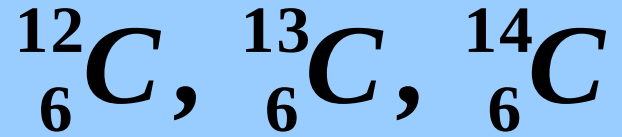


AS 2004 Introducción a la Astrobiología

Carbono: el átomo de los organismos vivos

FORMACIÓN DE CARBONO

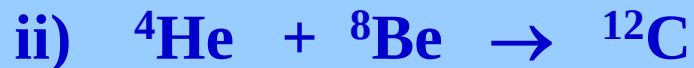


Posibilidades:

1) Triple colisión de 3 núcleos de He (Muy improbable)



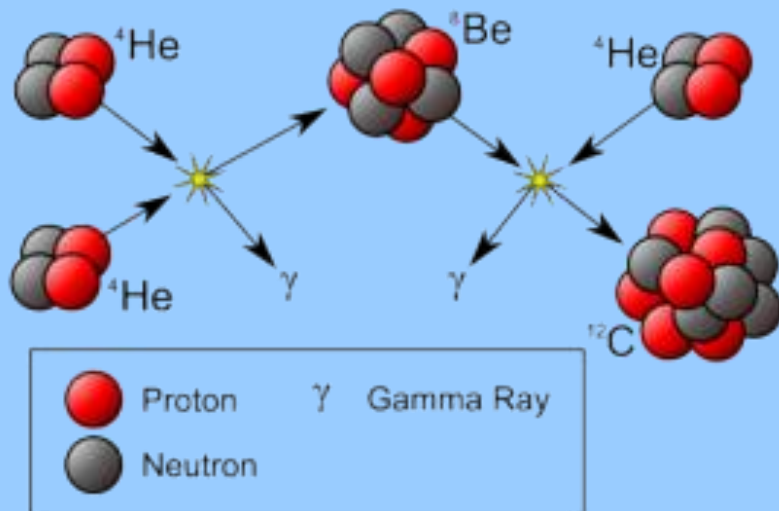
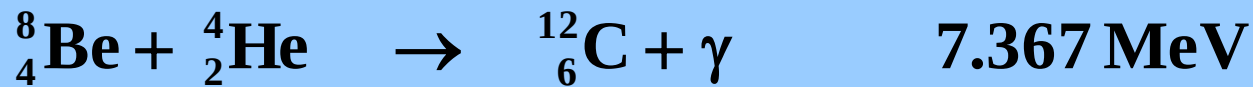
2) Síntesis de Carbono en dos procesos:



3) Síntesis de Carbono en ciclo CNO

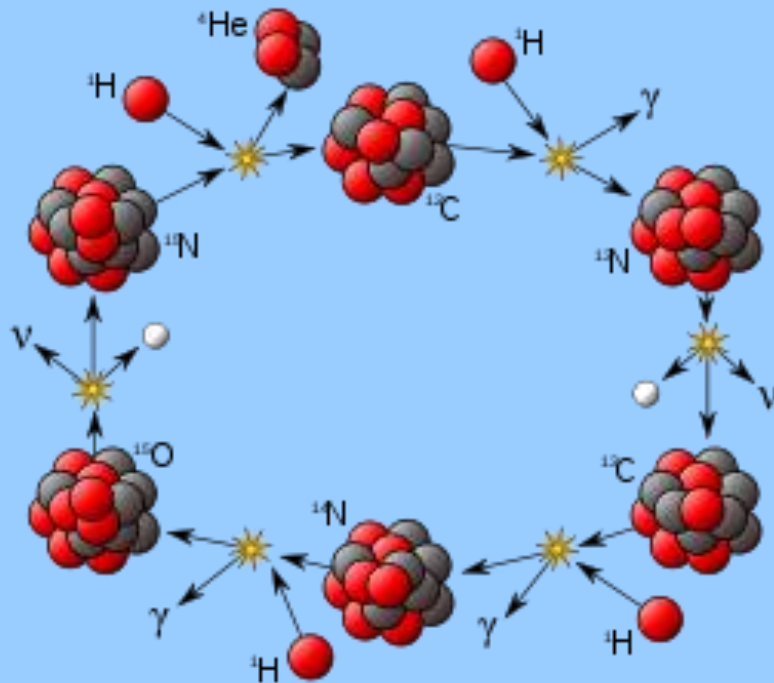
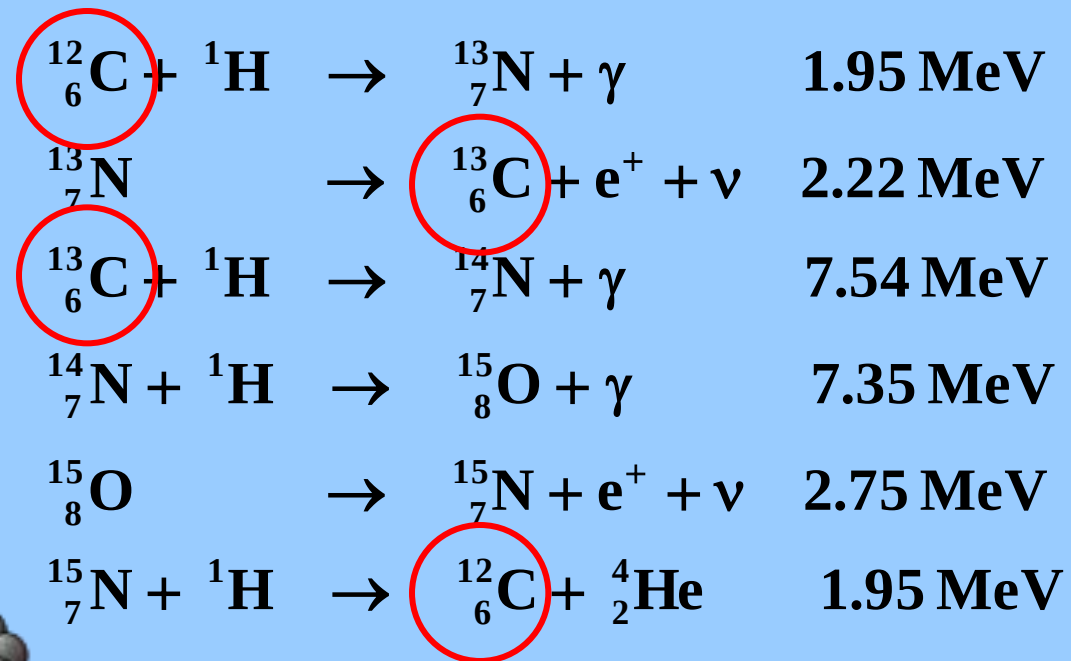
FORMACION DEL CARBONO

El Proceso Triple-Alfa

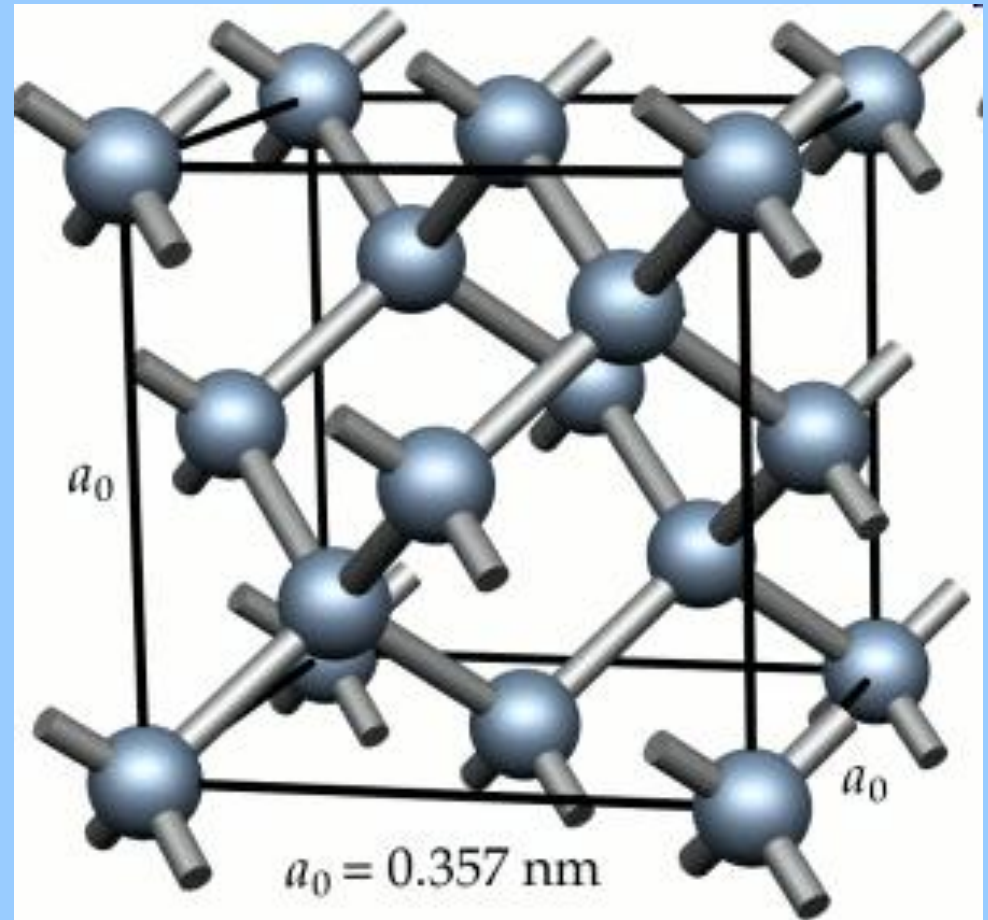


Energía neta liberada: 7.275 MeV.

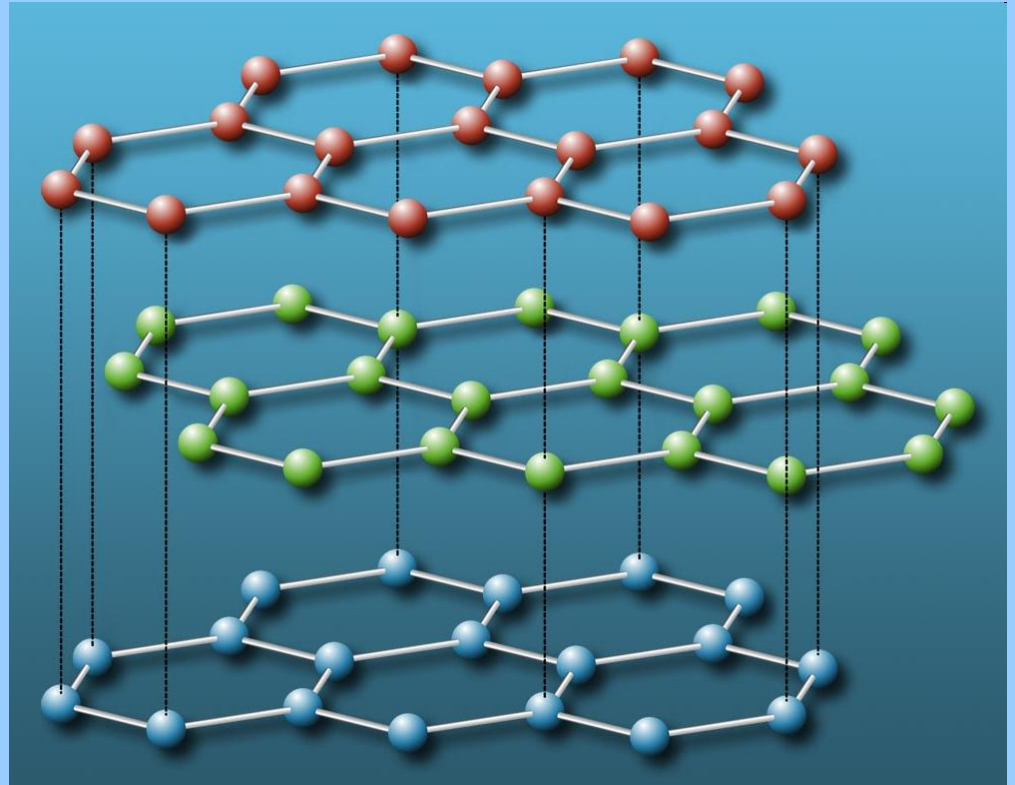
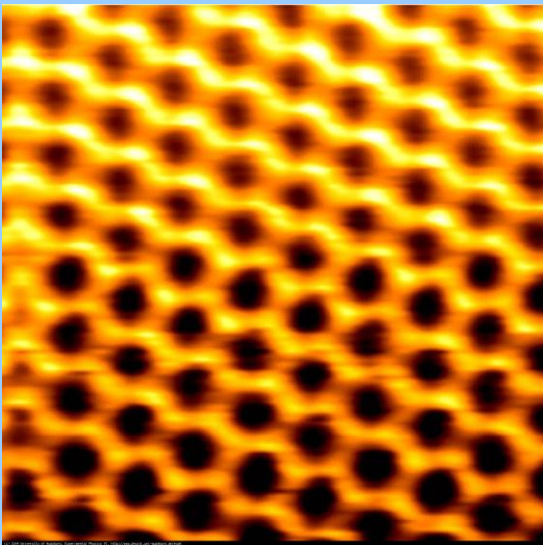
Reacciones principales del Ciclo CNO



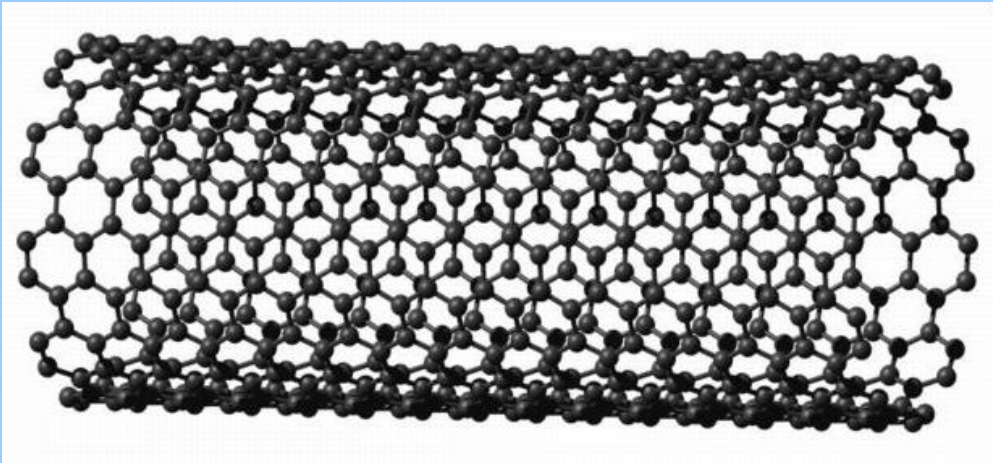
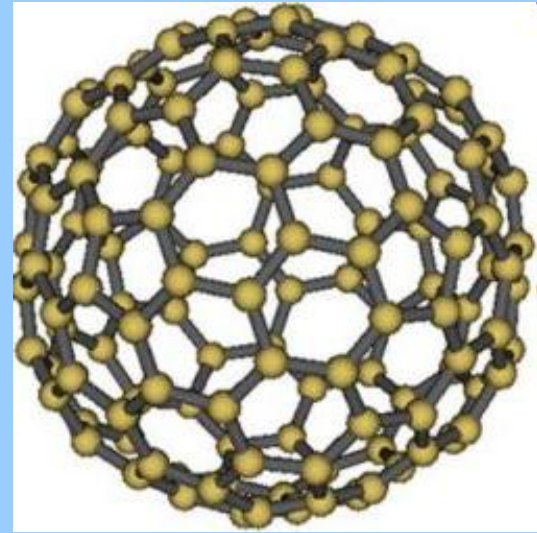
Formas Alotrópicas del carbono: Diamante



Formas Alotrópicas del carbono: Grafito



Formas Alotrópicas del carbono: Fullerenos



Es probable que el fullereno abunde en el Universo cerca de las estrellas rojas gigantes, atrapando en su interior gas helio y otras moléculas.

Datos Interesantes:

- *La masa desecada de los tejidos de los organismos vivos, está constituida en un 98 % por carbono e hidrógeno con cantidades variables de O y N dependiendo del tipo.*
- *Se estima que una simple bacteria contiene 5.000 compuestos orgánicos y un ser humano tiene unos 5.000.000.*

La vida en la Tierra está basada en el carbono

- El carbono tiene **valencia 4**, uno de los valores más altos posibles en química (al menos para átomos pequeños).
- **Forma largas cadenas** o hasta redes tridimensionales, con uniones muy fuertes, (ej. el diamante, la sustancia más dura conocida). En estas cadenas o redes de carbono pueden incorporarse otros átomos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.
- Puede formar una enorme variedad de compuestos de extrema complejidad (característica de la vida) .

¿Otro elemento que sustituyera al carbono?

- Debe ser abundante y formar gran cantidad de uniones: consigo mismo y con otros elementos.
- De los cinco elementos más abundantes:
 - **Helio** no forma compuestos.
 - El **Hidrógeno** y el **Oxígeno** tienen valencia 1 y 2, forman compuestos simples. Cadena de átomos de oxígeno se encuentran en peróxidos (2 átomos de oxígeno)
 - El **Nitrógeno** tiene valencia 3, sin embargo, no se conocen cadenas de varios átomos de nitrógeno.

Sin ser tan abundante, otro candidato es el **Silicio**, elemento muy abundante en las rocas y, por lo tanto, en cualquier planeta sólido.

El silicio forma, con el oxígeno la **sílice**. La mayoría de las rocas son silicatos, derivados de sílice. Además, el silicio tiene valencia 4, igual que el carbono.

¿Puede haber vida basada en el silicio?

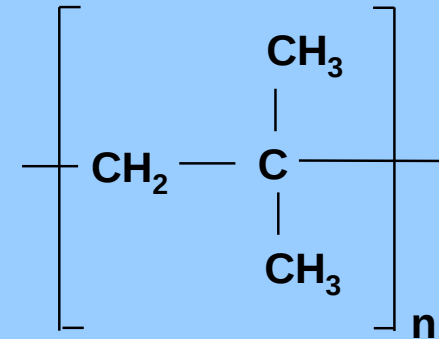
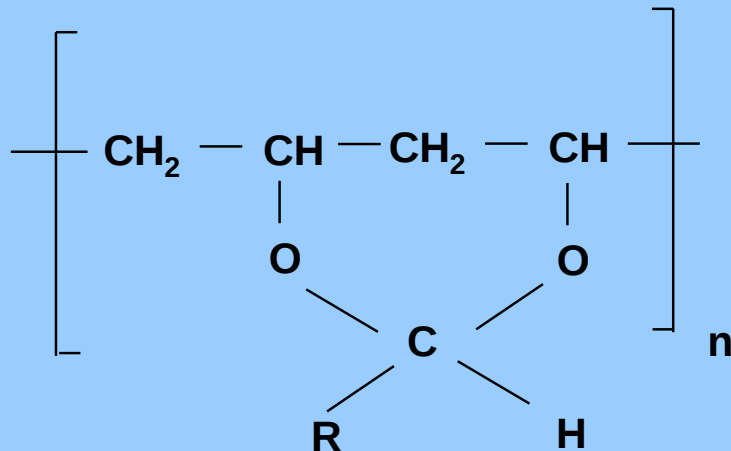
Carbono vs. Silicio

Grupo IV de la tabla periódica

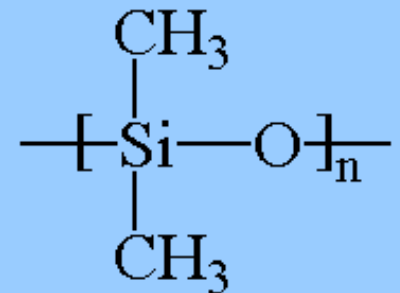
	Carbono	Silicio
Valencia	4	4
Radio Atómico (Å)	0.91	1.32
Potencial de Ionización (KJ/mol)	1086	786
Afinidad Electrónica (KJ/mol)	122	134
Electronegatividad	2.5	1.8

Carbono vs. Silicio

- Ambos elementos enlazan al oxígeno. Ambos forman cadenas largas (polímeros).
- Carbón forma polímeros. Ej.: polivinil-(formal,acetal), polimetacrilatos, etc.



- El silicio forma las **siliconas** (polímeros utilizados para impermeabilizar o para lubricar piezas de metal).

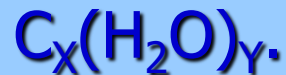


El Intercambio de Oxígeno en seres vivos

- Cuando carbón reacciona con oxígeno, produce dióxido de carbono gaseoso, CO_2 (g);
- El silicio produce dióxido de silicio sólido SiO_2 (sílice). El hecho que el óxido de silicio es un sólido es una razón básica en cuanto a porqué no puede apoyar vida.
- El dióxido de silicio forma un enrejado cristalino en cuál el átomo del silicio es rodeado por cuatro átomos de oxígeno.
- En compuestos (silicatos) las unidades SiO_4^{-4} también existen en minerales tales como los feldespatos, las mica, las zeolitas o los talcos.

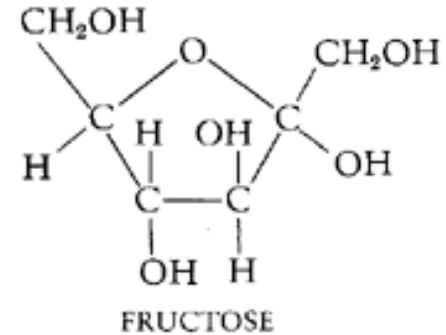
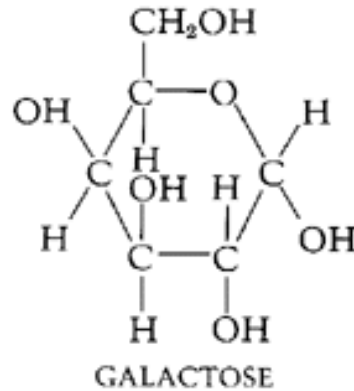
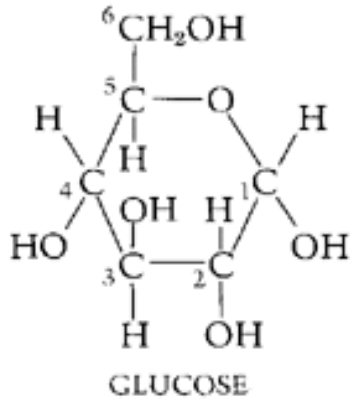
Almacenamiento y uso de Energía

- Una forma de vida necesita recoger, almacenar y utilizar energía. La energía debe venir del ambiente.
- La energía se debe utilizar donde y cuando se necesita y sólo en la proporción requerida, de otro modo el proceso podría incinerar la forma de vida.
- En un mundo basado carbón-, el elemento de almacenaje básico es el **carbohidrato** de fórmula



Los carbohidratos se oxidan para dar agua y CO_2 , que luego se intercambian con el aire; los carbones están conectados por enlaces simples en una cadena. Una forma de vida- basada en carbón- "**quema**" este combustible en etapas controladas utilizando reguladores de la velocidad llamados **enzimas**.

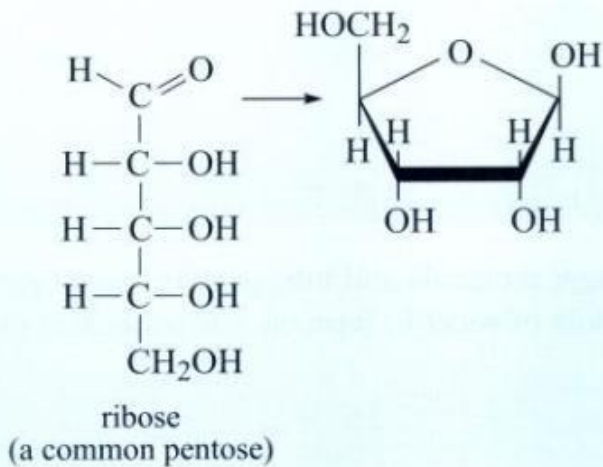
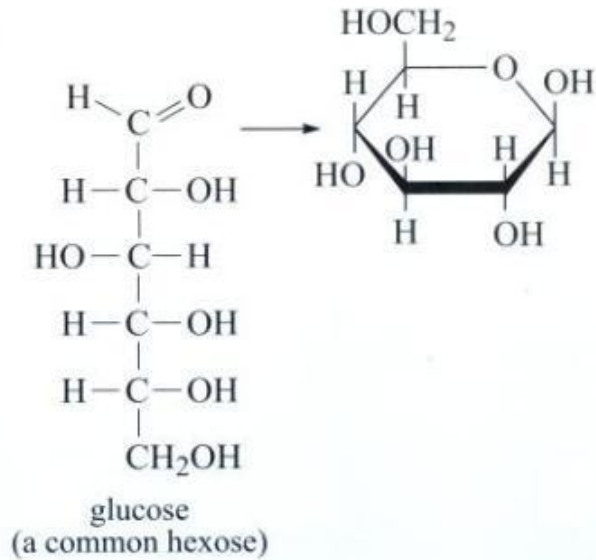
Tres azúcares comunes de fórmula $C_6(H_2O)_6$ o $C_6H_{12}O_6$.



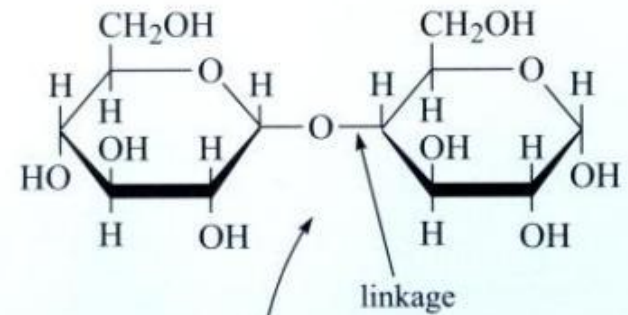
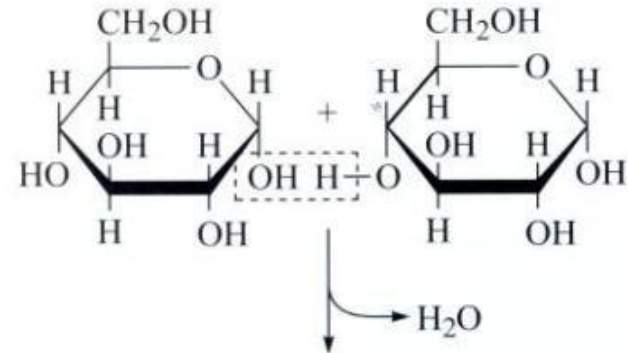
- **Glucosa**, “azúcar de la sangre”, fuente inmediata de energía celular.
- **Galactosa**, azúcar láctea.
- **Fructosa**, azúcar en frutas y miel.

Polisacáridos

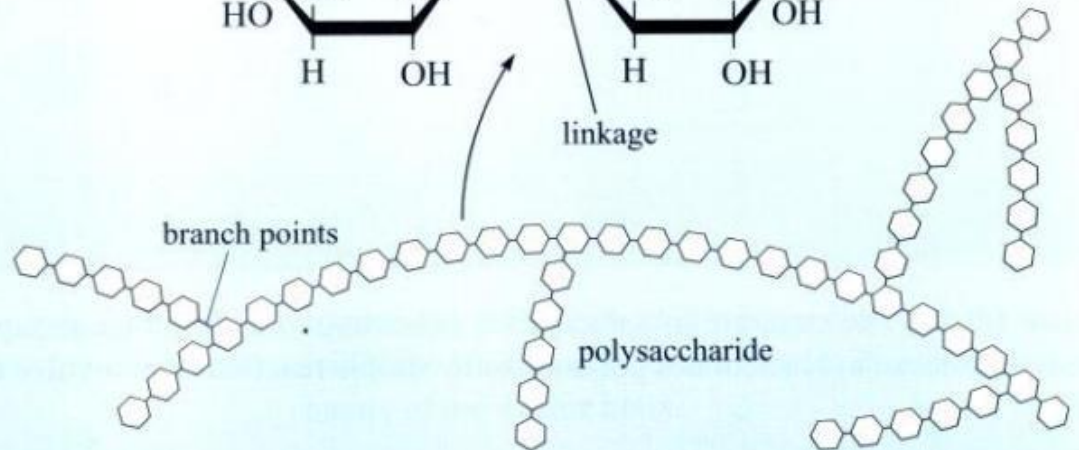
(a)



(b)



(c)



- Los organismos obtienen y controlan energía usando reacciones de reducción-oxidación. Las reacciones (redox) que se basan en transporte de electrones.
- Los organismos terrestres han desarrollado una completa secuencia de catalizadores orgánicos que ayudan a almacenar y a liberar energía en las células.
- Las moléculas inorgánicas encontradas en el ambiente actúan como **portadores de electrones** para facilitar la transferencia de electrones.

Elementos más importantes en los compuestos orgánicos:

Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
Azufre	Fósforo	Cloro	Flúor
Yodo	Magnesio	Molibdeno	Hierro

- El hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno constituyen el 99.33 % de todos los átomos que forman los compuestos orgánicos.

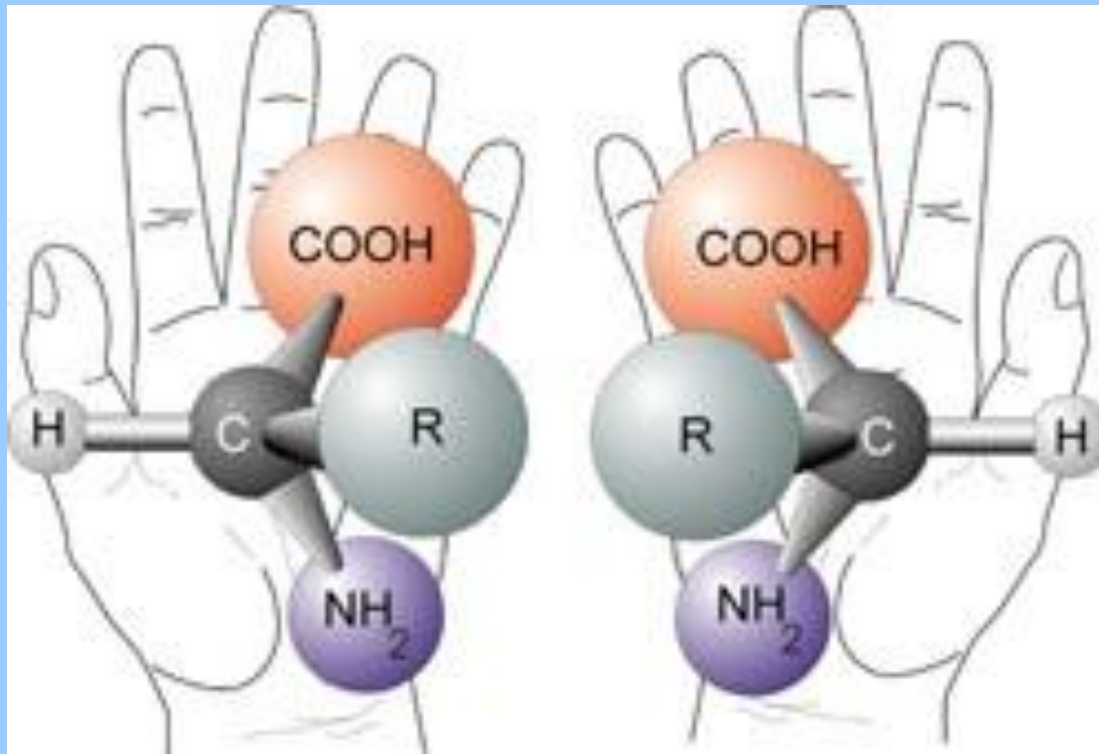
Clasificación de los compuestos orgánicos

Compuesto	Grupo Funcional
Alcanos	R-H
Alquenos	R-C=C- R
Alquinos	$\text{R-C}\equiv\text{C- R}$
Halogenuros de alquilo	R-X en donde X=Halógeno y R =alquilo
Alcoholes	R-OH
Aldehídos	R-CH=O
Cetonas	$\begin{array}{c} \text{R-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Compuesto	Grupo Funcional
Éteres	R-O-R
Ácidos carboxílicos	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Ésteres	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{O - R} \end{array}$
Amidas	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Aminas	R - NH_2

ISOMERÍA ÓPTICA Y AMINOACIDOS

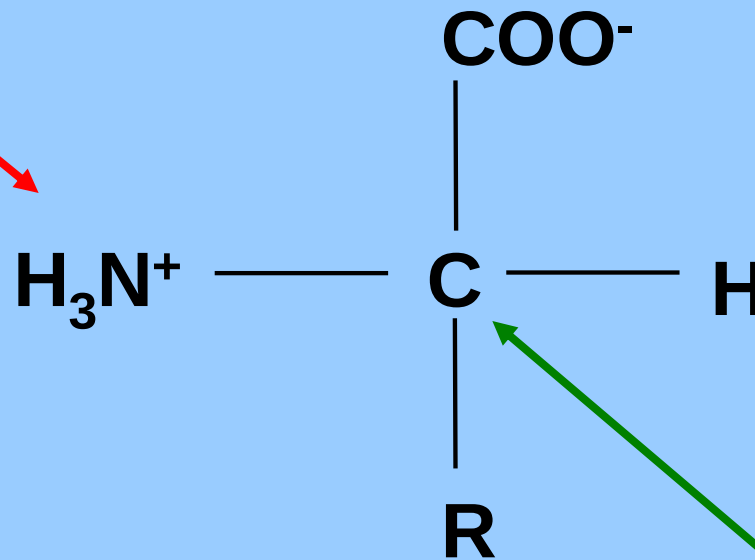
Quiralidad



Aminoácidos

Grupo amino
(protonado)

Grupo carboxilo
(disociado)

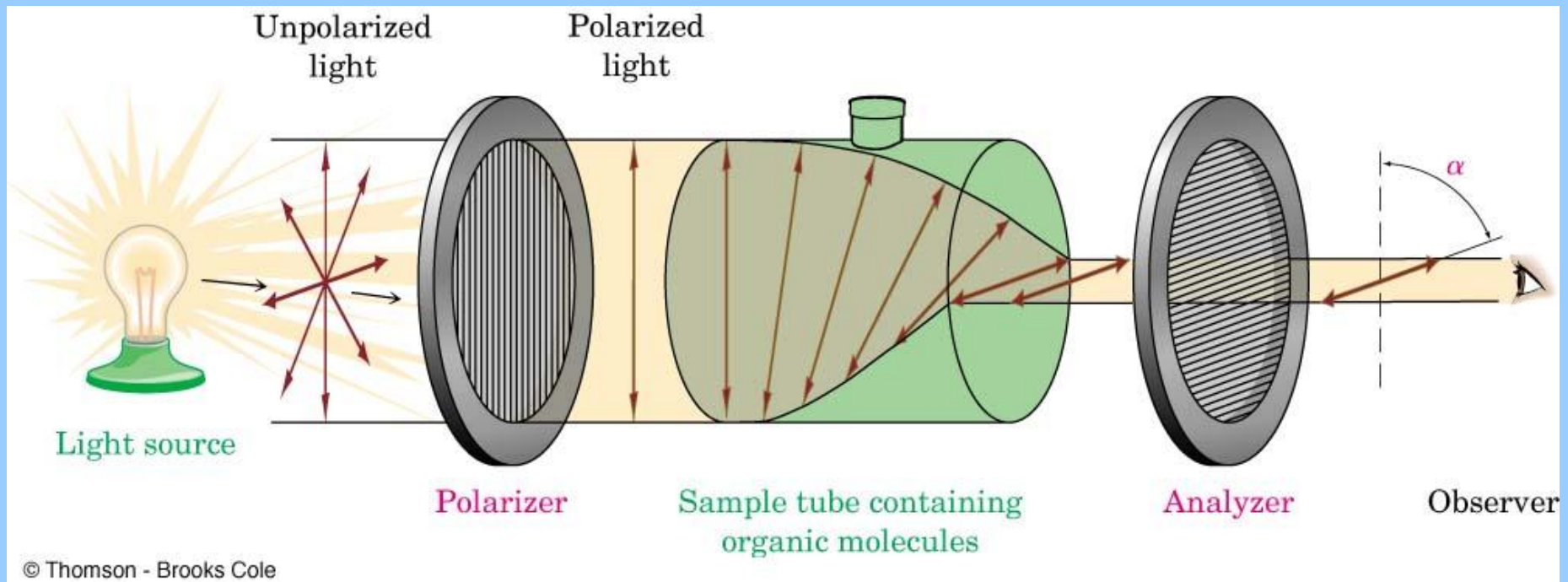


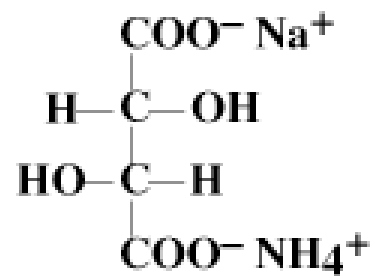
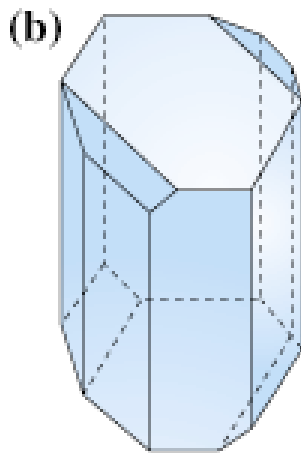
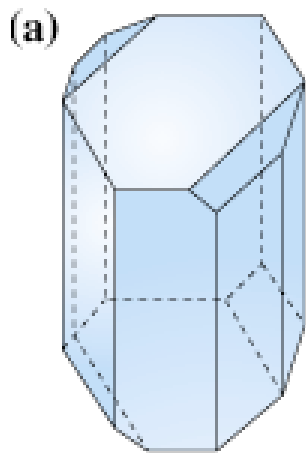
Cadena
lateral

Carbono α

Los Cristales de ácido tartárico.

Sustancia que se forma en grandes cantidades durante el proceso de fermentación del vino. El ácido tartárico extraído de los barriles de vino disuelto en agua, rota la luz polarizada. Sin embargo, las soluciones preparadas con ácido tartárico sintetizado en el laboratorio no rotan la luz.





Sodium ammonium tartrate

Todos los cristales de ácido tartárico extraído de los barriles lucían idénticos. Los cristales sintetizados en laboratorio también lucían idénticos, pero en realidad, se producían dos tipos de cristales, cada uno era la imagen especular del otro.

Pasteur separó los dos tipos de cristales obtenidos en el laboratorio. Los disolvió en agua y vio cómo afectaban el paso de la luz polarizada. Con este sencillo y paciente experimento, Pasteur descubrió la existencia de los isómeros ópticos y fundó la estereoquímica.

¿Orígenes?

Pasteur fue el primero que arriesgó algunas explicaciones para la asimetría molecular. Se le ocurrió que el origen del fenómeno podía deberse a la influencia de campos magnéticos. Pero hizo crecer cristales entre los polos de un poderoso magneto y obtuvo una mezcla mitad y mitad de isómeros. Luego pensó en el pasaje de la luz solar de este a oeste a través de la atmósfera. Con espejos y mecanismos de relojería iluminó de oeste a este plantas en crecimiento, al revés que en la naturaleza, esperando que las plantas fabricaran moléculas D. Pero eso no ocurrió.

Después de las de Pasteur, aparecieron muchas otras hipótesis. Que la asimetría molecular en los seres vivos podía deberse a la rotación del planeta, o a una fuerza colosal y asimétrica producida cuando la Luna se separó de la Tierra, o a una competencia entre moléculas que terminó en la preponderancia de una de ellas.

En los años 20 se hizo un descubrimiento interesante. Así como los aminoácidos **rotan** la luz polarizada, **al sintetizar** moléculas en presencia de luz polarizada, se obtiene mayor proporción de un isómero que de otro. **La luz polarizada destruye selectivamente un tipo de isómero.**

Evidencia en el ISM

- Un meteorito caído en 1969, en la localidad de Murchinson en el estado de Victoria, Australia. En su interior se descubrieron aminoácidos, pero no en las proporciones esperadas. Había dos veces más alanina L que D, por ejemplo. Y tres veces más ácido glutámico L que D. Todo parecía indicar que cuando se formó el sistema solar, la asimetría molecular ya existía.
- Luz polarizada proveniente de Orión OMC-1, ¿Cuál es el filtro que polariza la luz en Orión OMC-1? ...La dispersión de la luz al chocar con partículas de polvo diminutas alargadas, alineadas por el campo magnético de una estrella cercana, generan el tipo de luz requerida para afectar la composición de las mezclas de isómeros sometidos a su influencia. El polvo estelar es un filtro polarizante natural.
- Decaimiento Beta y las Interacciones Débiles.
- "Fluke seeding"

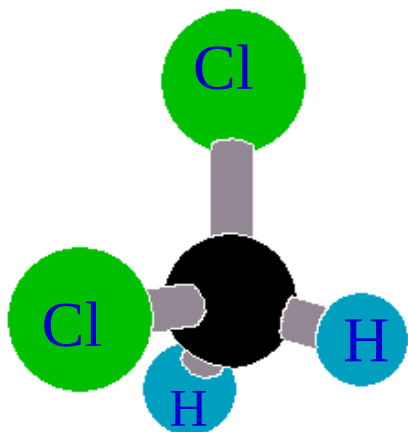
Asimetrías de los seres vivos

Aminoácidos sintetizados en el laboratorio se obtienen en una mezcla 50% y 50% de isómeros D y L .

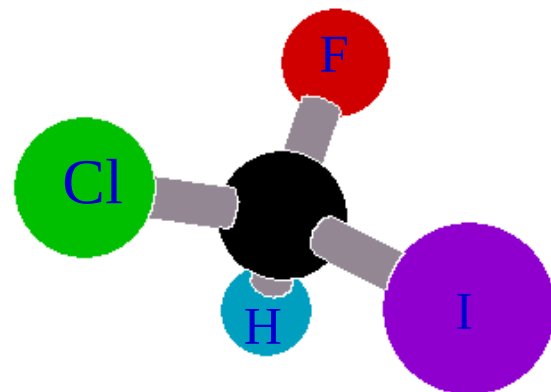
En los seres vivos sólo hay aminoácidos L.

(Una rara excepción es la presencia de aminoácidos D en la pared celular de algunas bacterias. Otro ejemplo es el de la sacarosa, el azúcar que forma parte de las moléculas de ADN. Todas las sacarosas dentro de los organismos son isómeros D.)

Cloruro de Metilo



Aquiral



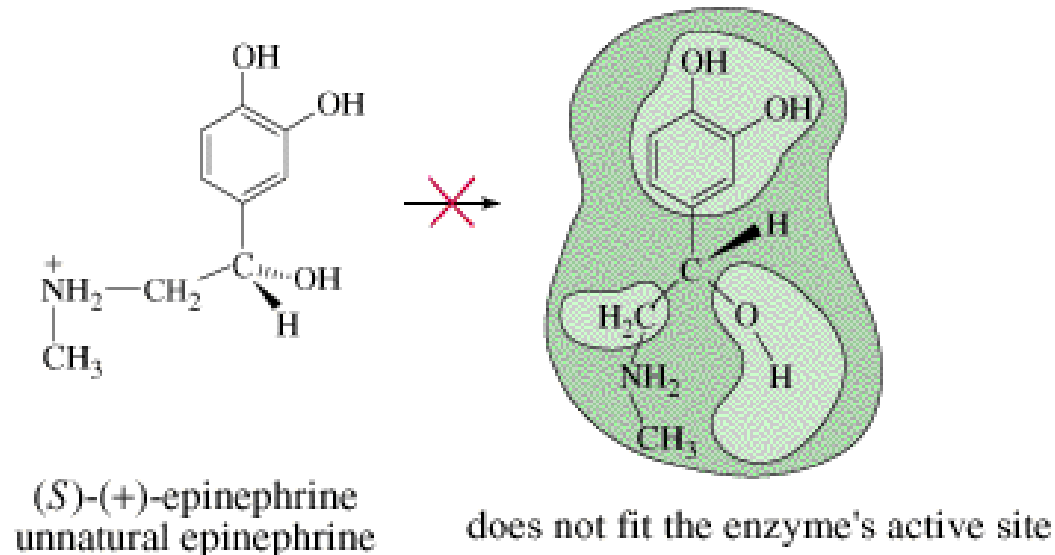
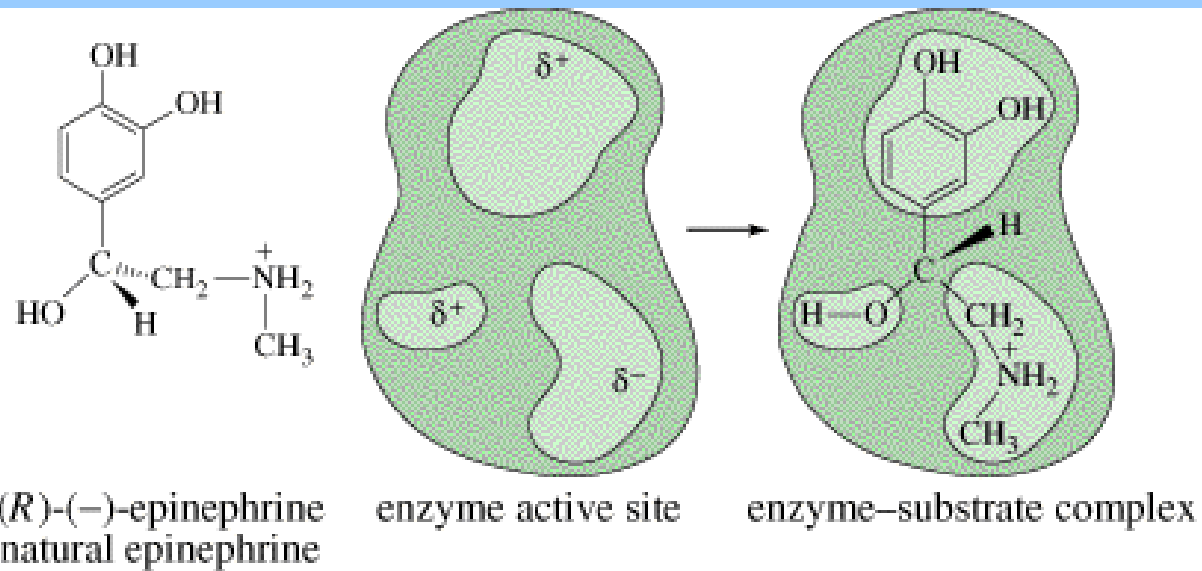
Quiral

Un objeto quiral carece de ejes de rotación impropios

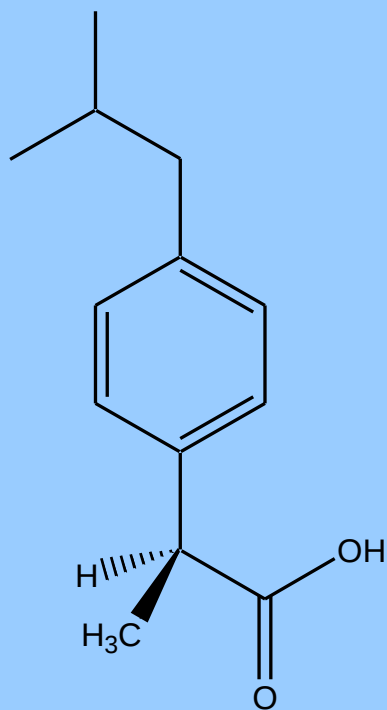
Nomenclatura: D, L si hay 1 carbón asimétrico

R, S si hay varios carbonos asimétricos

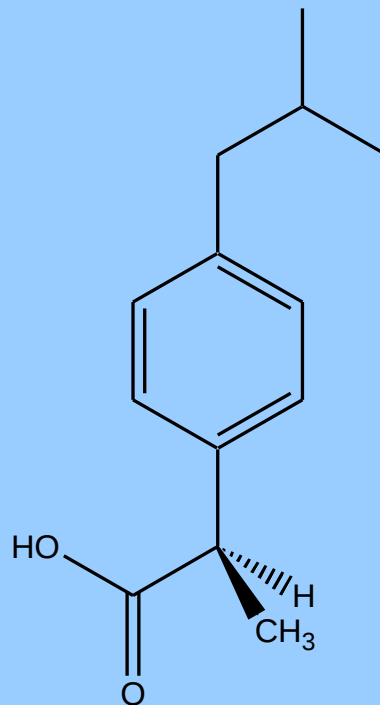
Discriminación Biológica



Ibuprofeno



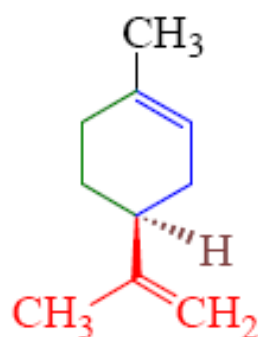
**Levo-Ibuprofeno, droga
calmante y anti-inflamatoria**



**Dextro-Ibuprofeno
sin actividad**

Quiralidad y Actividad Biológica

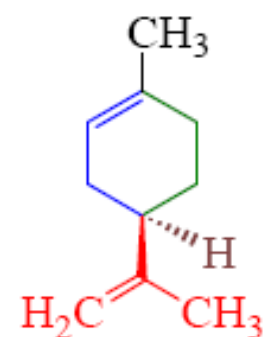
S



lemon odor

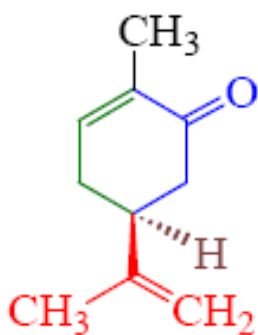
Limonene

R



orange odor

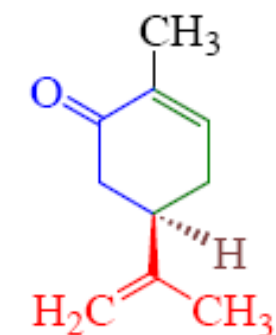
S



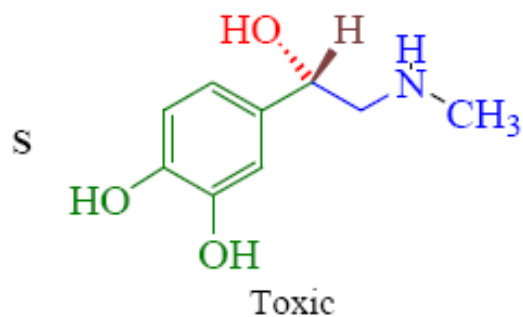
spearmint fragrance

Carvone

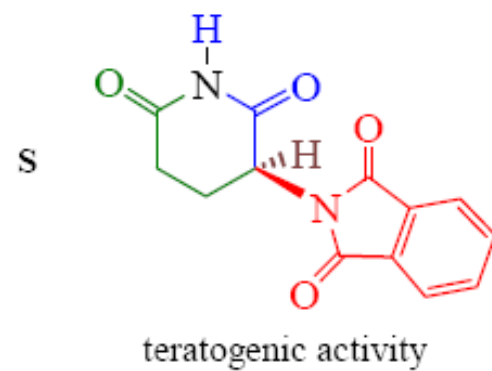
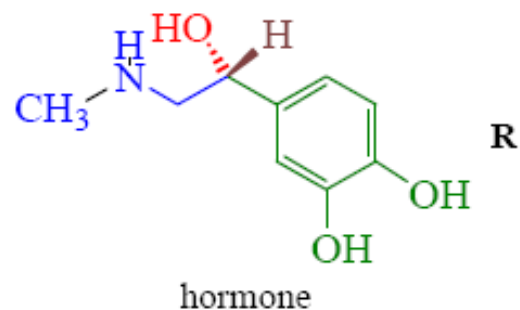
R



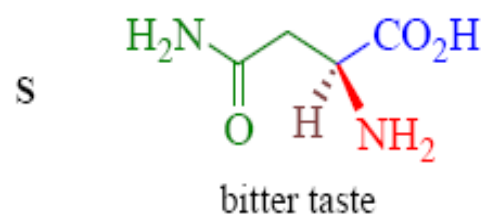
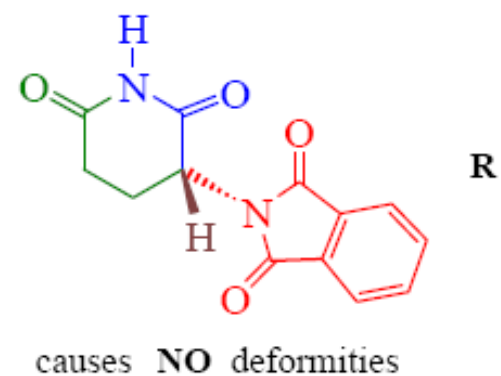
caraway seed odor



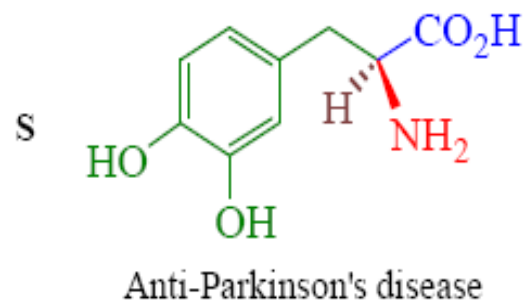
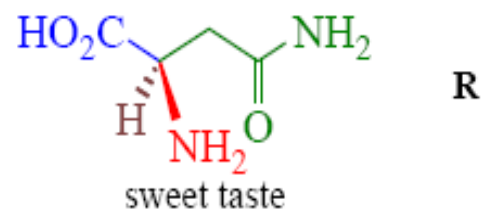
Epinephrine



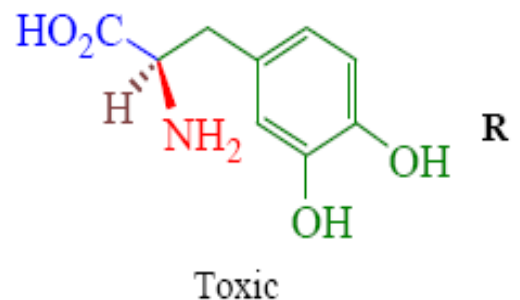
Thalidomide
sedative, hypnotic



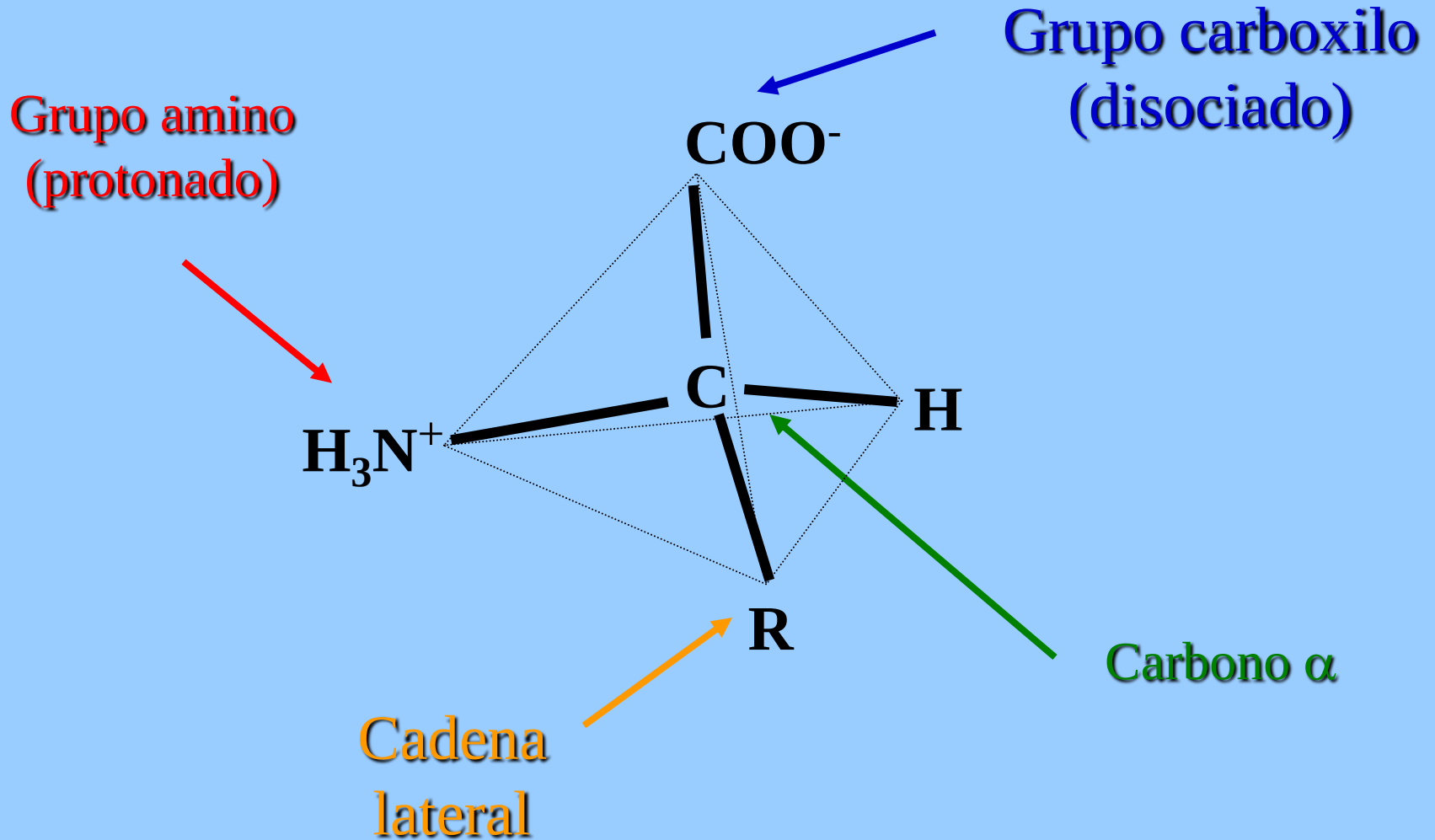
Asparagine

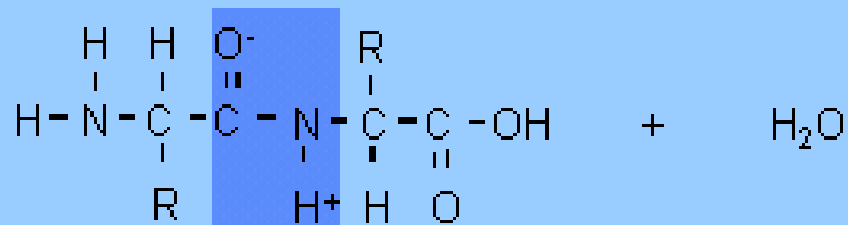
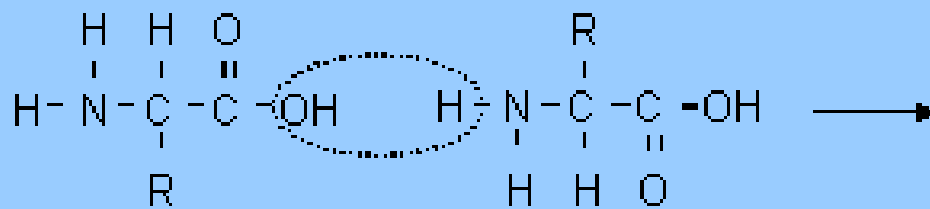


Dopa
(3,4-dihydroxyphenylalanine)



Aminoácidos





Enlace Peptídico

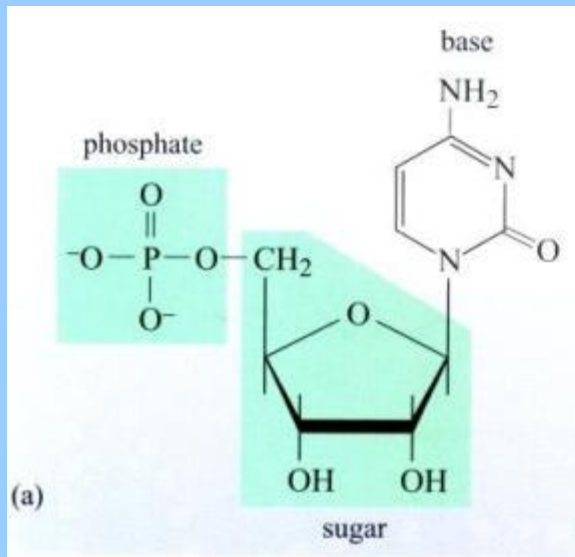
Polipéptidos



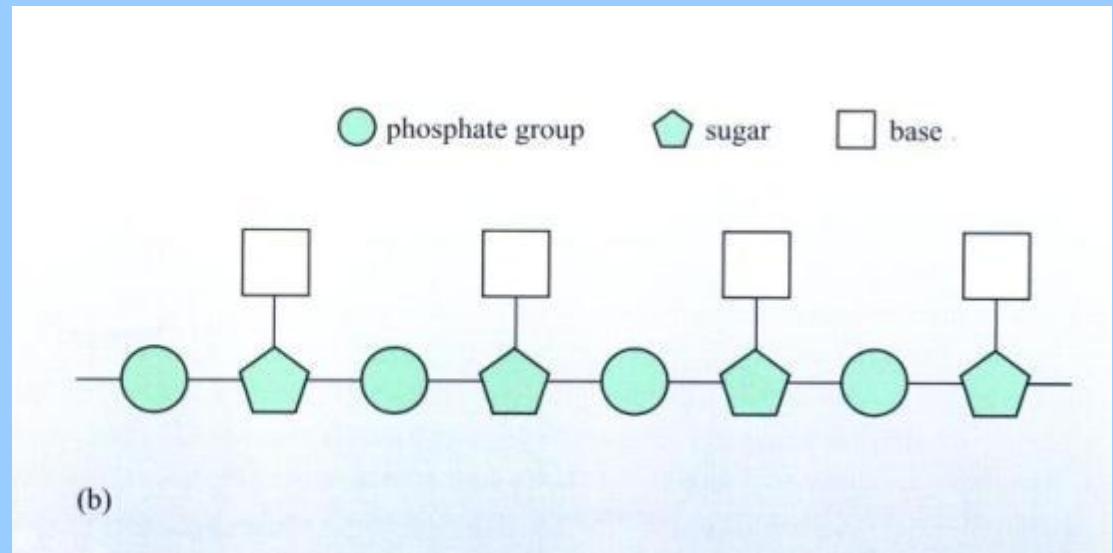
Proteínas

Nucleotido

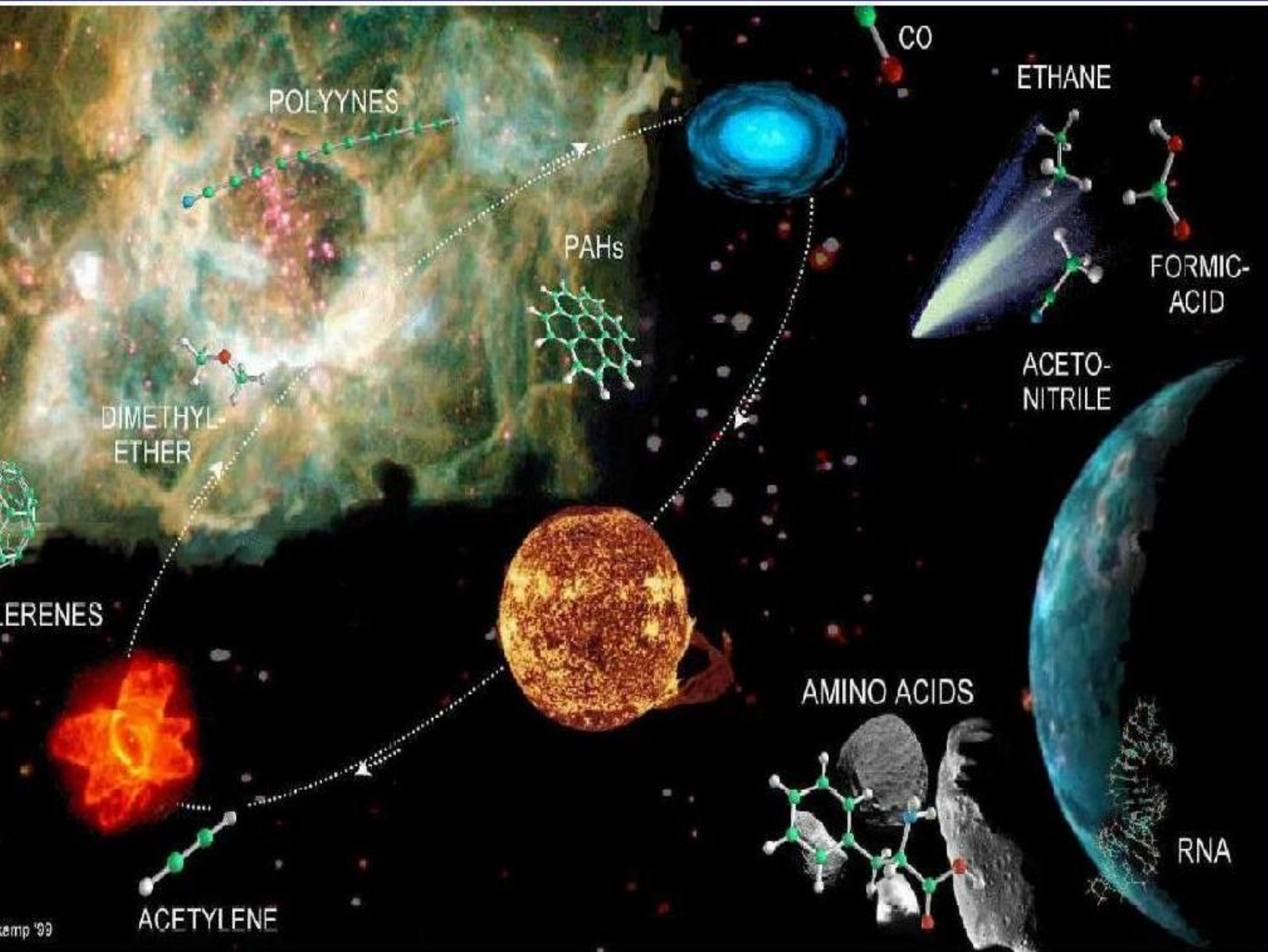
- Azúcar
- Grupo Fosfato
- Base Nitrogenada



Acido Nucleico

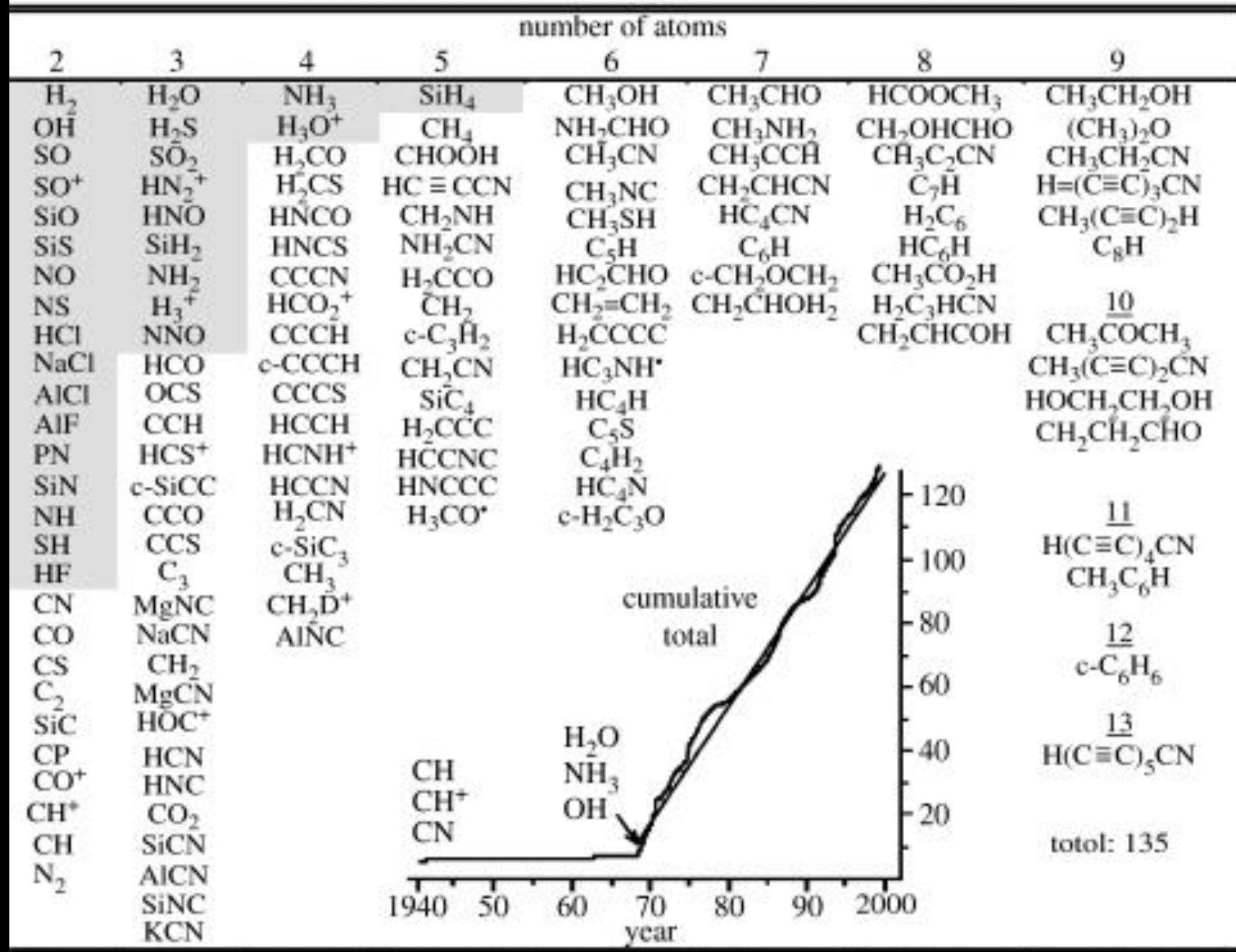


Formación de Moléculas en el ISM



Moléculas Observadas

known interstellar and circumstellar molecules (Jan 2006)



Moléculas Observadas

Table 1.3 The molecules detected in interstellar space and in circumstellar envelopes. Note: D is deuterium, a form of hydrogen.

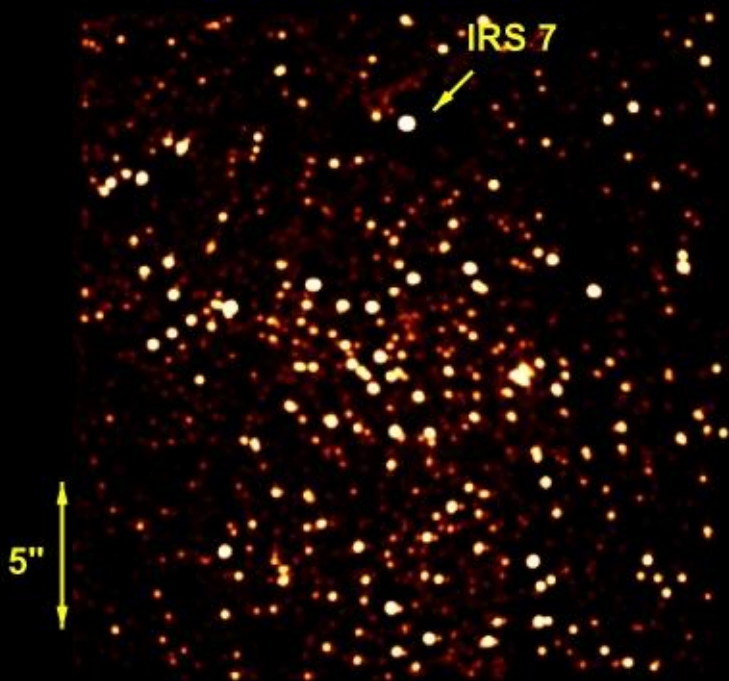
hydrogen species					
H ₂	HD		H ₃ ⁺	H ₂ D ⁺	
hydrogen and carbon compounds					
CH	CH ⁺		C ₂	CH ₂	C ₂ H
CH ₃	C ₂ H ₂		C ₃ H (lin)	C ₃ H (circ)	CH ₄
H ₂ CCC (lin)	C ₄ H		C ₅	C ₂ H ₄	C ₅ H
CH ₃ C ₂ H	C ₆ H		H ₂ C ₆	C ₇ H	CH ₃ C ₄ H
					C ₈ H
hydrogen, carbon and oxygen compounds					
OH	CO		CO ⁺	H ₂ O	HCO
HOC ⁺	C ₂ O		CO ₂	H ₃ O ⁺	HOCO ⁺
C ₃ O	CH ₂ CO		HCOOH	H ₂ COH ⁺	CH ₃ OH
C ₅ O	CH ₃ CHO		C ₂ H ₄ O (circ)	CH ₃ OCHO	CH ₂ OHCHO
CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH		(CH ₃) ₂ CO		CH ₃ COOH
hydrogen, carbon and nitrogen compounds					
NH	CN		NH ₂	HCN	HNC
NH ₃	HCNH ⁺		H ₂ CN	HCCN	C ₃ N
CH ₂ NH	HC ₂ CN		HC ₂ NC	NH ₂ CN	C ₃ NH
CH ₃ NC	HC ₃ NH ⁺		C ₅ N	CH ₃ NH ₂	CH ₂ CHCN
CH ₃ C ₃ N	CH ₃ CH ₂ CN		HC ₇ N	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N
					HC ₁₁ N
hydrogen, carbon (possibly), nitrogen and oxygen compounds					
NO	HNO		N ₂ O	HNCO	NH ₂ CHO
other species					
SH	CS		SO	SO ⁺	NS
SiC	SiN		SiO	SiS	HCl
AlCl	KCl		HF	AlF	CP
H ₂ S	C ₂ S		SO ₂	OCS	HCS ⁺
NaCN	MgCN		MgNC	H ₂ CS	HNCS
HSiC ₂	SiC ₃		SiH ₄	SiC ₄	CH ₃ SH
					SiC ₂ (circ)
					C ₃ S
					C ₅ S

Note: (circ) denotes circular molecules and (lin) denotes linear molecules.

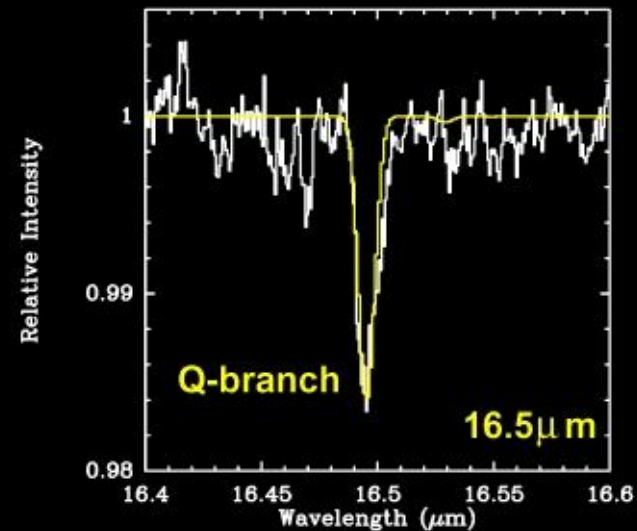
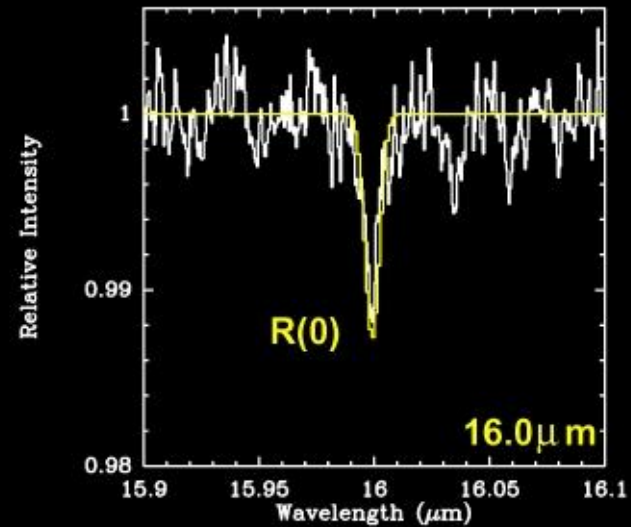
SWS Detection of Interstellar CH₃



Galactic Center 2 μm

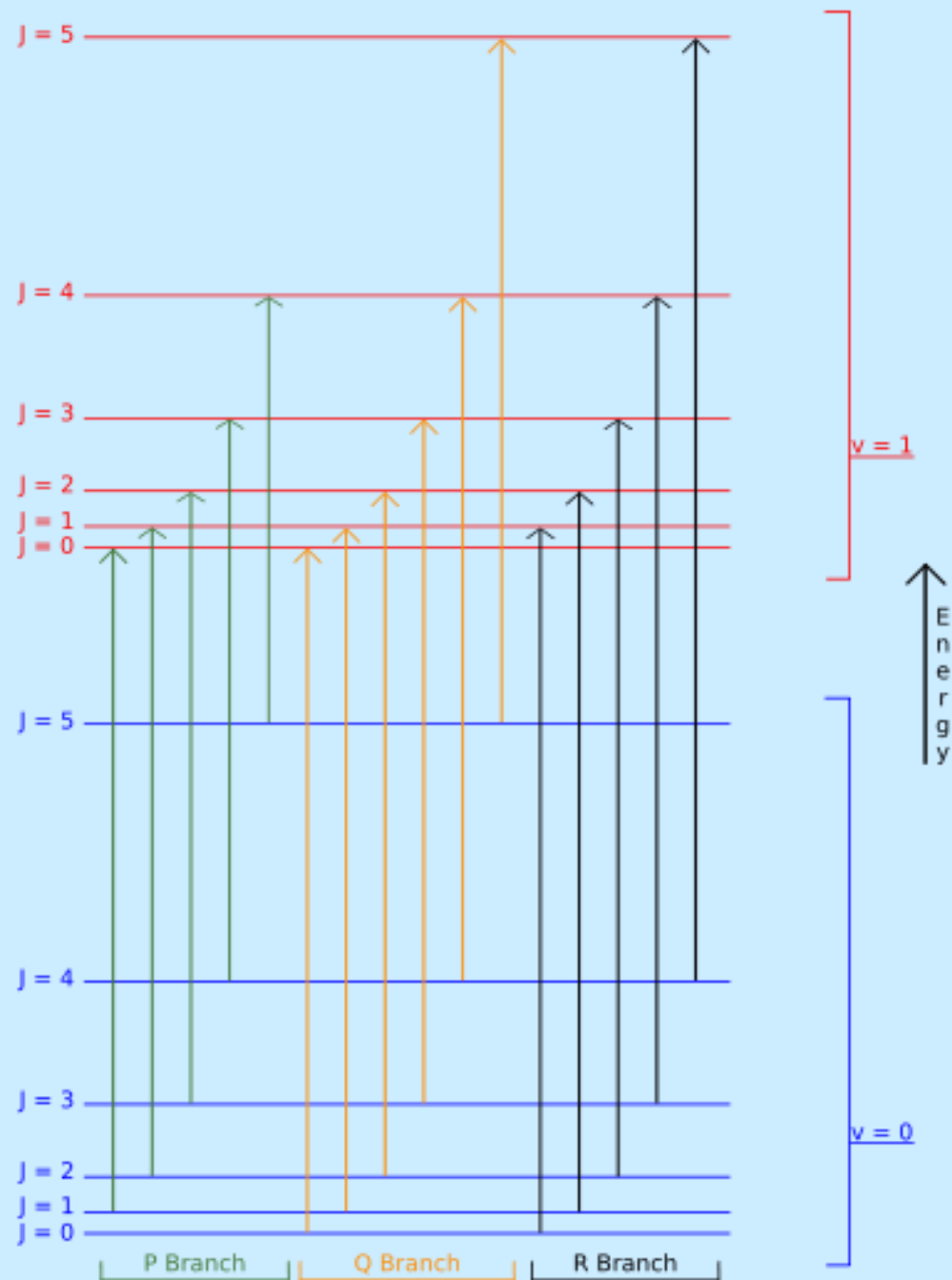
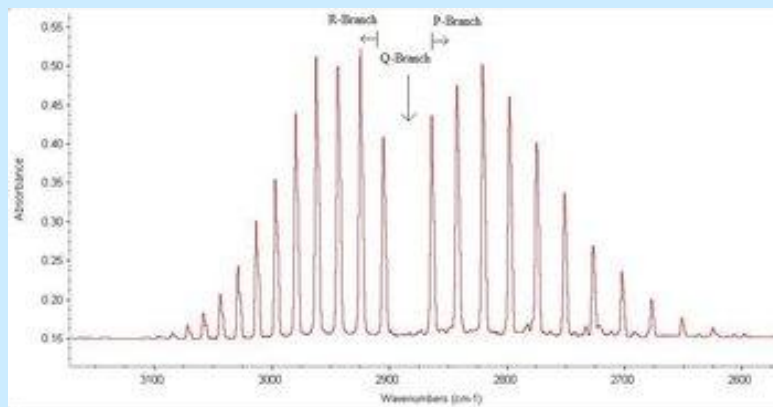


Feuchtgruber, Helmich, van Dishoeck & Wright 2000



Ratio $\rightarrow T_{\text{ex}} = 17 \text{ K}$

Espectro Rotación-Vibración



H_2 No se forma en fase gas por
asociación radiativa de dos átomos neutros

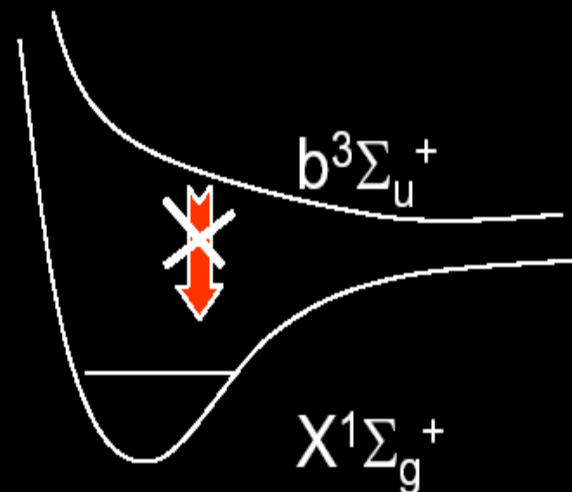
Se requiere un tercer cuerpo

Granos Interstelares
actúan como
Catalizadores

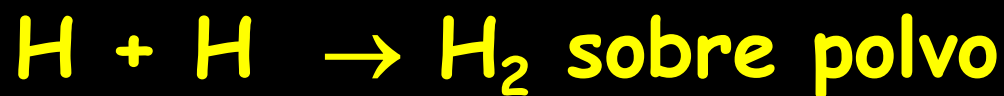
Formación de Hidrógeno Molecular

■ Rutas de formación fase-Gas

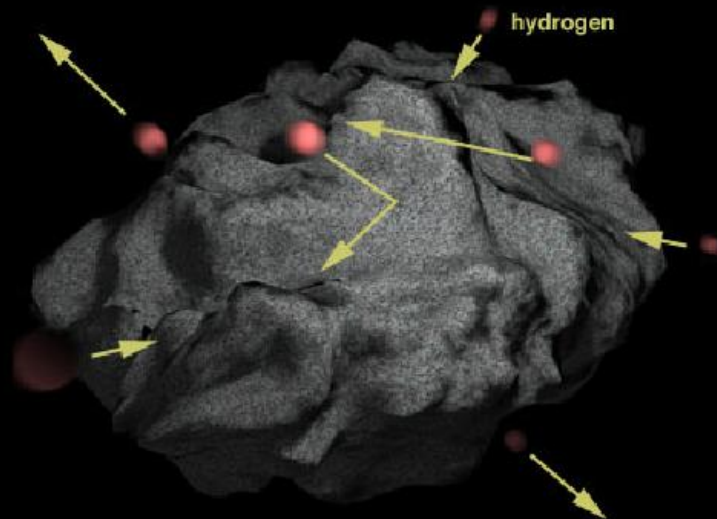
- $H + H \rightarrow H_2 + h\nu$
- $H + e \rightarrow H^- + h\nu$ $H^- + H \rightarrow H_2 + e$
 - $H^- + M^+ \rightarrow H + M$ $H^- + h\nu \rightarrow H + e$
- $H + H^+ \rightarrow H_2^+ + h\nu$ $H_2^+ + H \rightarrow H_2 + H^+$



Mecanismo más eficiente

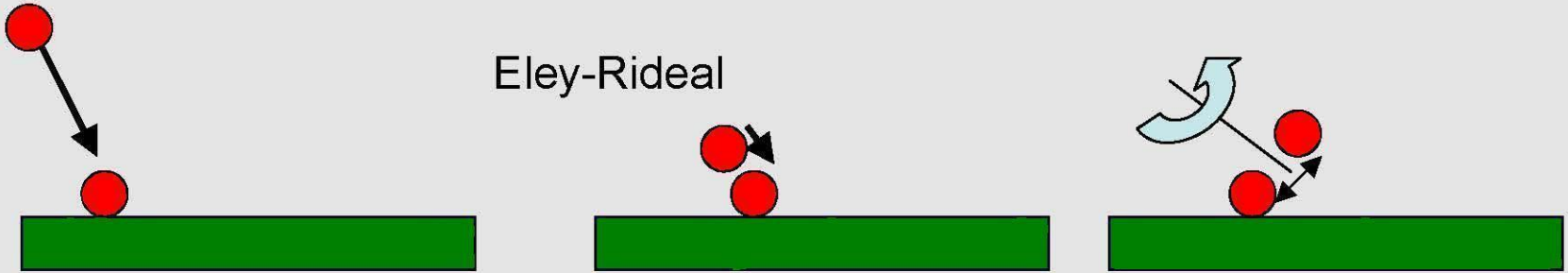


- Silicatos (olivina)
- Carbón
- Hielo

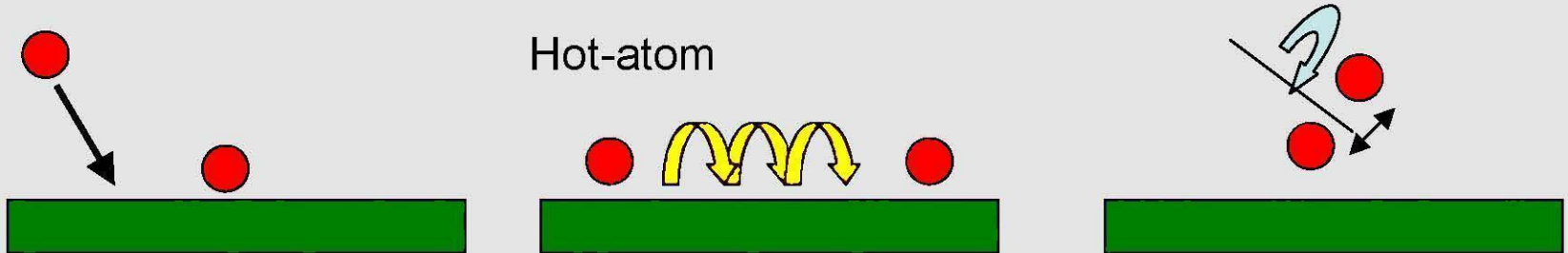


Mechanisms of reaction

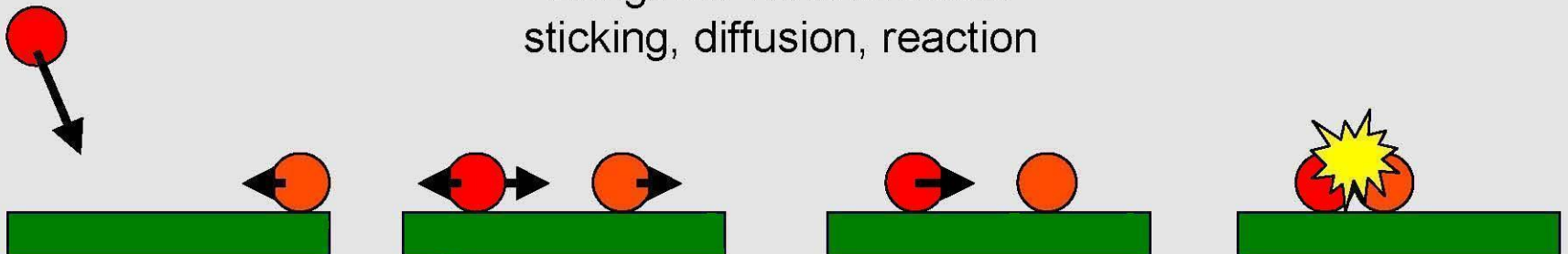
Eley-Rideal

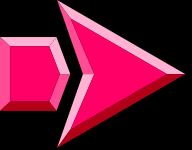


Hot-atom



Langmuir-Hinshelwood:
sticking, diffusion, reaction

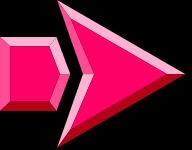




Mecanismos de Adsorción

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood:

1. Adsorción desde la fase gaseosa
2. Disociación de moléculas en la superficie
3. Reacción entre moléculas adsorbidas
4. Desorción hacia la fase gaseosa

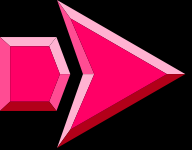


Mecanismos de Adsorción

Mecanismo de Eley-Rideal:

1. Adsorción desde la fase gaseosa
2. Disociación de moléculas en la superficie
3. Reacción entre moléculas adsorbidas
4. Reacción entre moléculas en la fase gaseosa y moléculas adsorbidas
5. Desorción hacia la fase gaseosa

(Esta última etapa no ocurre en un mecanismo Langmuir-Hinshelwood)



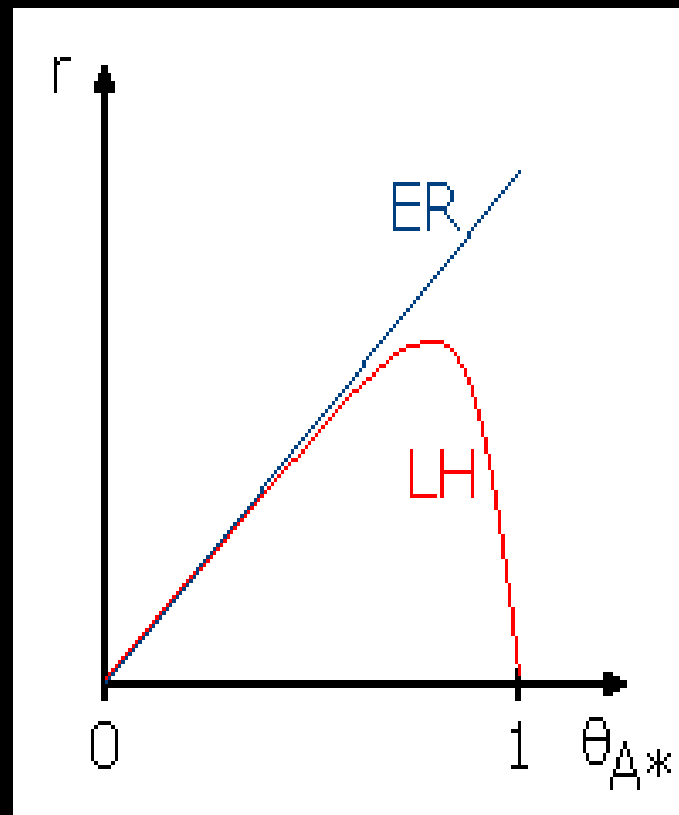
¿Eley-Rideal o Langmuir-Hinshelwood?

Eley-Rideal mechanism:

La velocidad aumenta con el aumento de la superficie cubierta hasta que la superficie está completamente cubierta de átomos.

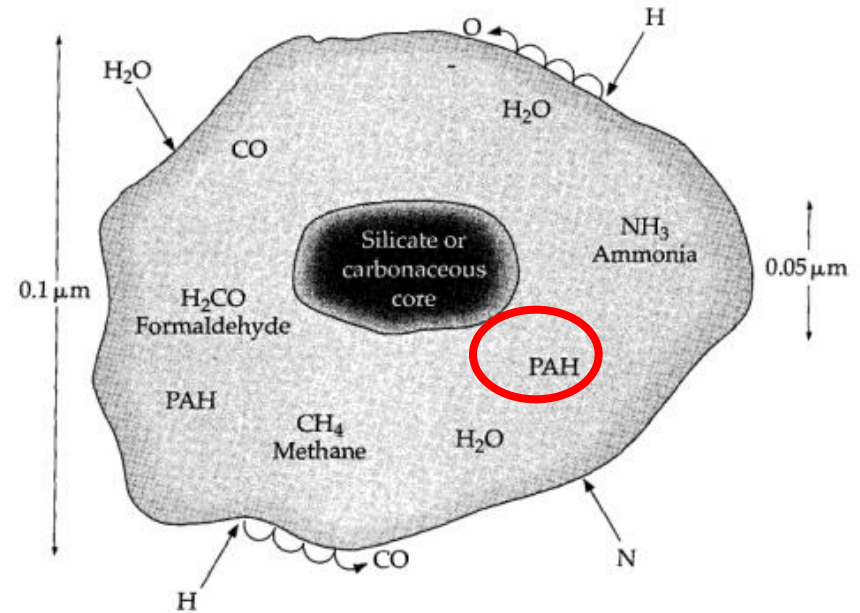
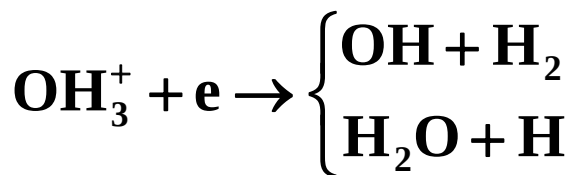
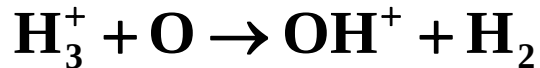
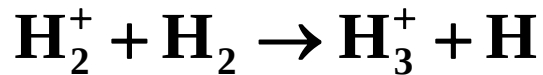
Langmuir-Hinshelwood:

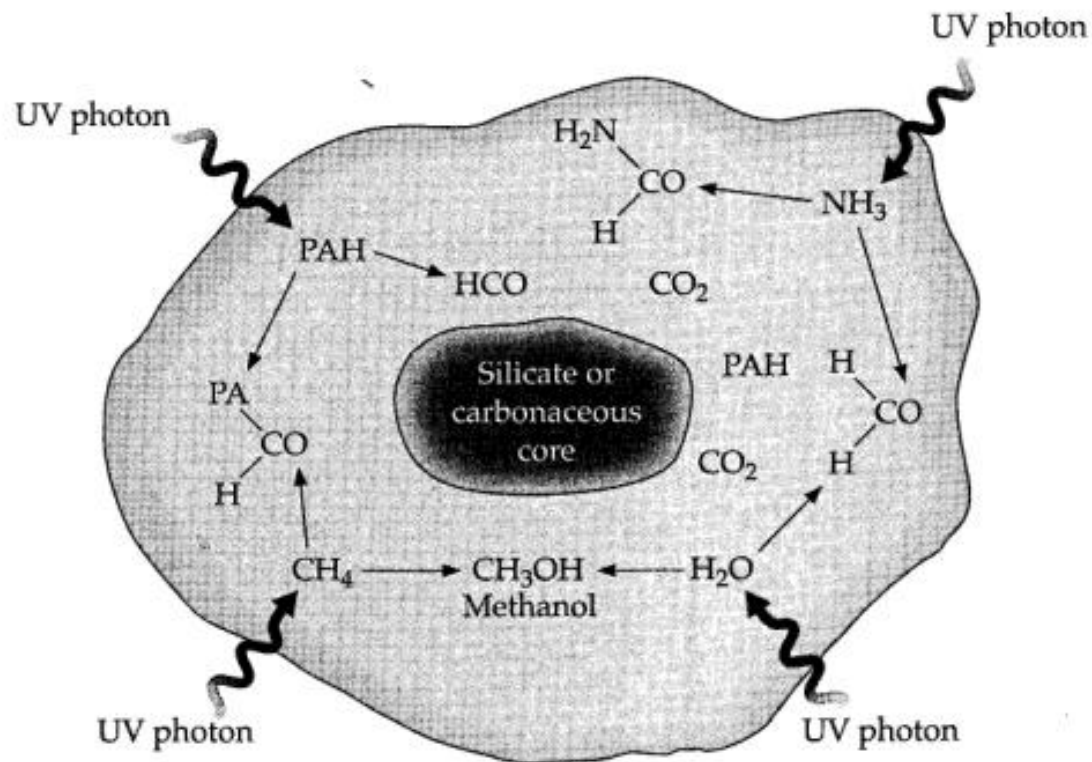
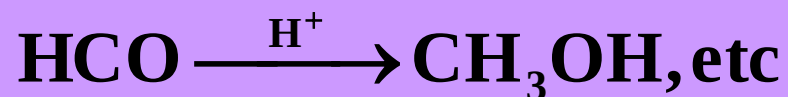
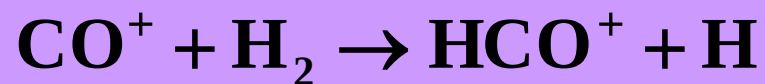
La velocidad llega a un máximo y termina en cero cuando la superficie está completamente cubierta de átomos.

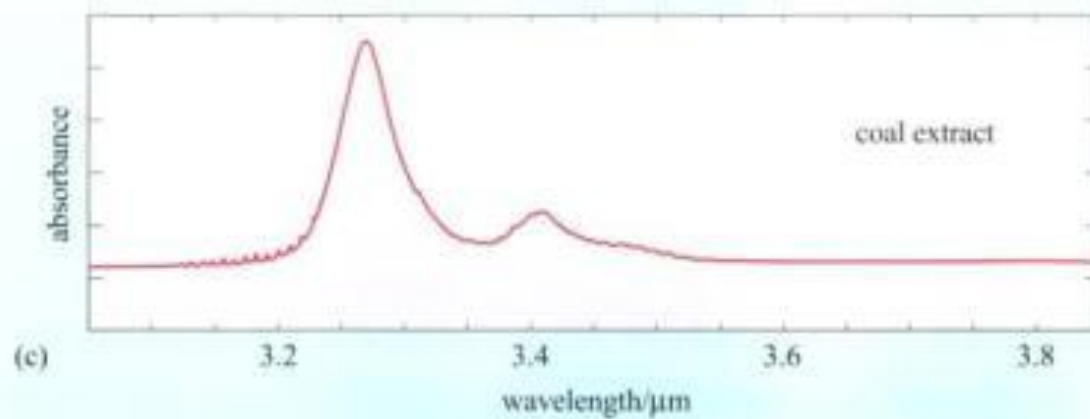
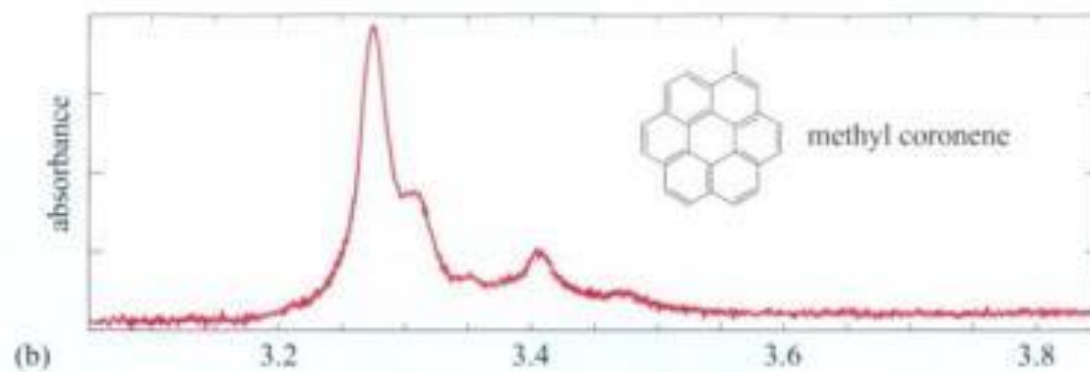
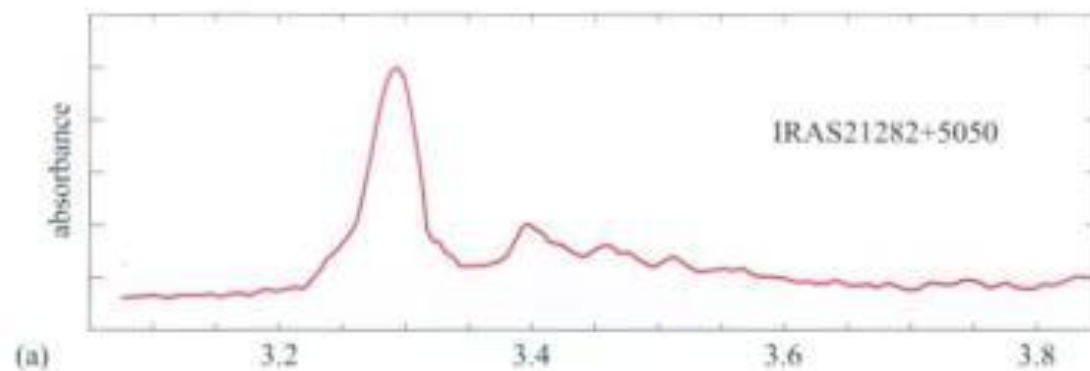


Formación de Moléculas Simples

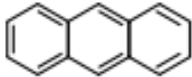
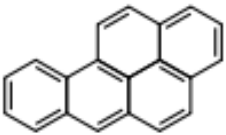
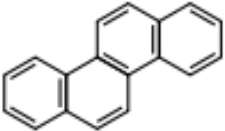
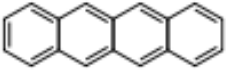
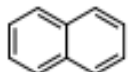
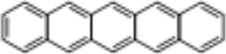
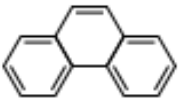
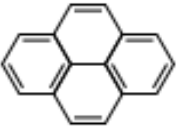
- La química Interstelar comienza con la formación de granos de polvo







PAHs

<u>Antraceneo</u>		<u>Benzopireno</u>	
<u>Criseno</u>		<u>Coroneneo</u>	
<u>Coranuleno</u>		<u>Naftaceno</u>	
<u>Naftaleneo</u>		<u>Pentaceneo</u>	
<u>Fenantreno</u>		<u>Pireno</u>	

N°/Vol

• PAHs

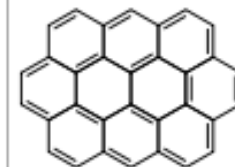
• Fulerenos

• Granos de polvo

Trifenileno



Ovaleno



Variedad de Moléculas Orgánicas complejas encontradas en el ISM

alcohols

vinylalcohol Turner et al., ApJ 561 (2001)

ethanol Miller et al., A&A 205 (1988)

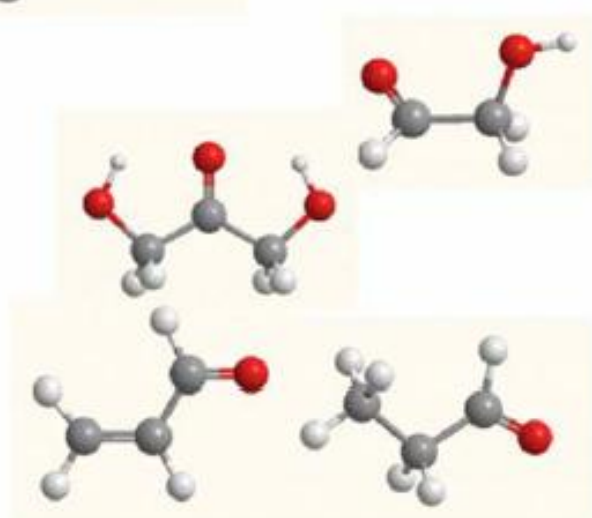


sugars & aldehydes

glycolaldehyde
Hollis et al., ApJ. 540 (2000)

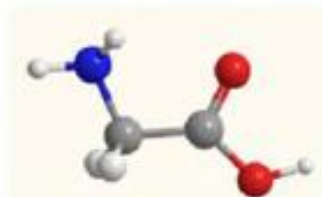
1,3-dihydroxyacetone
Widicus et al., ApJ 624 (2005)

propenal & propanal
Hollis et al., ApJ 610 (2004)



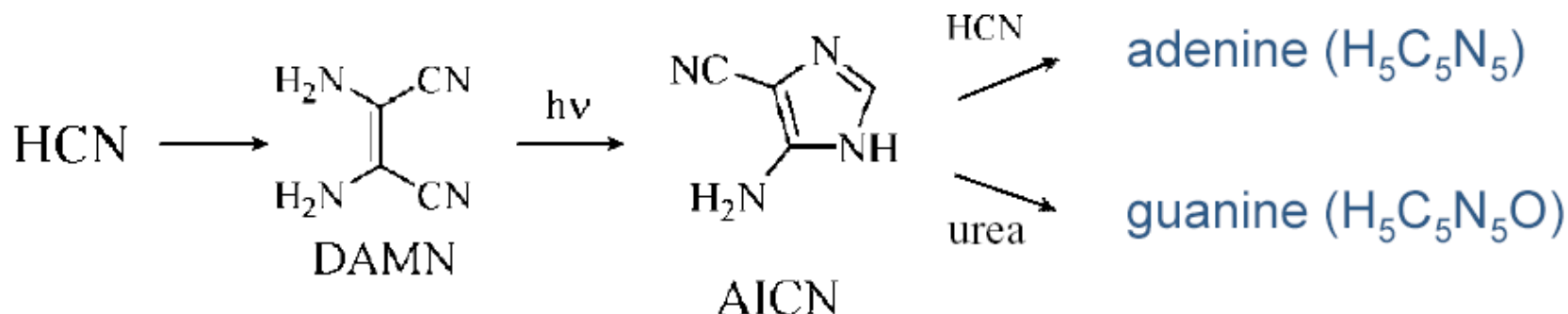
amino acid

glycine (?)
Kuan et al., ApJ 593 (2003)
Snyder et al., ApJ 619 (2005)

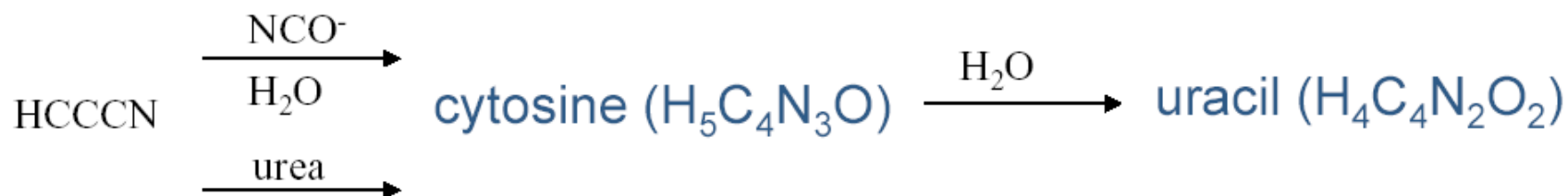


Polimerización de HCN forma Bases Purínicas

(e.g. Ferris et al., Tetrahedron 40, 1093-1120 (1984))



(e.g. Saladino et al., Top. Cur. Chem. 259, 29-68 (2005))

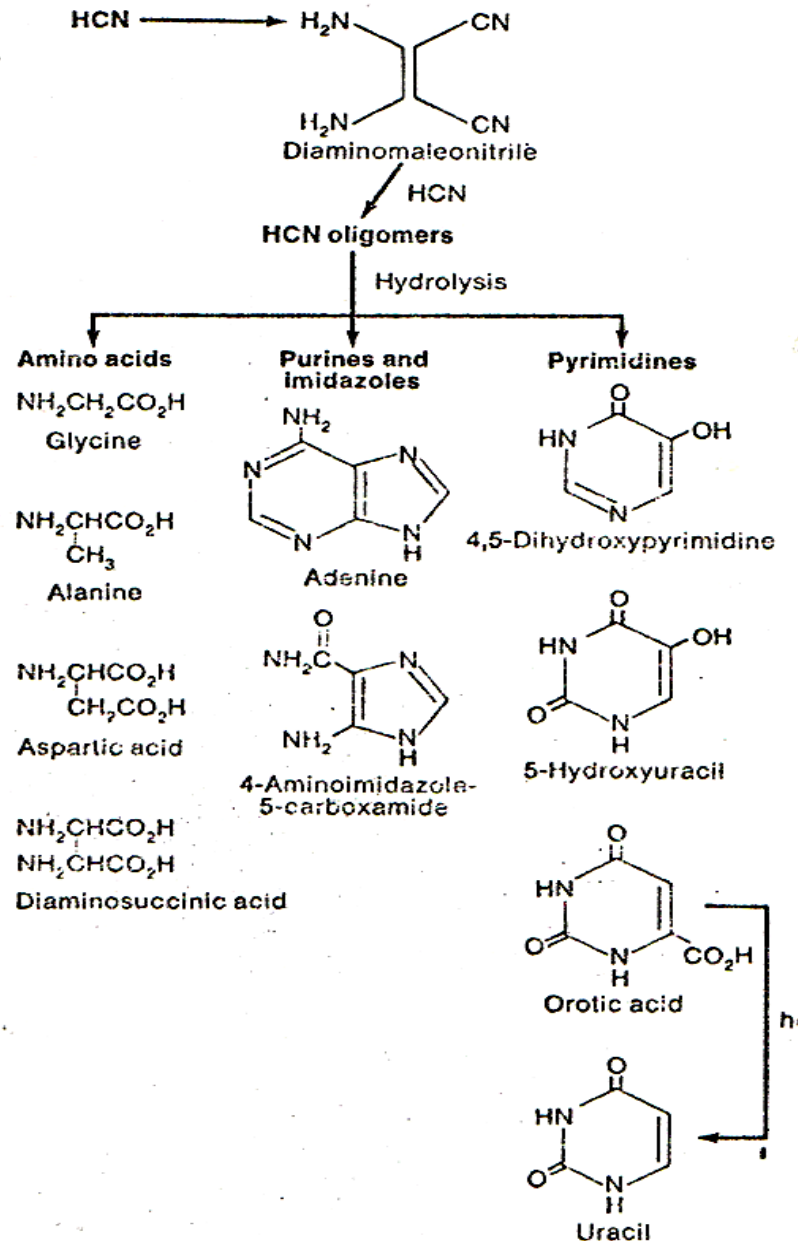


Sitios Potenciales para formación de moléculas orgánicas como resultado de procesos químicos prebióticos

Localización	Temperatura, K	Concentrac. Partíc.cm ⁻³	Fuente de energía
1. Nubes Interestelares	Frío 10	10 ³	Rayos Cósmicos
	Centro Caliente 50	10 ⁵	Rayos Cósmicos
2. Nebulosas Protosolares	Parte Externa 60	10 ⁹	Viento Solar
	Parte Interna 600	10 ¹²	Viento Solar
3. Cometas	Superficie 20 or 100	10 ¹⁹	UV estelar y rayos cósmicos
	Centro 20 or 500	10 ¹⁹	²⁶ Al
4. Cometas capturados por planetas	Superficie 2-200	10 ¹⁹	UV Solar
5. Tierra Primordial	Hidrosfera 330	10 ¹⁹	UV Solar
	Baja atmósfera 330	10 ¹⁶	Relámpagos

a (T° y P°) hay 2.6 10¹⁸ (part/cm³)

HCN oligomers hydrolyze to amino acids, purines, and pyrimidines

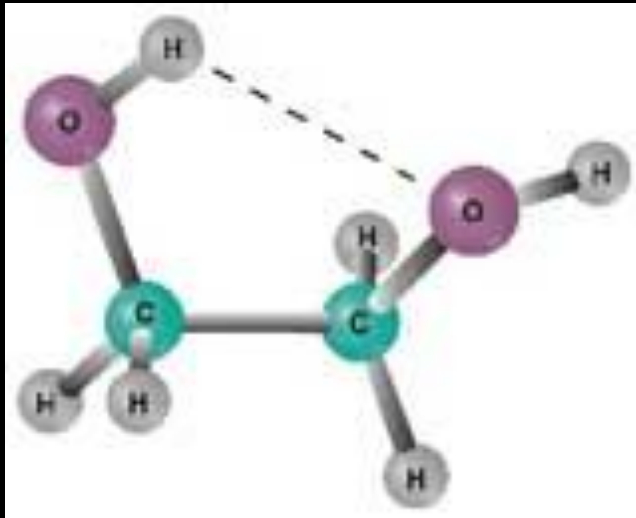


Cianuro de hidrógeno (HCN) como fuente de Síntesis Prebiótica

Polímeros de HCN pueden estar presentes en diferentes cuerpos del sistema solar externo (cometas, Titán)

- Polímeros de HCN depositados por cometas podrían haber establecido la vida basada en proteínas y ácidos nucleicos en la Tierra
- Es un precursor químico para purinas y pirimidinas, fuentes para síntesis prebiótica

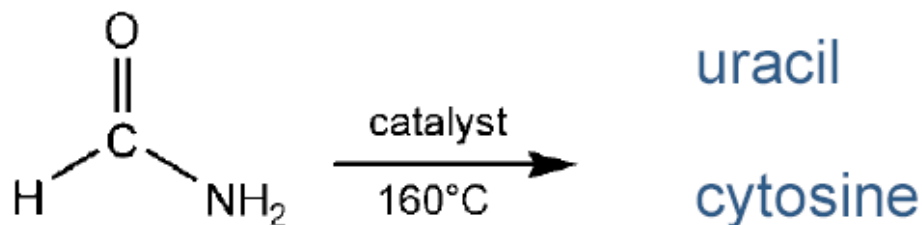
Azúcares en el espacio



- Etilen-glicol fue descubierto recientemente en una nube interestelar masiva de polvo y gas cerca del centro de la Vía Láctea (detección: NSF- Radio Telescopio de 12 Metros).
- Etilen-glicol (molécula de 10-átomos compuesta de C, H, O) es una de las cinco moléculas más grandes descubiertas en el espacio.
- Es también una forma reducida químicamente del glicol-aldehído (8-átomos) el miembro más simple de la familia de lo azúcares.
- Se puede producir a partir de glicol-aldehído por adición de dos átomos de hidrógeno. Ambas moléculas han sido detectadas en el espacio.

Procesos catalíticos de formamida en polvo interestelar forma preferentemente pirimidinas

Saladino et al., ChemBioChem 6, 1368-1374 (2005)



- adenine, guanine and uracil were found in the Murchison and Orgueil meteorites

Stoks et al., *Geoch. et Cosmoch. Acta* 45, 563-569 (1981);
Stoks et al. *Nature* 282, 709-710 (1979)

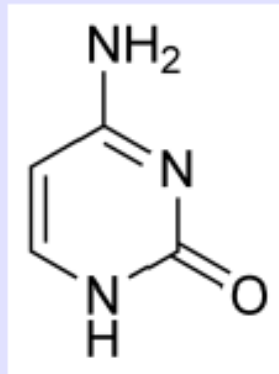


large fragment of Orgueil meteorite

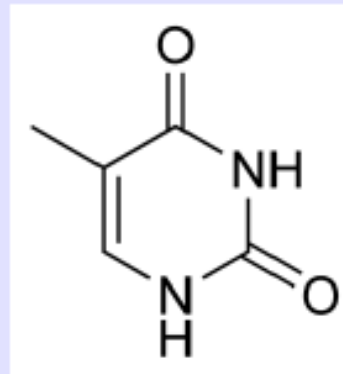
Bases Nucleicas

pyrimidines:

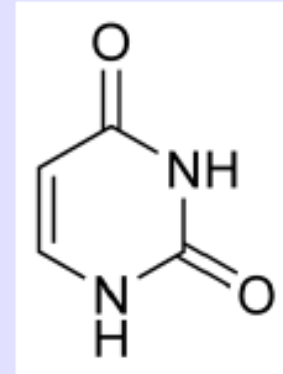
cytosine



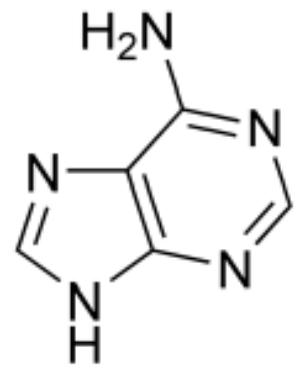
thymine



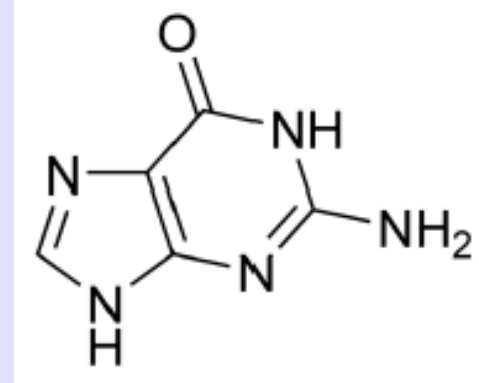
uracil



purines:

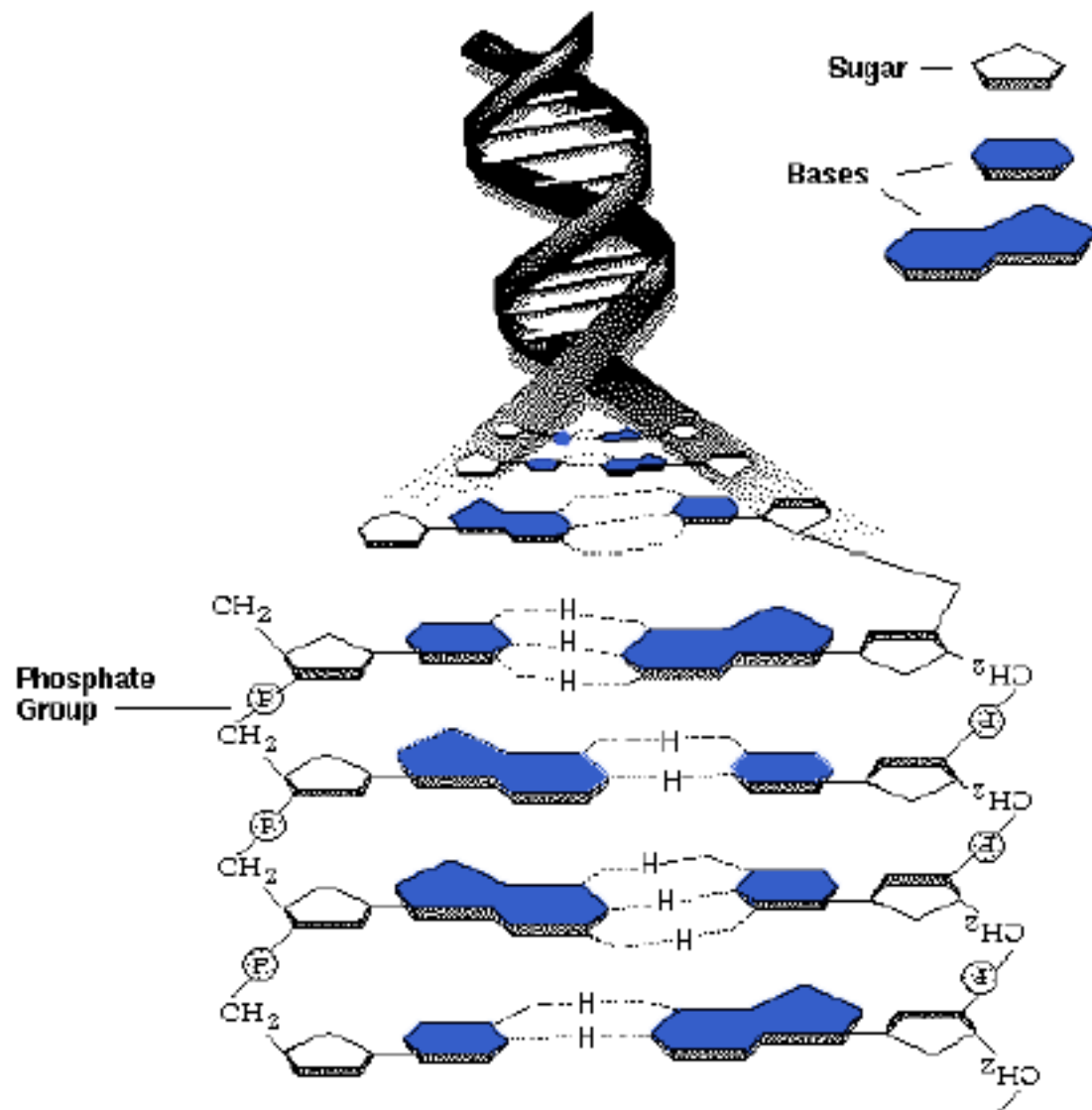


adenine



guanine

Nucleobases - building blocks de ADN



PAHs y moléculas prebióticas

