilibrium Chemical Systems. *Physica A*, 125:465 – 496, 1984.

- [83] Cristobal Viedma. Enantiomeric Crystallization from DL-Aspartic and DL-Glutamic Acids: Implications for Biomolecular Chirality in the Origin of Life. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 31:501 – 509, 2001.
- [84] Cristobal Viedma. Chiral Symmetry Breaking during Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling. *Phys. Rev. Lett.*, 94:065504, 2005.
- [85] Dilip k. Kondepudi, Rebecca J. Kaufman, and Nolini Singh. Chiral Symmetry Breaking in Sodium Chlorate Crystallization. *Science*, 250:975 – 976, 1990.
- [86] Richard Sherhod, Valerie Gillet, Philip Judson, and Jonathan Vessey. Automating Knowledge Discovery for Toxicity Prediction Using Jumping Emerging Pattern Mining. *Chem. Inf. Model.*, 52:3074 – 3087, 2012.
- [87] Kensei Kobayashi, Masahiko Tsuchiya, Tairo Oshima, and Hiroshi Yanagawa. Abiotic Synthesis of Amino Acids and Imidazole by Proton Irradiation of Simulated Primitive Earth Atmospheres. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 20:99 – 109, 1990.
- [88] Vladik Avetisov and Vitali Goldanskii. Mirror symmetry breaking at the Molecular Level. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 93:11435 – 11442, 1996.
- [89] Mohindra S. Chadha, Peter M. Molton, and Cyril Ponnampereuma. Aminonitriles: Possible Role in Chemical Evolution. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 6:127 – 136, 1975.
- [90] Kurt Mislow. Absolute Asymmetric Synthesis: a Commentary. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 68:849 – 864, 2003.
- [91] Bernhard Ganter and Rudolf Wille. *Formal Concept Analysis. Mathematical Foundations*. Springer, 1999.
- [92] Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, and Fraser Armstrong. Apéndice 3. Potenciales Estándar de Reducción. In *Química Inorgánica*, pages 773 – 785. Mc Graw-Hill, México D.F., 4 edition, 2008.
- [93] Peter Blümer. *Thermal and Statistical Physics*. University of Kent: Canterbury, 2008.
- [94] Normand Laurendeau. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge Univ. Press: Cambridge, 2005.
- [95] Roscoe Stribling and Stanley L. Miller. Energy Yields for Hydrogen Cyanide and Formaldehyde Syntheses: the HCN and Amino Acid Concentrations in the Primitive Ocean. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 17:261 – 273, 1987.

- [96] Bernd Markert, Stefan Franzle, and Simone Wunschmann. Stoichiometric Network Analysis: Studies on Chemical Coordinative Reactions within Biological Material. In Bernd Markert, Stefan Franzle, and Simone Wunschmann, editors, *Chemical Evolution. The Biological System of the Elements*, pages 157 – 183. Springer, Suiza, 2015.
- [97] Theodore Brown, Eugene LeMay, Edward Bursten, and Julia R. Burdge. *Chemistry: The Central Science, Instructor's CD*. Pearson: Nueva York, 9th edition, 2002.
- [98] Robert Corey and Jerry Donohue. Interatomic Distances and Bond Angles in the Polypeptide Chain of Proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:2899 – 2900, 1950.
- [99] David Lide. Molecular Structure and Spectroscopy. In David Lide, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, pages 1271 – 1370. CRC Press, California, 88 edition, 2008.
- [100] Linus Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Nueva York, 3 edition, 1960.
- [101] Mario Janda, Marcela Morvova, Zdenko Machala, and Imrich Morva. Study of Plasma Induced Chemistry by DC Discharges in CO₂ /N₂ /H₂O Mixtures Above a Water Surface. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 38:23 – 35, 2008.
- [102] Kristof Plankensteiner, Hannes Reiner, and Berd M. Rode. Amino Acids on the Rampant Primordial Earth: Electric Discharges and the Hot Salty Ocean. *Molecular Diversity*, 10:3 – 7, 2006.
- [103] Christopher Chyba and Carl Sagan. Electrical Energy Sources for Organic Synthesis on the Early Earth. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 21:3 – 17, 1991.
- [104] Eugene Rabinowitch. *Photosynthesis and Related Processes*, volume I. Interscience Publishers Inc.: Nueva York, 1945.
- [105] Cyril Ponnampereuma and Norman W. Gabel. Current Status of Chemical Studies on the Origin of Life. *Space Life Sciences*, 1:64 – 96, 1968.
- [106] W. E. Groth and H. V. Weyssenhoff. Photochemical Formation of Organic Compounds from Mixtures of Simple Gases. *Planet. Space Sci.*, 2:79 – 85, 1960.
- [107] Christopher Chyba and Carl Sagan. Photo-Desorbed Species Produced by the UV/EUV Irradiation of an H₂O:CO₂:NH₃ Ice Mixture. *Advances in Space Research*, 47:1633 – 1644, 2011.
- [108] Muriel Gargaud. Encyclopedia of Astrobiology. In *Volume I*. 2011.
- [109] N. Getoff, G. Scholes, and J. Weiss. Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under the Influence of Radiation. *Tetrahedron Letters*, 18:17 – 23, 1960.

- [110] Jerry S. Hubbard, James P. Hardy, and N. H. Horowitz. Photocatalytic Production of Organic Compounds from CO and H₂O in a Simulated Martian Atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 68:574 – 578, 1971.
- [111] Michel Nuevo, Geneviève Auger, Didier Blanot, and Louis d’Hendecourt. A Detailed Study of the Amino Acids Produced from the Vacuum UV Irradiation of Interstellar Ice Analogs. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 38:37 – 56, 2008.
- [112] Leonida Santamaría and L. Fleischmann. Photochemical Synthesis of Amino Acids from Paraformaldehyde Catalysed by Inorganic Agents. *Experientia*, 7:430 – 431, 1966.
- [113] Bishun N. Khare and Carl Sagan. Synthesis of Cystine in Simulated Primitive Conditions. *Nature*, 232:577 – 579, 1971.
- [114] V. A. Litvinov, V. T. Koppe, Yu. E. Logachev, and V. V. Bobkov. SIMS Investigation of the Influence of Ultraviolet Irradiation on Amino Acids. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 74:183 – 187, 2010.
- [115] Yoshinori Takano, Takeo Kaneko, Kensei Kobayashi, Daisuke Hiroishi, Hidematsu Ikeda, and Katsumi Marumo. Experimental Verification of Photostability for free- and bound-Amino Acids Exposed to γ -rays and UV Irradiation. *Earth Planets Space*, 56:669 – 674, 2004.
- [116] Akiva Bar-Nun and Hyman Hartman. Synthesis of Organic Compounds from Carbon Monoxide and Water by UV Photolysis. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 9:93 – 101, 1978.
- [117] Kensei Kobayashi, T. Kaneko, Masahiko Tsuchiya, T. Saito, T. Yamamoto, J. Koike, and Tairo Oshima. Formation of Bioorganic Compounds in Planetary Atmospheres by Cosmic Radiation. *Adv. Space Res.*, 15:127 – 130, 1995.
- [118] L. M. Mukhin. Volcanic Processes and Synthesis of Simple Organic Compounds on Primitive Earth. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 7:355 – 368, 1976.
- [119] Verne R. Oberbeck and Hans Aggarwal. Comet Impacts and Chemical Evolution on the Bombarded Earth. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 21:317 – 338, 1992.
- [120] Akiva Bar-Nun and M. E. Tauber. Thunder: Shock Waves in Pre-Biological Organic Synthesis. *Space Life Sciences*, 3:254 – 259, 1972.
- [121] Akiva Bar-Nun. Shock Synthesis of Amino Acids II. *Orig. Life Evol. Biosph.*, 6:109 – 115, 1975.
- [122] Akiva Bar-Nun and A. Shaviv. Dynamics of the Chemical Evolution of Earth’s Primitive Atmosphere. *Icarus*, 24:197 – 210, 1975.