

Teoría de la evolución química.

Tholins: materia orgánica ubicua en el universo.

Marta Ruiz Bermejo y César Menor Salván

Resumen: En todo el Universo es posible encontrar unas sustancias orgánicas complejas conocidas con el nombre genérico de *tholins*. Estas sustancias se obtienen por irradiación de mezclas de gases (excluyendo el O₂). El análisis de los *tholins* revela que en ellos es posible encontrar los constituyentes principales de las proteínas y de los ácidos nucleicos. Se cree que los *tholins*, cuya naturaleza aún no está completamente determinada, pudieron jugar un papel muy importante en la aparición de la vida en la Tierra. La Teoría de la Evolución Química parte de este tipo de sustancias para explicar como pudo surgir el primer organismo vivo.

Palabras clave: *Tholin*, aminoácidos, bases nucleicas, evolución química, química prebiótica.

Abstract: In the whole Universe it is possible to find organic complex substances known with the generic name of *tholins*. These substances are obtained by irradiation of several gas mixtures (excluding the O₂). The analysis of the *tholins* indicates that they can release important bio organics present in proteins, nucleic-acid bases and so on. It has been proposed that the *tholins* could play an important role in the appearance of life on the Earth. The Chemical Evolution Theory parts from this type of substances to explain as the first living organism could arise.

Keywords: *Tholin*, amino acids, nucleic-acid bases, chemical evolution, prebiotic chemistry.

1. Introducción

¿Cómo surgió la vida en la Tierra? ¿Es posible encontrar vida fuera de nuestro planeta? Estas dos preguntas actualmente, desde un punto de vista científico, no tienen respuesta. Sin embargo, tomando como "patrón" las formas de vida terrestres parece evidente que para la aparición de vida son necesarias la presencia de agua líquida y una fuente de carbono. La hipótesis más aceptada de cómo pudo surgir la vida en la Tierra es la Teoría de la Evolución Química. Esta teoría se basa en la idea de que moléculas orgánicas sencillas reaccionaron entre sí dando lugar a sistemas cada vez más complejos capaces de autoensamblarse y autoorganizarse resultando finalmente en el primer ser vivo. El primer paso para demostrar esta teoría es comprobar si los componentes que forman parte de las proteínas y de los ácidos nucleicos, es decir, aminoácidos, bases púricas y pirimidínicas así como azúcares, pudieron originarse a partir de fuentes inorgánicas de carbono. Una de las mejores aproximaciones para resolver este problema consiste en simular las condiciones en las que la vida pudo originarse. El modelo típico consiste en una fuente de energía externa (descargas eléctricas, radiación ultravioleta, partículas aceleradas de alta energía...) capaz de excitar una mezcla de gases que simule la atmósfera de la Tierra primitiva, la atmósfera de otros planetas o el medio interestelar y analizar el producto formado. La mezcla compleja de compuestos orgánicos que se generan en este tipo de experimentos se conoce comunmente con el nombre de *tholins* y lo que se ha denominado como Química Prebiótica

se centra básicamente en la preparación, análisis y caracterización de este tipo de sustancias, así como en la síntesis, en condiciones abióticas, de las primeras moléculas orgánicas que se consideran fundamentales para la aparición del primer ser vivo.

2. Experimentos pioneros en química prebiótica. Experimento de Miller

Algunos de los experimentos pioneros para sintetizar moléculas orgánicas a partir de una mezcla de gases y una fuente de energía externa fueron los realizados por Löb, en 1913,^[1] en el que a partir de una mezcla gaseosa de CO + NH₃ + H₂O y descargas eléctricas, como fuente de energía, sintetizó glicina. Groth y Suess, en 1938,^[2] sintetizaron formaldehído y un polímero de composición desconocida a partir de CO₂ + H₂O y luz ultravioleta. Algo más tarde, Garrison *et. al.*, en 1951,^[3] obtienen pequeñas cantidades de ácido fórmico y formaldehído a partir de CO₂ + H₂O empleando iones de He⁺² de 40 Mev. Pero el verdadero desarrollo de la Química Prebiótica comienza a partir del famoso experimento de Miller.^[4] En 1953, Stanley L. Miller, (por aquel entonces doctorando del Premio Nobel de Química en 1934, Harold C. Urey), demostró que era posible obtener algunos de los aminoácidos presentes en las proteínas, además de glicina (Miller desconocía el experimento realizado, años atrás, por Löb)^[5] a partir de una fuente inorgánica de carbono. Miller, basándose en las teorías de Urey y Bernal sobre la composición de la atmósfera de la Tierra primitiva,^[6] sometió a descargas eléctricas una mezcla de CH₄, NH₃, H₂ y vapor de H₂O, durante una semana, obteniendo finalmente una disolución de color rojizo (Figura 1b). Tras el análisis cromatográfico de esta disolución (TLC, cromatografía en capa fina, en dos dimensiones), Miller encontró glicina, alanina, β-alanina, ácido aspártico y ácido β-aminobutírico y otras sustancias que no pudo llegar identificar pero que estimó podrían ser β- y γ-aminoácidos. Con este experimento quedó demostrado que era posible obtener algunos de los compuestos orgánicos presentes en los organismos vivos a partir de un sistema completamente inorgánico.



M. Ruiz



C. Menor

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA).
Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km. 4,2. E-28850 Torrejón de Ardoz.
C-e: ruizbm@inta.es
Recibido: 04/09/2006. Aceptado: 27/10/2006.

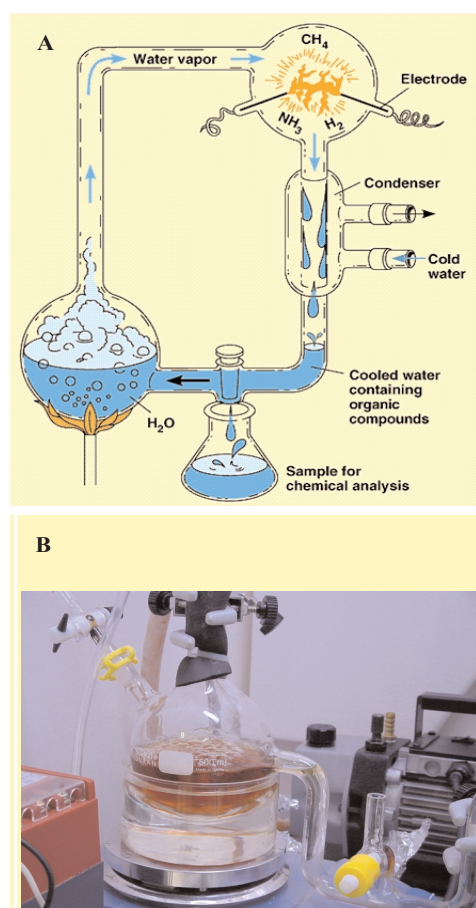
Teoría de la evolución química. *Tholins*: materia orgánica ubicua en el universo

Figura 1. a) Esquema del equipo utilizado por S. L. Miller, en 1953, en su primer experimento de síntesis de aminoácidos en las supuestas condiciones prebióticas de la Tierra primitiva. b) Disolución rojiza obtenida tras una semana de descargas eléctricas sobre una mezcla de gases ($\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) en condiciones similares a las utilizadas por S. L. Miller en 1953.

3. Síntesis de *Tholins*. Experimentos de simulación en condiciones prebióticas

Después del experimento de Miller se realizaron muchos otros variando las mezclas de gases así como la fuente de energía. B. Khare y C. Sagan durante la década de los 70, del pasado siglo, realizaron numerosos experimentos utilizando distintas mezclas de gases presentes en el medio interestelar (CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, NH_3 , H_2O , H_2S y formaldehído) y empleando como fuentes de energía descargas eléctricas o radiación ultravioleta. En todos los casos obtenían una sustancia marrón-amarilla, pegajosa y de difícil estudio según los métodos analíticos estándar. Khare y Sagan comienzan a denominar a este tipo de sustancias orgánicas complejas, hasta entonces nombradas como "polímeros intratables", como *tholins* (del griego $\theta\omicron\lambda\omicron\zeta$, *tholos*, barro, lodo, limo).^[7] Estos autores son los primeros en sugerir que estas sustancias estuvieron presentes en el océano de la Tierra primitiva (y por tanto pudieron ser relevantes en el origen de la vida), que son los principales componentes de los aerosoles de color rojo que se observan en la atmósfera de Titán (una de las lunas de Saturno), que están presentes en cometas, condritas carbonáceas (meteoritos con un alto contenido en carbono) y en las nebulosas preplanetarias, además de ser uno de los principales constituyentes del medio interestelar. Por tanto, de un

modo general, los *tholins* pueden definirse como sólidos orgánicos complejos, generalmente marrónáceos (ver Figura 2), obtenidos por radiación de atmósferas reductoras (entendiendo en este caso como atmósferas reductoras aquellas libres de O_2).^[8] No son sustancias claramente poliméricas, sus propiedades dependen de la fuente de energía utilizada y de la abundancia de los precursores y generalmente, presentan una absorción considerable en el azul que puede ser debida a la presencia de polienos conjugados, $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ ($n > 6$).^[7]

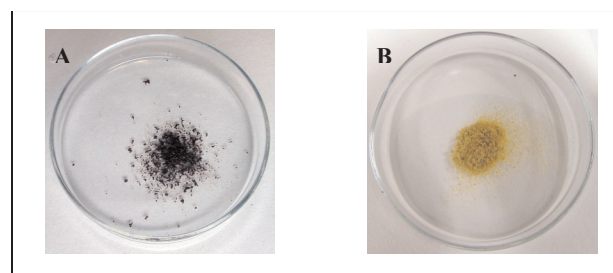


Figura 2. *Tholins* obtenidos a partir de una mezcla de $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$, agua líquida y descargas eléctricas. a) *Tholin* hidrofílico. b) *Tholin* hidrofóbico.

3.1. Mezclas de gases utilizadas en la preparación de *tholins*

¿Qué mezclas de gases se utilizan y se han utilizado para simular escenarios prebióticos? En el caso de las simulaciones de la atmósfera de la Tierra primitiva se ha trabajado con distintas mezclas de gases según han ido evolucionando las teorías sobre la composición de la misma.^[9] Entre 1950–1970 se suponía que la atmósfera primitiva era altamente reductora compuesta principalmente por CH_4 , NH_3 , H_2 y vapor de agua.^[6] Entre 1970 y 1985 se propuso una atmósfera ligeramente oxidada formada por CO_2 , N_2 y agua, posteriormente se sugirió la existencia de una atmósfera neutra constituida por CO , N_2 y agua.^[10,11] Sin embargo, recientemente se ha indicado que la atmósfera de la Tierra primitiva podría contener hasta un 30% de H_2 ^[12] además de CO_2 , CO , CH_4 (en proporción variable, según los autores),^[13] N_2 y vapor de agua. Pero también es posible simular las atmósferas de otros planetas. Se han realizado experimentos simulando las atmósferas de Júpiter ($\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$),^[14] Urano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$),^[15] Tritón ($\text{CH}_4 + \text{N}_2$)^[16] y Titán ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$,^[17] $\text{CH}_4 + \text{N}_2$)^[18].

Es importante destacar el gran interés que ha suscitado, en los últimos años, el estudio de Titán (satélite de Saturno, figura 3) como análogo terrestre para el estudio del origen de la vida, debido a su densa atmósfera de nitrógeno y metano y a su color rojizo. Según los primeros análisis, mediante espectrometría IR, este color rojo se debe a la presencia de grandes cantidades de *tholins* que contienen hidrocarburos (que incluyen hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, alquinos) y oxi-especies.^[19] La aparente complejidad de Titán y su estudio como laboratorio para investigar el origen de la vida fue una de las motivaciones del envío de la misión Cassini-Huygens. En septiembre de 2004 la nave Cassini entró en la órbita de Saturno, comenzando un estudio exhaustivo de sus satélites, incluyendo Titán. En enero de 2005, Cassini liberó la sonda Huygens, destinada al estudio *in situ*

de la atmósfera y la superficie de Titán. Los datos enviados por la sonda Huygens (Figura 3b) permitieron descubrir que la superficie del satélite esta formada por hidrocarburos helados sobre agua y amoníaco y confirmar la presencia de una niebla (aerosol) de *tholin* que le confiere el característico color rojizo.

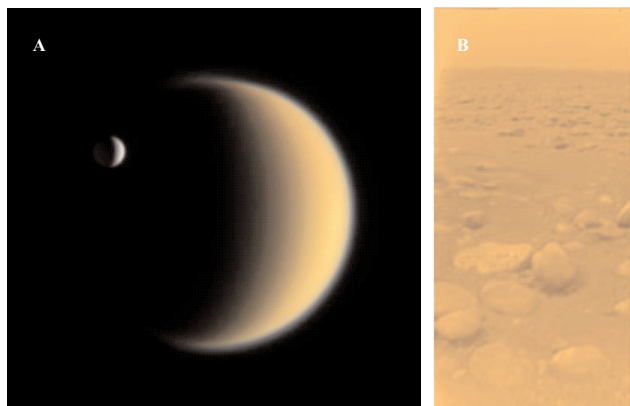


Figura 3. Titan. a) Magnífica perspectiva, captada por la sonda Cassini, donde se observa el satélite gigante de Saturno, Titán, y la luna helada Encelado, el cuerpo más brillante del sistema solar. b) Imagen de la superficie de Titán captada por la sonda Huygens. Las "rocas" en primer plano son de tamaño centimétrico y están formadas por hidrocarburos sólidos.

Posteriormente, en sucesivas aproximaciones, la nave Cassini ha investigado Titán mediante radar, imágenes en visible, IR y UV y espectrometría, permitiendo descubrir una compleja "hidrología" de metano: lluvia, lagos y ríos de metano líquido que discurren de un modo muy similar a como lo hace el agua en la Tierra. Se ha comprobado que existe una compleja química orgánica sobre la superficie y la atmósfera del satélite (Figura 4). Actualmente muchos de los trabajos de investigación en Química Prebiótica están enfocados a la simulación de las condiciones de Titán. De hecho, hoy en día, la denominación *tholin* hace referencia, casi exclusivamente, al material orgánico producido en este tipo de simulaciones.

Por otra parte, también se han realizado simulaciones del medio interestelar y se han llevado a cabo experimentos sobre mezclas de gas interestelar ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{NH}_3$),^[20] hielo interes-

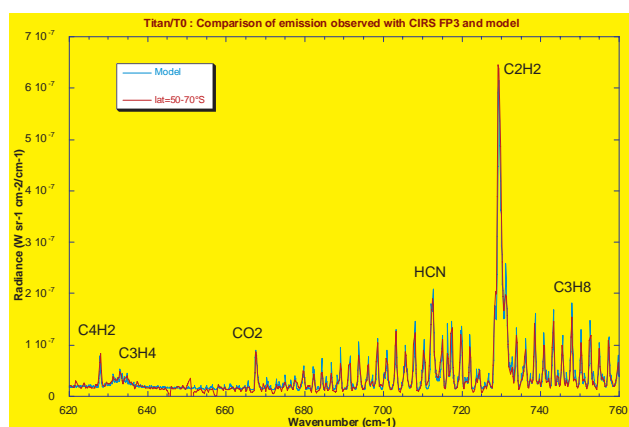


Figura 4. Análisis mediante el instrumento CIRS (*Compound Infrared Spectrometry*, en sus siglas inglesas), equipado en la sonda Cassini, de la superficie de Titán. El acetileno es un componente importante en el suelo y la niebla de Titán y parece ser el precursor de los hidrocarburos aromáticos hallados en la luna de Saturno. (Espectro cedido por Athena Coustenis/Paris-Meudon Observatory).

telar ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$)^[21] o hielo cometario ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{-CH}_3$).^[22]

3.2. Fuentes de energía empleadas en la preparación de *tholins*

Las fuentes de energía disponibles en la Tierra primitiva pudieron ser radiación ultravioleta, descargas eléctricas (provenientes de los relámpagos de las numerosas tormentas que se creen existieron en la Tierra primitiva), calor proveniente de erupciones volcánicas, radiactividad, rayos cósmicos y la energía desprendida en el impacto de meteoritos (ver Tabla 1). Por otra parte, cuando se simulan las condiciones del medio interestelar se utilizan como fuentes de energía radiación ultravioleta y radiación de partículas cargadas de alta energía (como protones o electrones) para simular los rayos cósmicos.

Tabla 1. Fuentes de energía disponibles en la Tierra primitiva.^[14b] a Rendimiento de glicina al utilizar una mezcla 1:1 de CO y N_2 como productos de partida. b Valor de 1.5 keV Rayos-X blandos. c 0 – 1.0 km de profundidad sobre la superficie de la Tierra. d Simulación empleando un plasma de alta temperatura utilizando un "magneto-plasma dynamic arc-jet". S. Miyakawa, *Ph. D. Thesis*, Tokyo Institute of Technology, 1999.

Fuente de Energía	Flujo estimado /eV m ⁻² año ⁻¹ (A)	Ref.	Rendimiento de Gly /molécula eV ⁻¹ (B) ^a	AB /molécula m ⁻² año ⁻¹
Radiación Solar				
Total	6.8×10^{28}	[23]	~ 0	-
$\lambda < 200$ nm	2.2×10^{25}	[23]	~ 0	-
$\lambda < 150$ nm	9.1×10^{23}	[23]	~ 0	-
$\lambda < 110$ nm	4.2×10^{22}	[24]	$< 8 \times 10^{-5}$ b	$< 3 \times 10^{17}$
Descargas eléctricas				
	1.8×10^{22}	[25]	7×10^{-9}	1×10^{13}
	$\sim 1.0 \times 10^{24}$	[23]		$\sim 7 \times 10^{15}$
Calor de Volcanes				
	3.4×10^{22}	[23]	~ 0	-
Radioactividad c				
	2.0×10^{23}	[23]	~ 0	-
Rayos Cósmicos				
	2.9×10^{21}	[24]	2×10^{-4}	6×10^{17}
Impacto de Meteoritos				
	1.0×10^{22}	[23]	(2×10^{-7}) d	(2×10^{15})

4. Compuestos orgánicos con interés biológico detectados en *tholins*

Considerando todas las posibles atmósferas y las fuentes de energía disponibles, las condiciones de síntesis de los *tholins* son inmensas y por tanto el número de *tholins* diferentes que se pueden obtener, y que se han obtenido, en el laboratorio es enorme. Sin embargo, todos los *tholins* tienen una característica común: en todos ellos se puede detectar la presencia de aminoácidos, tanto en los provenientes de las simulaciones en laboratorio como de los que forman parte de las condritas carbonáceas y sólo en unos pocos casos rinden bases y otros compuestos orgánicos. En los experimentos de simulación se ha observado que la diversidad y el rendimiento en aminoácidos y en otros compuestos orgánicos depende de la mezcla de gases utilizada (fuentes de C y de N) y de la fuente de energía. Por tanto, la presencia de compuestos orgánicos con interés biológico en los *tholins* depende directamente de las condiciones prebióticas en las que se hayan formado.

4.1. Aminoácidos

En los experimentos de simulación en condiciones prebióticas se obtienen tanto aminoácidos naturales (α -aminoácidos presentes en las proteínas) como aminoácidos no naturales (α -, β -, γ - y δ - aminoácidos) en proporciones similares a las encontradas en condritas carbonáceas. Sin embargo, como ya se ha mencionado el rendimiento en aminoácidos depende de las condiciones experimentales. En experimentos en los que se emplean descargas eléctricas las mezclas que contienen CH_4 dan lugar a un mayor rendimiento y diversidad en aminoácidos que las que contienen CO o CO_2 pero para mezclas con relaciones H_2/CO_2 y H_2/CO iguales a uno o mayores el rendimiento en aminoácidos es aproximadamente el mismo que el de las mezclas con CH_4 .^[26] En cambio si se utilizan partículas cargadas de alta energía (H^+ 2.5 - 4 Mev, H^+ 40 Mev, He^{2+} 65 Mev, e^- 400 Mev, e^- 1 Gev), la cantidad de glicina obtenida no depende de la fuente de carbono empleada (CH_4 , CO_2 o CO) sino de la cantidad total de energía suministrada al sistema, y por tanto en estos casos el rendimiento en aminoácidos no depende ni de la temperatura ni de la presión de vapor del agua.^[24] En el caso de simulaciones en las que se emplea radiación UV sólo es posible obtener aminoácidos si la fuente de nitrógeno es NH_3 o bien si se emplean radiaciones con longitudes de onda inferiores a 110 nm (Rayos X blandos) en el caso del N_2 .^[27]

A pesar del gran número de experimentos realizados la

fenilalanina, el triptófano y la tirosina aún no han sido detectados en experimentos de simulación empleando una fuente externa de energía. Los aminoácidos básicos se forman en muy raras ocasiones y la lisina y la histidina sólo han sido detectados en experimentos de radiólisis de disoluciones acuosas de NH_4CN .^[28] En la bibliografía sólo se recoge un caso de formación de aminoácidos que contienen azufre en condiciones prebióticas.^[27] El análisis de los *tholins* provenientes de condritas carbonáceas, como el meteorito de Murchinson (actualmente es el meteorito mejor estudiado en cuanto a su composición en moléculas orgánicas^[29] y nombrado así por caer en Australia en el lugar del mismo nombre en 1969), indican que de alguna forma en las condiciones del espacio exterior es posible formar fenilalanina y tirosina^[29] sin embargo, no se han detectado en él, hasta la fecha, aminoácidos con azufre.

Considerando el análisis en aminoácidos de los *tholins* "sintéticos" y de los presentes en condritas carbonáceas hay aminoácidos naturales que no han sido detectados en ningún caso: metionina, triptófano, asparagina, glutamina, hidroxilisina y arginina. Hay que tener en cuenta que el análisis de aminoácidos en este tipo de sistemas se realiza, siempre, tras hidrólisis ácida de las muestras (generalmente HCl 6M/24h/110°C, condiciones estándar de hidrólisis de proteínas), porque generalmente los aminoácidos no se encuentran libres en los *tholins* sino como parte de precursores desconocidos. Sin embargo, hay que indicar que bajo las condiciones de hidrólisis mencionadas los enlaces amidas presentes en la

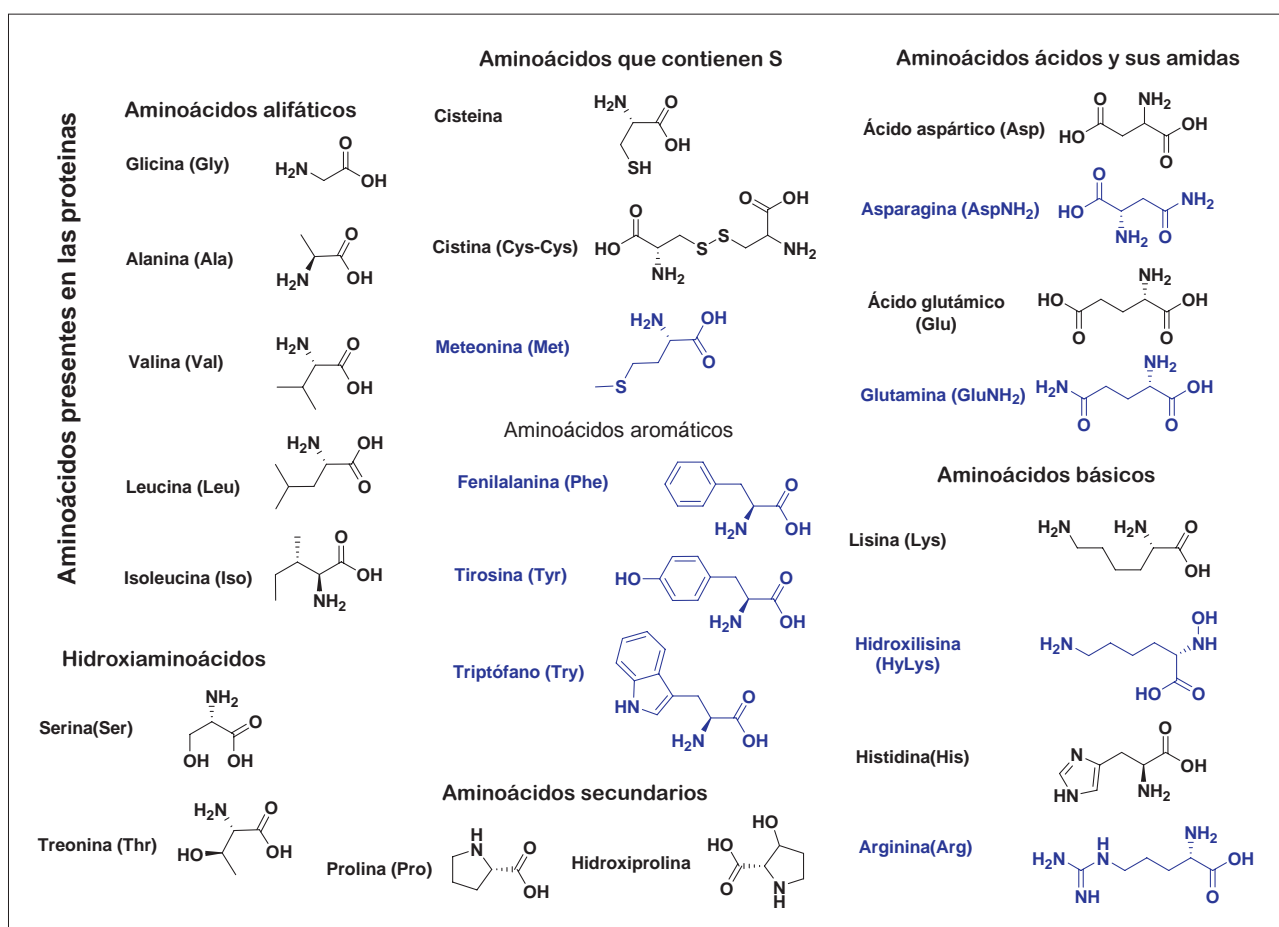


Figura 5. Aminoácidos presentes en las proteínas. Se destacan en azul aquellos aminoácidos, que hasta la fecha, no se han podido sintetizar en experimentos de simulación bajo condiciones prebióticas.

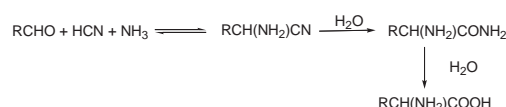
asparagina y en la glutamina también se hidrolizan por lo que no es de extrañar que estos aminoácidos no se hayan detectado, al igual que el triptófano que se destruye en las condiciones indicadas. Por otra parte, es interesante indicar que el triptófano y la metionina son los aminoácidos que se encuentran en menor proporción en las proteínas (del orden de 1 en 600), hecho que quizá esté relacionado con la dificultad de su síntesis en condiciones abióticas.

El problema de la síntesis prebiótica de aminoácidos no está completamente resuelto y además hay que considerar otro factor no menos importante: el mecanismo de formación de los aminoácidos en estas condiciones. Existen varios modelos para explicar la formación de aminoácidos a partir de fuentes inorgánicas de carbono y una fuente externa de energía pero ninguna de ellas está completamente demostrada y además parece que el mecanismo de formación depende directamente de las condiciones en las que se lleve a cabo el experimento. Por ejemplo, parece que en los experimentos con descargas eléctricas el mecanismo de formación de aminoácidos sigue la misma ruta que la síntesis de Strecker (en este tipo de experimentos la formación de HCN y NH₃ se produce con relativa facilidad).^[30] Otros autores han propuesto la polimerización de HCN, en disoluciones saturadas, como la vía más probable de formación de aminoácidos (modelo de Matthew)^[31] (Esquema 1). También se han propuesto mecanismos alternativos a partir de reacciones de R-CN con otros compuestos saturados y especies radicalarias^[32] y modelos en los que la presencia de HCN no es necesaria.^[33]

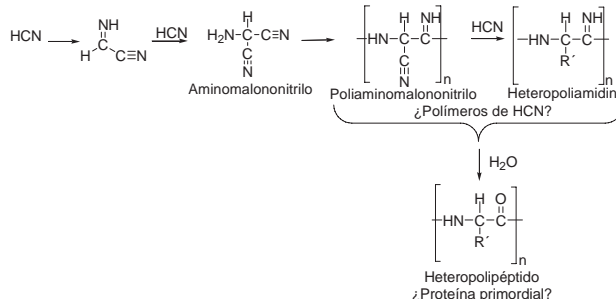
Otro de los grandes enigmas en la síntesis prebiótica de aminoácidos es el origen de la homoquiralidad. Todos los aminoácidos presentes en las proteínas son L y en todos los experimentos de simulación siempre se obtienen mezclas racémicas. ¿Cómo pudo originarse la ruptura de simetría? En el meteorito de Murchinson se ha detectado hasta un exceso del enantiómero L de la isovalina del 15%^[34] y en el meteorito de Murray se han detectado excesos enantioméricos del 8.4%, 9.1%, 1.2% y 2.2% en isovalina, DMPA (Ácido 2-amino-2,3-dimetilpentanoico), alanina y valina, respectivamente.^[35] Se ha sugerido que el exceso enantiomérico observado en meteoritos se debe a fenómenos diagenéticos, tales como la exposición de los aminoácidos a luz circularmente polarizada emitida por estrellas de neutrones, pudiendo resultar en una destrucción preferencial de uno de los enantiómeros.^[36] En este sentido se han realizado experimentos con leucina en disolución y se ha observado que la luz polarizada induce fotólisis asimétrica.^[37] Recientemente, se ha realizado el primer experimento empleando luz UV circularmente polarizada (167 nm) sobre una mezcla de agua, metanol y amoníaco simulando las condiciones del hielo interestelar, obteniéndose ligeros excesos enantioméricos en alanina y ácido 2,3-diaminopropanoico, pero el exceso se puede considerar dentro del margen de error del límite de detección de la técnica empleada, GC-MS (Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas).^[38]

Otra de las teorías sobre la ruptura de simetría se basa en la violación del principio de paridad.^[39] Las fuerzas electrodebiles determinan la homoquiralidad de los núcleos de los átomos y como consecuencia los dos enantiómeros no son energéticamente equivalentes. Esta diferencia es muy pequeña y podría atribuírsele un papel secundario en la evolución abiótica, pero algunos autores sugieren que la adsorción preferencial de uno de los enantiómeros sobre cuarzos

A) Síntesis de Strecker



B) Modelo de Matthew



Esquema 1. Mecanismos de formación propuestos en las síntesis prebiótica de aminoácidos. Los aminoácidos en los tholins no se encuentran como tales, sino formando parte de precursores que tras hidrólisis ácida dan lugar a su formación.

quirales o caolinitas podría haber incrementado la diferencia energética entre ambos.^[40] Recientemente se ha propuesto que las fuerzas electrodebiles podrían haber jugado un papel importante en el origen extraterrestre de la homoquiralidad. Los antineutrinos, producidos en las explosiones de las supernovas, podrían haber proporcionado un posible mecanismo de ruptura en las nubes interestelares.^[41] Otras teorías se basan en las influencias de campos eléctricos y magnéticos,^[42] o en la influencia de fuerzas mecánicas quirales de rotación-traslación (por ejemplo: vórtices hidrodinámicos).^[43] Además de las indicadas, existen otras teorías sobre el origen de la homoquiralidad como las propuestas por Frank^[44] y Calvin^[45] que sugirieron que reacciones autocatalíticas asimétricas podrían haber jugado un papel determinante en la generación sesgada de la asimetría molecular.

4.2. Bases púricas y pirimidínicas

Obtener aminoácidos en condiciones prebióticas es relativamente fácil, se forman en multitud de condiciones y es relativamente sencillo detectarlos en condritas carbonáceas. Sin embargo, no sucede lo mismo con las bases púricas (adenina, guanina) y pirimidínicas (citosina, uracilo y timina) presentes en los ácidos nucleicos. En la bibliografía sólo se recoge un ejemplo de formación de bases púricas y pirimidínicas utilizando descargas eléctricas como fuente de energía.^[46] Hay que indicar que en este experimento, el rendimiento en bases es tres órdenes de magnitud menor que el rendimiento en aminoácidos (ver Figura 6).

Por lo tanto no puede extrañar que la detección de bases, en este tipo de experimentos, no comenzase a ser recogida en la bibliografía hasta la década de los ochenta, en la que las técnicas cromatográficas estaban ya lo bastante desarrolladas, alcanzando límites de detección lo suficientemente bajos como para hacer posible este tipo de análisis. Más recientemente, Miyakawa *et al.* consiguen obtener citosina y uracilo a partir de una mezcla de CO+N₂ (1:1), vapor de agua y descargas sobre un plasma a alta temperatura.^[47] Los autores no observan formación de bases púricas, resultado que inter-

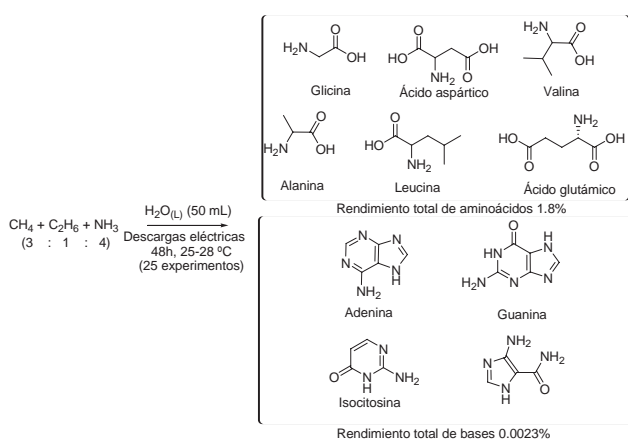
Teoría de la evolución química. *Tholins*: materia orgánica ubicua en el universo

Figura 6. Único ejemplo recogido en la bibliografía [46] de formación de bases púricas y pirimidínicas, en experimentos de simulación en condiciones prebióticas utilizando descargas eléctricas como fuente de energía. El rendimiento en bases es del orden de mil veces menor que en aminoácidos y fue necesario repetir el experimento 25 veces para poder acumular suficiente cantidad de *tholin*, con el fin de que la concentración en bases fuese lo suficientemente alta para ser detectada con los equipos de GC-MS (*Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas*) disponibles en 1984.

pretan como consecuencia de la baja relación N/C (0.71) en el grueso del *tholin* obtenido. Para comprobar este hecho, repiten el mismo experimento aumentando la cantidad de N_2 introducido en el sistema, $\text{CO}+\text{N}_2$ (1:9).[48] En este caso, obtienen un *tholin* con una relación N/C más alta (1.8) y detectan guanina, además de citosina y uracilo. Sin embargo, los mismos autores, al utilizar la misma relación inicial CO/N_2 (1:1) pero cambiando la fuente de energía, en este caso protones de alta energía que simularían rayos cósmicos, son capaces de detectar mayor número de bases pirimidínicas, pero además de guanina, también detectan adenina (ver figura 7).[49]

Entonces, ¿cuáles son las mejores condiciones de formación de las bases de los ácidos nucleicos en condiciones prebióticas? ¿Cuál es al mecanismo de formación de bases en experimentos de simulación? Este es otro de los problemas aún no resuelto. Como puede verse la formación de bases parece depender directamente de las condiciones experimentales y en este tipo de síntesis "irracionales" determinar las especies intermedias que se forman no es sencillo. Además, hay que considerar que siempre es necesario hidrolizar las muestras en condiciones ácidas para detectar este tipo de bases, es decir, en este caso también se encuentran como un precursor desconocido en el *tholin*. Sin embargo, se ha sugerido, que como en el caso de los aminoácidos, la presencia de HCN es crucial para la síntesis prebiótica de bases nucleicas. Oro, en 1966, demostró que es posible obtener adenina por calentamiento de una disolución concentrada de NH_4CN .^[50] Actualmente se sugiere que la formación de bases púricas, en condiciones prebióticas, se debe a reacciones de polimerización de HCN.^[51]

Por otra parte, en las condiciones del espacio exterior, si se forman bases púricas con interés biológico. Adenina, guanina, hipoxantina y xantina han sido encontradas en distintas contritas carbonáceas^[52] y también se han detectado pirimidinas con y sin interés biológico.^[53] Otro hecho bastante destacable es que se ha encontrado timina (en concentraciones del orden de

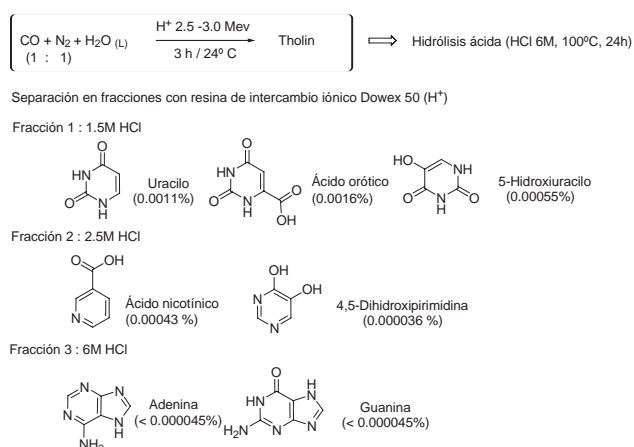
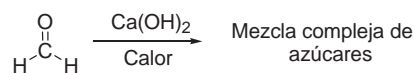


Figura 7. Bases púricas y pirimidínicas obtenidas en un experimento de simulación a partir de una atmósfera neutra, posible en la Tierra primitiva, y radiación con protones de alta energía (rayos cósmicos). El *tholin* obtenido es hidrolizado, posteriormente se separa en fracciones utilizando una resina de intercambio iónico, y finalmente se analiza el contenido en bases de cada una de las fracciones por GC-MS (*Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas*) y HPLC con un detector de fotodiodos (*Cromatografía Líquida de Alta Presión*). Cada una de las bases es identificada en GC-MS como su trimetilsilil- derivado y por HPLC por su espectro UV-vis. [49]

nanogramo por gramo de muestra) en varios meteoritos como Murchinson, Allende, Murray o Orgueil, cuando en ningún experimento de simulación ha sido posible detectar esta base. Por tanto, existen aún condiciones prebióticas no ensayadas, o desconocidas, en las que es posible sintetizar este tipo de bases con mayores rendimientos y diversidad a los alcanzados actualmente en el laboratorio. Sin embargo, no se ha detectado citosina en ninguno de los meteoritos estudiados.^[54]

4.3. Azúcares

La síntesis de azúcares en condiciones prebióticas es aún mucho más compleja que la de las bases nucleicas. Algunos autores sugieren la reacción de la formosa o reacción de Butlerow (1861) (Esquema 2) como el mecanismo más probable de formación de carbohidratos en la Tierra primitiva.^[55] Esta reacción autocatalítica del formaldehído en medio básico, implica distintos procesos como condensaciones aldólicas del formaldehído, hidroxialdehidos, e hidroxicetonas, transposiciones de Lobry de Bruyn-van Ekenstein, mutarotaciones y reacciones de Cannizzaro. La reacción de la formosa da lugar a mezclas complejas de azúcares ramificados y no ramificados de al menos hasta ocho átomos de carbono.^[56]



Esquema 2. Reacción de Butlerow o reacción de la formosa. ¿Síntesis más probable de formación de azúcares en la Tierra primitiva?

En la bibliografía sólo se recoge un estudio de detección de azúcares en un "*tholin sintético*" obtenido en un experimento con descargas eléctricas.^[57] Sin embargo, en los meteoritos de Murchinson y Murray se han detectado compuestos relacionados con azúcares, como dihidroxiacetona, azúcares alcohólicos, azúcares mono- y di- ácidos, y deoxiazúcares ácidos (ver figura 8).^[58]

	Azúcares	Azúcares alcohólicos	Azúcares ácidos	Azúcares diácidos	Deoxiazúcares			
3C		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Dihidroxiacetona	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Glicerol	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido glicérico				
4C		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Eritrol y Treitol	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácidos eritrónico y treónico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ácidos tartárico y mesotartárico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2-metil glicérico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2,4-dihidroxi- butírico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Ácido 2,3-dihidroxi- butírico y diastereoisómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 3,4-dihidroxi- butírico
5C		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ribitol e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido ribónico e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ácido 2,3,4-Trihidroxi pentanodioico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2-deoxipentanoico			
6C		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Glucitol e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido glucónico e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ácido glucárico e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2-Deoxihexanoico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 3-Deoxihexanoico		

Figura 8. Azúcares y compuestos derivados encontrados en los meteoritos de Murchinson y Murray. La detección de estos compuestos se realizó mediante análisis de sus *t*-BDMS (*t*-butil-dimetil silano) y TMS (*trimetil silano*) derivados por GC-MS. [58]

5. "Mundos PRE-ARN"

El descubrimiento de la actividad catalítica del ARN^[59] (*ácido ribonucleico*) supuso la aceptación del ARN como primer material genético. Sin embargo, la dificultad para sintetizar azúcares bajo condiciones abióticas, la inestabilidad de la ribosa y de otros azúcares,^[60] la enorme dificultad en la formación prebiótica de los enlaces glicosídicos presentes en los nucleótidos^[61] y la imposibilidad para lograr una polimerización no enzimática^[62] son factores que cuestionan seriamente si el ARN pudo ser el primer material genético. Como alternativa se ha propuesto que el ácido nucleico peptídico (ANP) pudo ser un posible precursor del ARN.^[63] El ANP estaría constituido por N-(2-aminoetil)-glicina (AEG) y los ácidos N-acéticos de adenina, uracilo, guanina y citosina (Figura 9).

Aunque aún no se ha demostrado que los ANP pudiesen estar presentes en un escenario prebiótico es posible obtener directamente AEG por medio de descargas eléctricas y una mezcla de CH₄, N₂, NH₃ y H₂O. Empleando descargas eléctricas también es posible obtener etilendiamina, así como polimerizaciones del NH₄CN, que darían lugar a todos los componentes de los ANP.^[64]

Sin embargo, existen otras alternativas al *mundo ARN*. La facilidad con la que se obtienen aminoácidos en condiciones prebióticas y la formación de enlaces peptídicos en medios salinos acuosos^[65] hace probable la existencia de un *mundo peptídico*^[66] en el que sería factible la hipótesis del PIW (*mundo de interacción de proteínas, en sus siglas inglesas*).^[67]

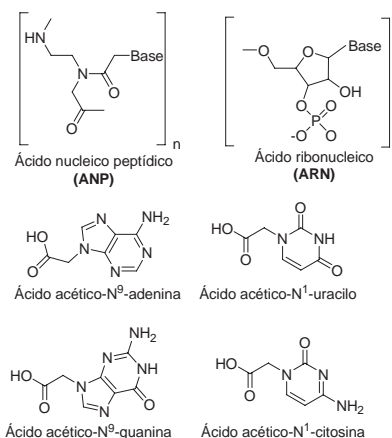


Figura 9. Los ácidos peptídicos nucleicos (ANP) son posibles precursores del ARN, constituidos por N-(2-aminoetil)glicina (AEG) y los ácidos N-acéticos de adenina, uracilo, guanina y citosina. En los ANP el enlace ribosa-fosfato es reemplazado por un enlace poliamida de N-(2-aminoetil) glicina.

6. Conclusiones

Los *tholins* son sustancias orgánicas complejas obtenidas por irradiación de mezclas de gases exentas de oxígeno pero con un aporte significativo de carbono. Este tipo de sustancias parece estar presente en todo el Universo y es muy probable que desempeñasen un papel fundamental en el origen de la vida en la Tierra. Su composición química y propiedades dependen directamente de las condiciones en las que se hayan obtenido pero su estructura aún permanece sin determinar. El desarrollo de técnicas analíticas y de caracterización estruc-

Teoría de la evolución química. *Tholins*: materia orgánica ubicua en el universo

tural cada vez más sofisticadas y sensibles ha proporcionado un gran avance en la determinación de la naturaleza de los *tholins*. En ellos es posible encontrar casi todos los constituyentes de las proteínas y de los ácidos nucleicos. Sin embargo, hay muchas cuestiones aún sin responder. Por ejemplo, ¿cuál es el origen de la homociralidad?, ¿por qué en las proteínas sólo se observan algunos de los aminoácidos que sabemos se pueden obtener en condiciones prebióticas? ¿por qué otros, como aquellos que contienen azufre, no se han detectado? ¿cómo se formaron los primeros péptidos? ¿cómo fue posible que se formarían y acumulasen azúcares, en condiciones prebióticas, a pesar de su baja estabilidad? ¿cuál fue el primer material genético?

Por tanto, la hipótesis de la Evolución Química es uno de los problemas aún no resueltos y más fascinantes de la ciencia actual.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Astrobiología (CAB) en cuyas instalaciones se ha realizado este trabajo, con fondos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas" (INTA). A Juan Pérez-Mercader y Sabino Veintemillas por iniciarnos en el estudio de la Química Prebiótica y a Susana Osuna por su constante ayuda.

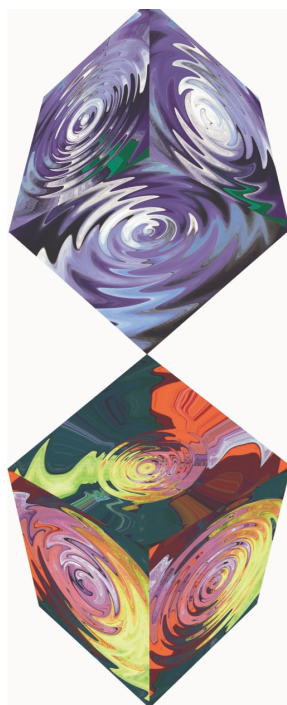
Referencias

- [1] W. Löb, *Ber.* **1913**, *46*, 684–697.
- [2] W. Groth, H. Suess, *Naturwissenschaften* **1938**, *26*, 77–77.
- [3] W. M. Garrison, D. C. Morrison, J. G. Hamilton, A. A. Benson, M. Calvin, *Science*, **1951**, *114*, 416–417.
- [4] S. L. Miller, *Science*, **1953**, *117*, 528–529.
- [5] a) H. P. Yockey, *Perspec. Bio. Med.* **1997**, *41*, 125–131. b) J. L. Bada, A. Lazcano, *Science*, **2002**, *416*, 475.
- [6] a) H. C. Urey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1952**, *38*, 351. b) J. D. Bernal, *Proc. Phys. Soc. (London)* **1949**, *62A*, 537.
- [7] S. Sagan, B. N. Khare, *Science*, 1979, *277*, 102–107.
- [8] C. Sagan, B. N. Khare, W. R. Thompson, G. D. McDonald, M. R. Wing, J. L. Bada, T. Vo-Dinh, E. T. O. Arakawa, *Astrophys. J.* **1993**, *414*, 399–405.
- [9] a) Jr. B. Fegley, R. G. Prinn, H. Hartman, H. Watkins, *Nature*, **1986**, *319*, 305–308. b) J. P. Ferris, Jr. W. J. Hagan, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1093–1120.
- [10] H. D. Holland, *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*, Wiley, New York, **1978**.
- [11] J. F. Kasting, T. P. Ackerman, *Science*, **1986**, *234*, 1383–1385.
- [12] F. Tian, O. B. Toon, A. A. Pavlov, H. De Sterck, *Science*, **2005**, *308*, 1014–1017.
- [13] L. Schaefer, B. Fegley, *Paper presented at the Annual Meeting of the American Astronomical Society*, Cambridge, UK, 4 September **2005**.
- [14] a) G. D. McDonald, B. N. Khare, W. R. Thompson, C. Sagan, *Icarus* **1991**, *94*, 354–367. b) K. Kobayashi, H. Masuda, K. Ushio, A. Ohashi, H. Yamanashi, T. Kaneko, J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Hashimoto, T. Saito, *Adv. Space Res.* **2001**, *27*, 207–215.
- [15] B. N. Khare, C. Sagan, W. R. Thompson, E. T. Arakawa, P. Votaw, *J. Geophys. Res.* **1987**, *92*, 15067–15082.
- [16] G. D. McDonald, W. R. Thompson, M. Heinrich, B. N. Khare, C. Sagan, *Icarus*, **1994**, *108*, 137–145.
- [17] B. N. Tran, J. P. Ferris, J. J. Chera, *Icarus* **2003**, *162*, 114–124.
- [18] H. Imanaka, B. N. Khare, J. E. Elsila, E. L. O. Bakes, C. P. McKay, D. P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui, R. N. Zare, *Icarus* **2004**, *168*, 344–366.
- [19] V. Dimitrov, A. Bar-Nun, *Prog. React. Kinet. Mech.* **2004**, *29*, 1–42.
- [20] Y. Takano, A. Ohashi, T. Kaneko, K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1410–1412.
- [21] a) G. M. Muñoz Caro, U. J. Meirhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg, *Nature*, **2002**, *416*, 403–406. b) Y. Takano, K. Ushio, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 612–613.
- [22] G. D. McDonald, L. J. Whited, C. DeRuiter, B. N. Khare, A. Patnaik, C. Sagan, *Icarus* **1996**, *122*, 107–117.
- [23] S. L. Miller, H. C. Urey, *Science*, **1959**, *130*, 245–251.
- [24] K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Saito, T. Oshima, *Origins Life Evol. Biosphere* **1998**, *28*, 155–165.
- [25] C. Chyba, C. Sagan, *Nature*, **1992**, *355*, 125–132.
- [26] G. Schlessinger, S. L. Miller, *J. Mol. Evol.* **1983**, *19*, 376–382.
- [27] a) C. Sagan, B. N. Khare, *Science* **1971**, *173*, 417–420. b) A. Bar-Nun, S. Chang, *J. Geophys. Res.* **1983**, *88*, 6662. c) J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, T. Saito, Y. Utsumi, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 877–879.
- [28] D. Draganic, V. ZNiketic, S. Jovanovic, I. G. Draganic, *J. Mol. Evol.* **1980**, *15*, 239–260.
- [29] E. L. Shock, M. D. Schulte, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 3159–3179.
- [30] S. L. Miller, *Biochim. Biophys. Acta* **1957**, *23*, 480–489.
- [31] a) R. D. Minard, P. G. Hatcher, R. C. Gourley, C. Matthews, *Origins Life Evol. Biosphere* **1998**, *28*, 461–473. b) C. N. Matthews, R. Ludcky, *Adv. Space Res.* 1992, *12*, 21–32.
- [32] W. R. Thompson, C. Sagan, *Origins Life Evol. Biosphere* **1989**, *19*, 503–504.
- [33] S. Miyakawa, A. B. Sawaoka, K. Ushio, K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 6853–6857.
- [34] S. Pizzarello, M. Zolensky, K. A. Turk, *Geochim. Cosmo Chim. Acta*. **2003**, *67*, 1589–1595.
- [35] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Adv. Space Res.* **1999**, *23*, 293–299.
- [36] a) A. Jorissen, C. Cerf, *Origin. Life Evol. B.* **2002**, *32*, 129–142. b) S. Pizzarello, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 231–237.
- [37] W. A. Bonner, B. D. Bean, *Origins Life Evol. Biosphere* **2000**, *30*, 513–517.
- [38] M. Nuevo, U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz-Caro, E. Dartois, L. d'Hendecourt, D. Deboffle, G. Auger, D. Blanot, J.-H. Bredehöft, *Nahon, L. Astr. Astrophys.* **2006**, *457*, 741–751.
- [39] M. Quack, J. Stohner, *Chimia*, **2005**, *59*, 530–538.
- [40] A. Julg, A. Favier, Y. Ozias, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 137–141.
- [41] D. B. Cline, *Chirality*, 2005, *17*, S234–S239 Suppl. S.
- [42] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, 2000, *405*, 932.
- [43] a) J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagués, J. Claret, R. Rubires, *Science*, **2001**, *292*, 2063. b) J. Crusats, J. Claret, I. Diez-Perez, Z. El-Hachemi, H. Garcia-Ortega, R. Rubires, F. Sagues, J. M. Ribó, *Chem. Comm*, **2003**, *13*, 1588–1589.
- [44] a) F. C. Franck, *Biochim. Biophys. Acta*, **1953**, *101*, 16733–16738. b) R. Plasson, H. Bersini, A. Cornmeyras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **2004**, *101*, 16733–16738.
- [45] M. Calvin, *Chemical Evolution*, Oxford University Press, Oxford, **1969**.
- [46] S. Yuasa, D. Flory, B. Basile, J. Oró, *J. Mol. Evol.* **1984**, *21*, 76–80.
- [47] S. Miyakawa, K. Murasawa, K. Kobayashi, A. B. Sawaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8144–8145.

- [48] S. Miyakawa, K.-I. Murasawa, K. Kobayashi, A. B. Sawaoka, *Origins Life Evol. Biosphere* **2000**, *30*, 557–566.
- [49] S. Miyakawa, H. Yamanashi, K. Kobayashi, H. J. Cleaves, S. L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **2002**, *99*, 14628–14631.
- [50] a) J. Oró, A. P. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.* **1961**, *94*, 221–227. b) J. Oró, A. P. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.* **1962**, *96*, 293–313.
- [51] R. Saladino, C. Crestini, G. Costanzo, E. DiMauro, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1425–1443.
- [52] a) R. Hayatsu, *Science*, **1964**, *146*, 1291–1293. b) R. H. Hayatsu, L. P. Moore, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1975**, *39*, 471–488.
- [53] C. E. Folsome, J. G. Lawless, M. Romiez, C. Ponnampereuma, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1973**, *37*, 455–465.
- [54] R. Shapiro, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **1999**, *96*, 4396–4401.
- [55] N. W. Gabel, C. Ponnampereuma, *Nature*, **1967**, *216*, 453–455.
- [56] a) J. Castell, F. López-Calahorra, F. Guijo, *Carbohydrate Research*, **1983**, *116*, 197–207. b) A. W. Schwart, R. M. Graaf, *J. Mol. Evol.* **1993**, *36*, 101–106.
- [57] K. Kobayashi, P. E. Hare, C. Ponnampereuma, *Bunseki Kagaku* **1989**, *38*, 608–612.
- [58] G. Cooper, N. Kimmich, W. Belisle, J. Sarinana, K. Brabham, L. Garrel, *Nature*, **2001**, *414*, 879–883.
- [59] a) K. Kruger, P. J. Grabowski, A. J. Zaug, J. Sands, D. E. Gottschling, T. R. Cech, *Cell*, **1982**, *31*, 147–157. b) C. Guerrier-Takada, K. Gardiner, T. Marsh, N. Pace, S. Altman, *Cell*, **1983**, *35*, 849–857.
- [60] R. Larralde, M. P. Roberston, S. L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **1995**, *92*, 8158–8160.
- [61] a) W. D. Fuller, R. A. Sánchez, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* **1972**, *1*, 249–257. b) W. D. Fuller, R. A. Sánchez, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* **1972**, *67*, 25–33.
- [62] a) L. E. Orgel, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1987**, *52*, 9–16. b) G. F. Joyce, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1987**, *52*, 41–51.
- [63] P. E. Nielsen, *Origins Life Evol. Biosphere* **1993**, *23*, 323–327.
- [64] K. E. Nelson, M. Levy, S. L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **2000**, *97*, 3868–3871.
- [65] a) K. Plankensteiner, H. Reiner, B. M. Rode, *Origins Life Evol. Biosphere*, **2005**, *35*, 411–419. b) K. Plankensteiner, H. Reiner, B. M. Rode, *B.M. Peptides* **2005**, *26*, 535–541. (Veáanse las referencias allí incluidas).
- [66] K. Plankensteiner, H. Reiner, B. M. Rode, *B.M. Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1107–1114.
- [67] P. Andras, C. Andras, *Medical Hypotheses* **2005**, *64*, 678–688.

◆

IV SIMPOSIUM DE INVESTIGADORES JÓVENES RSEQ-Sigma-Aldrich UNIVERSIDAD DE BURGOS 20–22 Noviembre, 2007

**DIRIGIDO A:**

• Investigadores de cualquier área de la química menores de 35 años, doctores en periodo postdoctoral, o doctorandos en el último periodo de realización de la Tesis Doctoral.

OBJETIVOS:

- Fomentar la difusión de la investigación realizada por las nuevas generaciones de químicos.
- Establecer cooperaciones entre científicos jóvenes.
- Fomentar la interdisciplinariedad de la química del siglo XXI.

Comité Científico:

Nazario Martín (UCM, RSEQ)
Jesús Jiménez-Barbero (CSIC, RSEQ)
Jose Luis Alonso (UVA)
Daniel Miguel (UVA)
Bernardo Moreno (USAL)
Tomás Torroba (UBU)
Javier Márquez (Sigma-Aldrich)

Comité Organizador (UBU):

Tomás Torroba, María García-Valverde, Teresa Rodríguez, Josefa Rojo

Financiación:

Sigma-Aldrich
Real Sociedad Española de Química
Caja de Burgos
Universidad de Burgos

ESTRUCTURA: 50 Comunicaciones + 40 Carteles. El Comité científico seleccionará el tipo de presentación de los participantes tras evaluar los resúmenes presentados.

INSCRIPCIONES: La inscripción al Simposium es de 80 euros.

ALOJAMIENTO: El Comité organizador financiará el alojamiento de los 90 participantes seleccionados durante un máximo de 3 noches (20–22 noviembre) en hotel de tres estrellas, incluyendo desayuno. Las comidas se realizarán por cuenta del simposium en el campus de la Universidad. La dirección del alojamiento seleccionado se informará a los candidatos una vez finalizado el proceso de selección.

FECHAS IMPORTANTES:

15 de octubre 2007 Decisión sobre la concesión de alojamiento y tipo de comunicación.

22 de noviembre Comienzo del simposium.

INFORMACIÓN:

Tomás Torroba, Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos
Tfno: 947258088. Fax: 947258831.
C-e: ttorroba@ubu.es