



Comisión Nacional de Investigación
Científica y Tecnológica - CONICYT



COMISIÓN NACIONAL DE INVESTIGACION CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

VERSION OFICIAL

FECHA: 14/03/2011

N° PROYECTO : 1085124 **DURACIÓN :** 3 años **AÑO ETAPA :** 2010
TÍTULO PROYECTO : VIBRATIONAL SPECTROSCOPY STUDY ON THE ROLE OF MINERALS IN PREBIOTIC SYNTHESIS.

DISCIPLINA PRINCIPAL : FISICO-QUIMICA

GRUPO DE ESTUDIO : QUIMICA

INVESTIGADOR(A) RESPONSABLE : PATRICIO ALEJANDRO LEYTON BONGIORNO

DIRECCIÓN :

COMUNA :

CIUDAD : Valparaíso

REGIÓN : V REGION

FONDO NACIONAL DE DESARROLLO CIENTIFICO Y TECNOLOGICO (FONDECYT)

Moneda 1375, Santiago de Chile - casilla 297-V, Santiago 21

Telefono: 2435 4350 FAX 2365 4435

Email: informes.fondecyt@conicyt.cl

INFORME FINAL

PROYECTO FONDECYT REGULAR

OBJETIVOS

Cumplimiento de los Objetivos planteados en la etapa final, o pendientes de cumplir. Recuerde que en esta sección debe referirse a objetivos desarrollados, NO listar actividades desarrolladas.

N°	OBJETIVOS	CUMPLIMIENTO	FUNDAMENTO
1	Apoyar la interpretación de los datos experimentales con cálculos semiempíricos, DFT y de coordenadas normales para los sistemas aislados e interactuantes.	TOTAL	
2	Proponer un modelo de interacción adsorbato-sustrato.	TOTAL	

Otro(s) aspecto(s) que Ud. considere importante(s) en la evaluación del cumplimiento de objetivos planteados en la propuesta original o en las modificaciones autorizadas por los Consejos.

--

RESULTADOS OBTENIDOS:

Para cada uno de los objetivos específicos, describa o resuma los resultados. Relacione las publicaciones y /o manuscritos enviados a publicación con los objetivos específicos. En la sección Anexos incluya información adicional que considere pertinente para efectos de la evaluación.

La extensión máxima de esta sección es de 5 páginas (letra tamaño 10, Arial o Verdana).

Tal como se informó en su momento, en las dos primeras etapas del proyecto se cumplieron los objetivos específicos planteados. Durante la etapa 2010 del proyecto se concentraron esfuerzos en la parte experimental para depurar los procedimientos previos a la caracterización de los productos obtenidos en las síntesis térmicas no obstante, se ha mantenido un protocolo de trabajo similar al utilizado anteriormente para la síntesis el polímero Gly-Glu en ausencia y presencia de Al_2O_3 . Esta forma de trabajo ha permitido publicar recientemente el artículo titulado *"Influence of Aluminum Oxide on the Prebiotic Thermal Synthesis of Gly-Glu-(Gly-Glu)_n Polymer"* (1). Las conclusiones extraídas de este trabajo han permitido postular que el mecanismo por el cual se forma una secuencia preferencial Gly-Glu podría ser atribuido a la formación de un anillo dicetopiperazina entre la glicina y el ácido glutámico, indicando que la formación del enlace peptídico procede mediante el ataque nucleofílico de un grupo amino de los aminoácidos sobre la dicetopiperazina acompañada por la apertura del anillo. Por esta razón, no fueron observadas bandas asociadas al anillo dicetopiperazina que usualmente aparecen en 914 y 809 cm^{-1} en el espectro de los productos obtenidos. Por otra parte, los espectros calculados apoyan la secuencia experimental propuesta para el polímero Gly-Glu-(Gly-Glu)_n. La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de la fase sólida obtenida en la síntesis térmica muestra que el óxido de aluminio participa como sitio de nucleación y crecimiento del polímero lo que explica un incremento del 25% en el rendimiento gravimétrico en presencia del óxido. En este sentido, las medidas de electroforesis en gel de poliacrilamida muestran la presencia de oligopéptidos en presencia de óxido de aluminio, lo que permite postular que un gran número de cadenas poliméricas de menor longitud fueron formadas en presencia de Al_2O_3 comparada con la síntesis conducida en ausencia del óxido. En este sentido, es posible argumentar como un modelo de interacción que los sitios activos de Lewis, producidos en la alúmina por el tratamiento térmico durante la síntesis, podrían ser usados por cualquier fragmento negativo de la glicina o del ácido glutámico, controlando de esta manera, el largo de la cadena polipeptídica, abarcando uno de los objetivos involucrados en esta etapa del proyecto.

Sobre la base de la experiencia adquirida, se lograron sintetizar polipéptidos, esta vez a partir de los aminoácidos glicina (Gly) y glutamina (Gln) tanto en ausencia como en presencia de rutilo y anatasa (Figura 1-2). Los espectros de todos los productos obtenidos son muy similares y muestran claramente la aparición de una banda en 1646 cm^{-1} en el espectro infrarrojo (Figura 1c) y en 1657 cm^{-1} en el espectro Raman (Figura 2c), la cual fue asignada a la vibración amida I y se debe principalmente al estiramiento C=O con contribuciones menores de vibraciones de estiramiento CN, deformación CCN y a una flexión en el plano NH. La banda en 1561 cm^{-1} en el espectro infrarrojo corresponde al modo amida II ($\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$). En este sentido, las bandas situadas a 1284 cm^{-1} en el espectro infrarrojo y 1269 cm^{-1} en el espectro Raman corresponden al modo amida III, que es la combinación en fase de una flexión NH y de un estiramiento CN con pequeñas contribuciones de los modos de δCO y νCC . Estas tres bandas aparecen con frecuencias características asignadas generalmente a un polipéptido con hélice α (2). Sin embargo, en el espectro Raman no se observa una banda de intensidad fuerte asociada al modo de esqueleto centrada en la región de 900 a 960 cm^{-1} , esperada para este tipo de plegamiento, lo cual sugiere que el polipéptido obtenido tiene una estructura de espiral al azar (3).

Adicionalmente, las absorciones ubicadas a 3284 cm^{-1} y 3090 cm^{-1} fueron asignadas a los modos $\nu_a(\text{N-H})$ y $\nu_s(\text{N-H})$, respectivamente. Asimismo, el espectro infrarrojo del polímero obtenido en presencia de anatasa (Figura 1e) muestra algunas bandas que se intensifican comparado con los espectros del polímero obtenido en ausencia de óxidos de titanio y en presencia de rutilo (Figuras 1c and 1d). Estas señales se atribuyen a otra conformación predominante que coexiste con el polímero con estructura de espiral al azar.

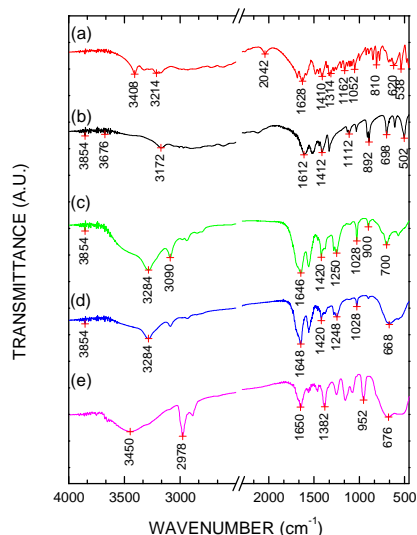


Figura 1. Espectros Infrarrojo experimentales en pastilla de KBr obtenidos para (a) Glutamina (Gln), (b) Glicina (Gly), (c) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en ausencia de óxidos de titanio (d) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en presencia de rutilo, (e) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en presencia de anatasa.

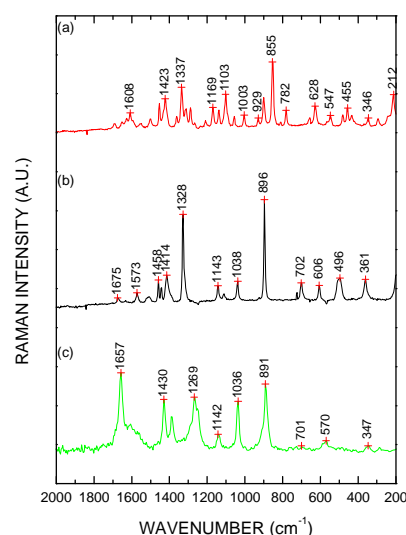


Figura 2. Espectros Raman experimentalmente obtenidos para (a) Glutamina (Gln), (b) Glicina (Gly), (c) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en ausencia de óxidos de titanio.

La interpretación de los espectros vibracionales experimentales fue respaldada mediante cálculos en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). La optimización de la geometría y el cálculo de los modos normales de vibración de los dipéptidos modelos (Gly-Gln y Gln-Gly) fue determinado utilizando el funcional de intercambio de gradiente corregido de tres parámetros de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP) junto la base 6-311G**. Con estas condiciones no se obtuvieron frecuencias imaginarias y se encontró un mínimo local sobre la superficie de energía potencial. Los espectros calculados muestran concordancia con los resultados experimentales permitiendo complementar la asignación y distinguir algunos componentes solapados en bandas anchas (Figura 3).

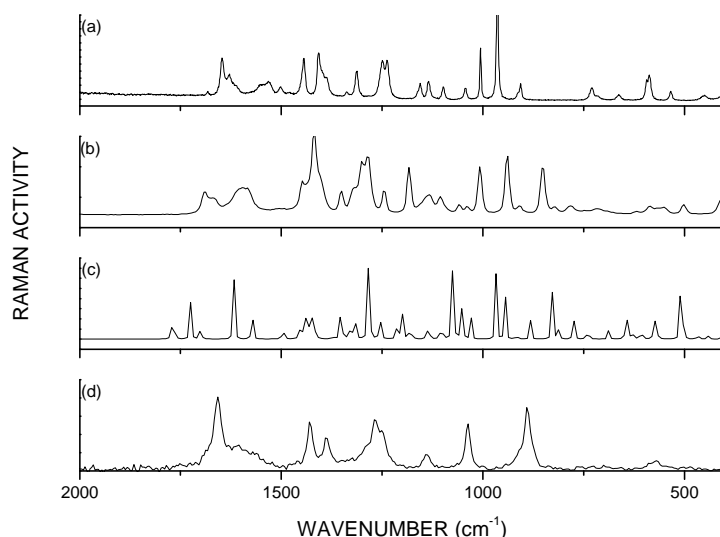


Figura 3. Espectros Raman obtenidos para los dipéptidos (a) L-Glicil-glicina p.a.; (b) Glicil-L-glutamina p.a.; (c) Glicil-L-glutamina calculado usando B3LYP/6-311G** y (d) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en ausencia de los óxidos de titanio.

El trabajo en esta parte del proyecto se ha extendido gracias a la cooperación entablada con la Dra. Silvia Brandán, perteneciente a la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán, Argentina. Esta colaboración ha abordado tópicos como la asignación completa de las forma neutra y zwitteriónica del dipéptido Gln-Gly utilizando DFT combinado con la metodología de escalado de campo de

fuerza mecánico cuántico (SQMFF) lo que ha permitido generar un manuscrito el cual se encuentra en redacción (4).

Por otra parte, el análisis de los resultados de dicroísmo circular (CD) indican que la fracción soluble en agua del polímero obtenido en presencia de TiO_2 no presenta actividad óptica y muestra un espectro muy similar a la solución amortiguadora empleada como referencia, mientras que los espectros CD del polímero obtenido en presencia y en ausencia de TiO_2 suspendidos en buffer fosfato muestran una señal negativa en la región de 200 a 230 nm, lo cual indica la presencia de cierto grado de estructura secundaria. Las proteínas normalmente tienen señal negativa de CD con mínimos en 222 (estructuras α -helicoidales) y 215 nm (estructuras β -plegadas) sin embargo, es probable que los espectros correspondan a polipéptidos en estado “desordenado”, es decir que no presentan conformación alguna o bien corresponden a polipéptidos con distinto número de subunidades confirmando las características de espiral al azar observadas mediante espectroscopía IR y Raman.

En la Figura 4, se muestran los resultados obtenidos mediante electroforesis en gel de poliacrilamida (SDS-PAGE). Las muestras presentan una dispersión de la población de péptidos entre 23,5 y 6,5 kDa con un promedio de 15 kDa, observándose también otra señal por debajo de 2,51 kDa. Una probable explicación de estos resultados se debe a que la presencia de óxidos de titanio provoca una disminución del peso molecular del polipéptido y una polidispersión más estrecha como resultado de la presencia de gran cantidad de sitios de nucleación. Este hecho se ha visto corroborado por medidas cromatográficas (GPC) realizadas a las muestras (Tabla 1) fruto de la colaboración surgida con el grupo de la Dra. Claudia Crestini perteneciente a Marine Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università Tor Vergata, Roma, Italia y el Dr. Raffaele Saladino del Dipartimento A.B.A.C., Università della Tuscia, Viterbo, Italia.

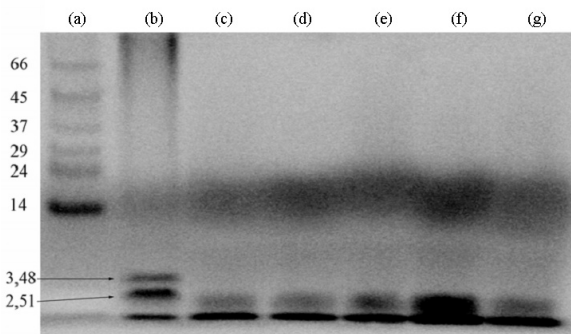


Figura 4. Resultados SDS-PAGE para (a) y (b) Marcadores de Peso Molecular; (c) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en ausencia de óxidos de titanio y luz ambiente; (d) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en presencia de anatasa y luz ambiente; (e) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en presencia de anatasa y ausencia de luz ambiente; (f) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en presencia de rutilo y luz ambiente; (g) Polímero obtenido mediante síntesis térmica en presencia de rutilo y ausencia de luz ambiente.

Muestra	M_n	M_w	M_w/M_n
Polímero	4160.89	207330.7	49.82
Polímero / Anatasa / Luz ambiente	888.46	9423.18	10.60
Polímero / Anatasa	707.58	10236.75	14.46
Polímero / Rutilo / Luz ambiente	978.03	12548.20	12.83
Polímero / Rutilo	585.48	6220.34	10.62

La Figura 5 presenta las imágenes SEM de la muestra de polímero obtenido en presencia de rutilo y anatasa. La microfotografía obtenida con un aumento de 2000x, muestra pequeñas partículas de rutilo (a) entre partículas globulares del polipéptido de tamaño 5-10 μm . Una característica notoria de la muestra es que después del tratamiento térmico todas las partículas del polímero Gly-Gln obtenido sobre rutilo tienen un tamaño y morfología similar. Por otra parte, las partículas de polímero obtenidos en presencia de anatasa (b), son más pequeñas y no muestran una morfología particular cuando se emplea la misma magnificación.

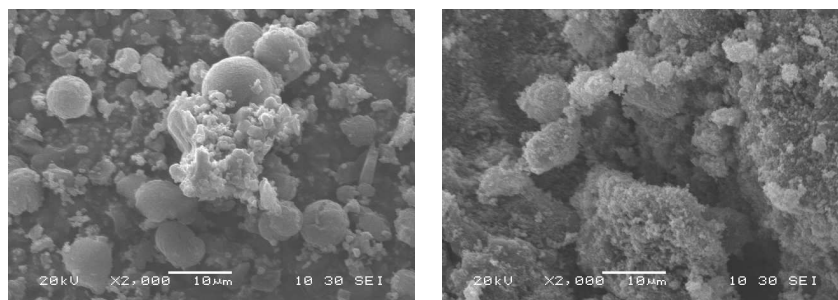


Figura 5. Microfotografía SEM tomada a 2000x sobre el polipéptido obtenido mediante síntesis térmica en presencia de (a) rutilo y (b) anatasa

Este conjunto de resultados fue presentado primero en el **30th European Congress on Molecular Spectroscopy**, con el título "Thermal Synthesis of Gly-Gln Polymer on Rutile. A Vibrational Study" evento realizado del 29 de Agosto al 3 de Septiembre del 2010 en la ciudad de Florencia, Italia.

Posteriormente, y una vez conseguidos avances sustantivos en el estudio comparativo de los efectos de rutilo y anatasa sobre la síntesis térmica del polímero Gly-Gln, este trabajo fue presentado en el **7th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy**, realizado del 19-22 de Octubre del 2010 en la localidad de Punta de Tralca, Chile bajo el título "Influence of Titanium Oxides on Prebiotic Thermal Synthesis of Gly-Gln Polymer". El resultado de este trabajo ha generado un manuscrito enviado recientemente (5).

La síntesis térmica de polipéptidos transcurre tanto en ausencia como en presencia de las superficies minerales estudiadas. Sin embargo, aunque se observa un aumento en el rendimiento de la reacción el efecto de los óxidos de aluminio y titanio es controlar el tamaño de cadena generando un mayor número de oligómeros de menor peso molecular. En consecuencia, los resultados experimentales sugieren, en este caso un proceso de inhibición, por tanto los cálculos DFT fueron orientados hacia la caracterización de los sistemas aislados como se describe en los objetivos específicos y a la determinación de la secuencia predominante.

Paralelamente, se desarrollaron diversas actividades centradas en las reacciones que involucran la síntesis de térmica de purina a partir de formamida en presencia y en ausencia de óxidos de titanio. La importancia de la formamida se debe principalmente a tres factores: (a) está constituida por los 4 elementos más comunes y biológicamente relevantes H, O, C y N; (b) también ha sido detectada en fase gaseosa en medios interestelares y en fase sólida en los granos de polvo que circundan objetos estelares jóvenes (6) y (c) su capacidad para sintetizar bases nucleicas bajo condiciones experimentales no extremas coherentes con aquellas existentes en la tierra primitiva (7). Cabe señalar que la formamida es el único precursor químico capaz de sintetizar además de algunos derivados de aminoácidos, bases nucleicas tanto purínicas como pirimidínicas (8).

Este tipo de reacciones constituyen un desafío experimental debido a la complejidad de los productos formados como resultado del tratamiento térmico. La mezcla obtenida además de purina incluye un polímero negro que presenta un rendimiento relativamente alto el cual no fue estudiado e incluso mencionado por los autores que describen la síntesis original. En este punto, se debe mencionar que sólo hasta el año 2010 aparece el primer registro bibliográfico crítico de este hecho el cual fue constatado por nosotros durante el desarrollo de este proyecto (9). El análisis de este residuo negro formado por la descomposición térmica de la formamida, muestra una estructura similar al poli cianuro de hidrógeno (PHC) que puede ser obtenido por polimerización directa de ácido cianhídrico (Figura 6). La importancia de este residuo radica en que el color oscuro de la superficie de los cometas (por ejemplo, el cometa Halley detectado por la misión Giotto), y el análisis químico de las partículas y los gases emitidos por los cometas fueron considerados como consistentes con la presencia de polímeros de HCN (10).

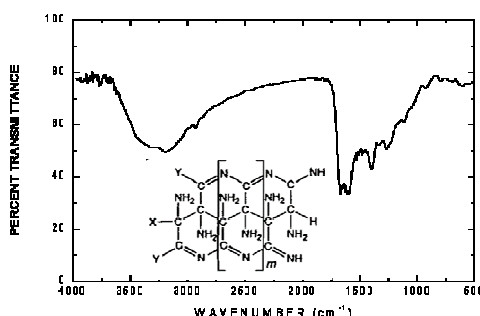


Figura 6. Espectro infrarrojo experimental del policianuro de hidrógeno, producto mayoritario de la reacción térmica de formamida en ausencia de TiO₂.

En la Figura 7, se muestran los espectros IR del producto crudo obtenido de la síntesis térmica en presencia de rutilo y anatasa. No se observan diferencias importantes entre los espectros en presencia de cada uno de los óxidos estudiados. Sin embargo, el producto está caracterizado por una mezcla de distintas bases purínicas cuya proporción puede ser variable en presencia de rutilo o anatasa. En ambos casos, la aparición de bandas a 1583 y 1515 cm⁻¹ atribuidas al estiramiento C=C y C=N confirman la presencia de anillos aromáticos del tipo purina. Por su parte, los resultados obtenidos mediante Espectroscopía Raman Amplificada por Superficie (SERS) de la mezcla sobre coloide de plata, están dominados por la presencia de adenina, citosina y timina, bases que muestran una amplificación mayor del espectro Raman sobre el conjunto de productos (Figura 8). Hasta la fecha, la técnica sólo había sido empleada para el estudio de este tipo de moléculas de manera aislada(11, 12). Análogamente, también la interpretación del espectro vibracional experimental de la purina fue respaldada mediante cálculos DFT.

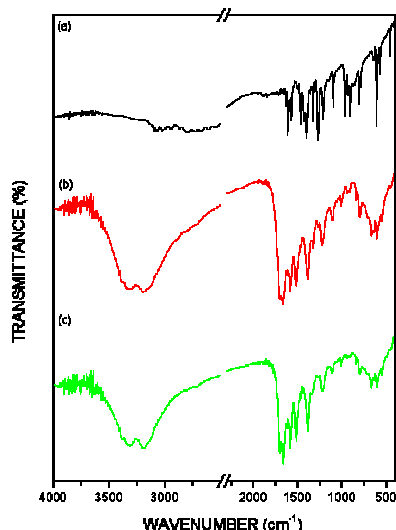


Figura 7. Espectros infrarrojo en pastilla de KBr de (a) Purina p.a. (b) Crudo obtenido por destilación de la formamida después de la reacción térmica en presencia de rutilo (c) Crudo obtenido por destilación de la formamida después de la reacción térmica en presencia de anatasa.

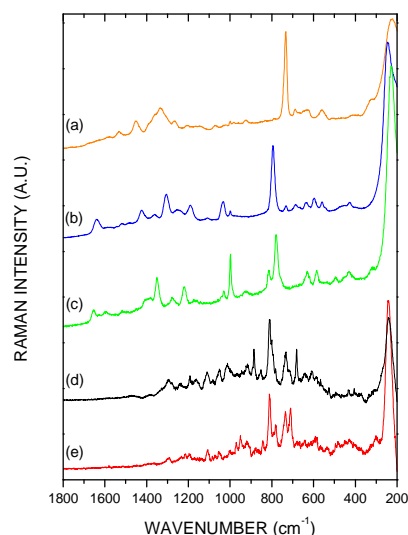


Figura 8. Espectros SERS sobre coloide de plata de (a) Adenina p.a. (b) Citosina p.a. (c) Timina p.a. (d) Crudo obtenido por destilación de la formamida después de la reacción térmica en presencia de rutilo (e) Crudo obtenido por destilación de la formamida después de la reacción térmica en presencia de anatasa.

Estos resultados fueron presentados en el **7th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy**, realizado del 19-22 de Octubre del 2010 en la localidad de Punta de Tralca, Chile, bajo el título *“Formamide a Plausible Prebiotic Precursor of Nucleic Bases. Vibrational Spectroscopy Study”*. Posteriormente, y una vez conseguidos avances significativos en el estudio comparativo de los efectos de rutilo y anatasa sobre la síntesis térmica de purina, este trabajo fue presentado en el **XIII Encuentro de Química Inorgánica**, realizado el 11-14 de Enero del 2011 en la ciudad de Temuco, Chile con el título *“Implicación Astroquímica de la Síntesis Térmica de Purina y Poli-Ácidocianhídrico sobre TiO₂”*.

Referencias

- Leyton, P., Zárate, R. A., Fuentes, S., Paipa, C., Gómez-Jeria, J. S., and Leyton, Y. (2011) Influence of aluminum oxide on the prebiotic thermal synthesis of Gly-Glu-(Gly-Glu)_n polymer, *Biosystems in press*.
- Socrates, G. (2000) *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Ltd., Chichester.
- Carey, P. R., and Salares, V. R. (1980) "Raman and resonance Raman studies of biological systems", in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* (Clark, R. J. H., and Hester, R. E., Eds.), pp 1-45, Heyden & Sons Ltd., London.
- Leyton, P., Paipa, C., Berrios, A., Zárate, R. A., Fuentes, S., Castillo, M. V., and Brandán, S. A. (2011) Vibrational Study and DFT calculations of 2-[[5-amino-5-oxo-2-(phenylmethoxycarbonylamino) pentanoyl] amino] acetic acid, *Vibrational Spectroscopy En redacción*.
- Leyton, P., Saladino, R., Crestini, C., Campos-Vallette, M., Paipa, C., Berríos, A., Fuentes, S., and Zárate, R. A. (2011) Influence of TiO₂ on Prebiotic Thermal Synthesis of Gly-Gln-(Gly-Gln)_n Polymer, *Amino Acids Enviado*.
- Saladino, R., Crestini, C., Neri, V., Brucato, J. R., Colangeli, L., Ciciriello, F., Mauro, E. D., and Costanzo, G. (2005) Synthesis and Degradation of Nucleic Acid Components by Formamide and Cosmic Dust Analogues, *ChemBioChem* 6, 1368-1374.
- Saladino, R., Crestini, C., Ciciriello, F., Costanzo, G., and Mauro, E. D. (2006) About a Formamide-Based Origin of Informational Polymers: Syntheses of Nucleobases and Favourable Thermodynamic Niches for Early Polymers, *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 36, 523-531.
- Saladino, R., Crestini, C., Ciciriello, F., Costanzo, G., and Mauro, E. D. (2007) Formamide Chemistry and the Origin of Informational Polymers, *Chemistry & Biodiversity* 4, 694-720.
- Cataldo, F., Lilla, E., Ursini, O., and Angelini, G. (2010) TGA-FT-IR study of pyrolysis of poly(hydrogen cyanide) synthesized from thermal decomposition of formamide. Implications in cometary emissions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 87, 34-44.
- Khare, B. N., Sagan, C., Thompson, W. R., Arakawa, E. T., Meisse, C., and Tuminello, P. S. (1994) Optical properties of poly-HCN and their astronomical applications, *Canadian Journal of Chemistry* 72, 678-693.
- Rivas, L., Sánchez-Cortés, S., and García-Ramos, J. V. (2002) Raman Structural Study of Thymine and Its 2'-deoxy-ribosyl Derivatives in Solid State, Aqueous Solution and When Adsorbed on Silver Nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 1943-1948.
- Sánchez-Cortés, S., and García-Ramos, J. V. (2001) Influence of coverage in the surface-enhanced Raman scattering of cytosine and its methyl derivatives on metal colloids: Chloride and pH effects, *Surface Science* 473, 133-142.

DESTAQUE OTROS LOGROS DEL PROYECTO TALES COMO:

- Estadías de investigación.
- Actividades de difusión y/o extensión en la temática del proyecto.
- Cualquier otro logro no contemplado en los ítem anteriores y que Ud. quiera destacar.

La extensión máxima de esta sección es de 1 página (letra tamaño 10, Arial o Verdana).

Durante el periodo del 11-18 de julio del año 2010 se concretó la visita de la Dra. Claudia Crestini investigadora perteneciente al Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università Tor Vergata, de Roma, actividad desfasada de la etapa 2009, logrando establecer una cooperación en el ámbito científico en lo que respecta al estudio de las síntesis térmicas de purina a partir de formamida. Adicionalmente, como resultado de las gestiones realizadas para esta visita, también fue posible lograr la estadía, sin costo para el proyecto, del Dr. Raffaele Saladino perteneciente al Dipartimento A.B.A.C., Università della Tuscia, Viterbo, autor de numerosas publicaciones en el área de la química prebiótica junto a la Dra. Crestini. Dentro de las actividades desarrolladas tanto por la Dra. Crestini y el Dr. Saladino en Chile se cuenta la presentación de seminarios y reuniones de trabajo (Anexo 1) que han permitido como paso inicial el envío de tres presentaciones a congresos y un manuscrito.

Por otra parte, en el marco de las actividades de difusión del proyecto se realizaron dos conferencias, la primera el día 30 de Junio de 2010 como invitado al **1^{er} Ciclo de Conferencias de Química** en la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Playa Ancha (UPLA). Posteriormente, el día 17 de Agosto 2010 fue presentado el seminario titulado "Influencia de las Superficies Minerales en la Síntesis Prebiótica de Péptidos" dirigido al Programa conjunto de Doctorado en Ciencias Mención Química de la Universidad Técnica Federico Santa María (UTFSM) y la Universidad de Valparaíso (Anexo 2).

Como resultado de la participación en el 30th European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS-2010) se ha establecido una colaboración con la Dra. Silvia Brandán, perteneciente a la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán, Argentina. El trabajo conjunto aborda tópicos como la asignación completa de las formas neutra y zwitteriónica del dipéptido Gln-Gly utilizando DFT combinado con la metodología de escalado de campo de fuerza mecánico cuántico (SQMFF).

RESUMEN:

Describa en forma precisa y breve el tópico general del proyecto, sus metas y objetivos y los resultados alcanzados. Utilice un lenguaje apropiado para la comprensión del público no especialista en el tema. Esta información podrá ser difundida. **La extensión máxima de esta sección es de 1 página (letra tamaño 10, Arial o Verdana).**

Hace un poco más de medio siglo, Bernal y Goldschmidt propusieron de manera independiente que los minerales pudieron haber jugado un papel importante en la química prebiótica que condujo al origen de la vida. La mayor parte de las síntesis prebióticas no catalizadas estudiadas hasta la fecha emplean como materiales de partida moléculas precursoras simples como el HCN, HCHO, CO, H₂S y NH₃. Estas moléculas pequeñas carecen de conformaciones múltiples que puedan restringir los posibles caminos de reacción, una situación distinta ocurre cuando una molécula establece interacciones con una superficie. Por lo tanto, en las reacciones prebióticas que proceden en ausencia de superficies se producen un conjunto al azar de compuestos orgánicos como ocurrió en el clásico experimento de Miller-Urey. En este contexto, la presencia de superficies minerales podría establecer una función de selectividad sobre aquellos compuestos que reaccionan y se combinan para formar biomoléculas y biopolímeros complejos que originaron la vida. En este sentido, los catalizadores prebióticos no sólo deben interactuar selectivamente con el adsorbato, sino también inducir una preorganización de éste en la superficie que permita interacciones con características similares a las presentes en solución, favoreciendo significativamente la preconcentración de aminoácidos o nucleótidos en la superficie.

A pesar que se ha reconocido ampliamente el rol que pueden desempeñar las superficies minerales en la química prebiótica, han sido relativamente escasas las investigaciones conducidas a determinar y explicar, a *nivel molecular*, sus efectos.

En este proyecto se estudió el efecto de los óxidos de aluminio y titanio en la síntesis térmica de polipéptidos obtenidos a partir de aminoácidos y de purina a partir de formamida. Las reacciones en ambos casos fueron llevadas a cabo en presencia y en ausencia de los óxidos.

La polimerización térmica de los aminoácidos glicina, ácido glutámico y glutamina demostró que ocurre la formación de un polipéptido, el cual fue caracterizado por espectroscopia infrarroja y Raman, cuya secuencia predominante fue corroborada mediante cálculos en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). La morfología de las fases sólidas obtenidas a partir de la síntesis térmica fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y reveló que los óxidos estudiados participan como sitios de nucleación y crecimiento del polímero, situación que explica el incremento en el rendimiento obtenido en presencia de las superficies. En este sentido, las medidas de electroforesis en gel de poliacrilamida (SDS-PAGE) y el análisis mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) muestran que en presencia de los óxidos se producen un gran número de cadenas poliméricas pero de menor longitud que aquellas obtenidas en ausencia de los minerales.

Por otra parte, en las reacciones que involucran la síntesis térmica de purina a partir de formamida en presencia de óxidos de titanio se obtiene un producto caracterizado como una mezcla de distintas bases purínicas cuya proporción puede ser variable si se emplea rutilo o anatasa. En ambos casos, se observa en los espectros vibracionales la aparición de bandas a 1583 y 1515 cm⁻¹ atribuidas al estiramiento C=C y C=N que confirman la presencia de anillos aromáticos del tipo purina, mientras que en ausencia de los óxidos se obtiene como producto mayoritario un polímero derivado de HCN además de purina.

PRODUCTOS

ARTÍCULOS

Para trabajos en Prensa/ Aceptados/Enviados adjunte copia de carta de aceptación o de recepción.

N° : 1
Autor (a)(es/as) : Patricio Leyton, R. Antonio Zárate, Sandra Fuentes, Carolina Paipa, Juan S. Gómez-Jeria, Yessica Leyton.
Nombre Completo de la Revista : Biosystems
Título (Idioma original) : Influence of Aluminum Oxide on the Prebiotic Thermal Synthesis of Gly-Glu-(Gly-Glu)_n Polymer.
Indexación : ISI
ISSN : 0303-2647
Año : 2011
Vol. :
N° :
Páginas :
Estado de la publicación a la fecha : En Prensa
Otras Fuentes de financiamiento, si las hay :

Envía documento en papel : si
Archivo(s) Asociado(s) al artículo :
Biosystems.pdf
http://sial.fondecyt.cl/index.php/investigador/f4_articulos/descarga/10972169/1085124/2010/10325/1/

N° : 2
Autor (a)(es/as) : P. Leyton; R. Saladino; C. Crestini; M. Campos-Vallette; C. Paipa; A. Berríos; S. Fuentes and R.A. Zárate.
Nombre Completo de la Revista : Amino Acids
Título (Idioma original) : Influence of TiO₂ on Prebiotic Thermal Synthesis of the Gly-Gln-(Gly-Gln)_n Polymer.
Indexación : ISI
ISSN : 0939-4451
Año :
Vol. :
N° :
Páginas :
Estado de la publicación a la fecha : Enviada
Otras Fuentes de financiamiento, si las hay :

FONDECYT 1090074

Envía documento en papel : si
Archivo(s) Asociado(s) al artículo :
Carta_de_Recepción.pdf
http://sial.fondecyt.cl/index.php/investigador/f4_articulos/descarga/10972169/1085124/2010/11876/1/

AMAC-D-11-00090.pdf

OTRAS PUBLICACIONES / PRODUCTOS

Sin información ingresada.

CONGRESOS

N° : 1
Autor (a)(es/as) : P. Leyton, C. Paipa, A. Zárate, S. Fuentes, R. Sánchez, Y. Leyton
Título (Idioma original) : Thermal synthesis of Gly-Gln polymer on Rutile. A vibrational study.
Nombre del Congreso : 30th European Congress on Molecular Spectroscopy
País : ITALIA
Ciudad : Florencia
Fecha Inicio : 29/08/2010
Fecha Término : 03/09/2010
Nombre Publicación :
Año :
Vol. :
N° :
Páginas :
Envía documento en papel : si
Archivo Asociado :
Eucmos.pdf
http://sial.fondecyt.cl/index.php/investigador/f4_congresos/descarga/10972169/1085124/2010/16353/1/

N° : 2
Autor (a)(es/as) : P. Leyton, R. Saladino, C. Crestini, M. Campos-Vallette, C. Paipa, A. Berríos, S. Fuentes and R.A. Zárate.
Título (Idioma original) : Influence of Titanium Oxides on Prebiotic Thermal Synthesis of Gly-Gln Polymer.
Nombre del Congreso : 7th Workshop on Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy
País : CHILE
Ciudad : Punta de Tralca
Fecha Inicio : 19/10/2010
Fecha Término : 22/10/2010
Nombre Publicación :
Año :
Vol. :
N° :
Páginas :
Envía documento en papel : si

Archivo Asociado :

Punta_de_Tralca_1.pdf

http://sial.fondecyt.cl/index.php/investigador/f4_congresos/descarga/10972169/1085124/2010/16355/1/

N° : 3
Autor (a)(es/as) : P. Leyton, R. Saladino, C. Crestini, M. Campos-Vallette, C. Paipa, A. Berríos, S. Fuentes and R.A. Zárate.
Título (Idioma original) : Formamide a Plausible Prebiotic Precursor of Nucleic Bases.
Nombre del Congreso : 7th Workshop on Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy
País : CHILE
Ciudad : Punta de Tralca
Fecha Inicio : 19/10/2010
Fecha Término : 22/10/2010
Nombre Publicación :
Año :
Vol. :
N° :
Páginas :
Envía documento en papel : si
Archivo Asociado :
Punta_de_Tralca_2.pdf
http://sial.fondecyt.cl/index.php/investigador/f4_congresos/descarga/10972169/1085124/2010/16357/1/

N° : 4
Autor (a)(es/as) : P. Leyton; R. Saladino; C. Crestini; M. Campos-Vallette; C. Paipa; A. Berríos; S. Fuentes and R.A. Zárate.
Título (Idioma original) : IMPLICACION ASTROQUÍMICA DE LA SÍNTESIS TÉRMICA DE PURINA Y POLI-ÁCIDOCIANHÍDRICO SOBRE TiO₂.
Nombre del Congreso : XIII Encuentro de Química Inorgánica
País : CHILE
Ciudad : Temuco
Fecha Inicio : 11/01/2011
Fecha Término : 14/01/2011
Nombre Publicación :
Año :
Vol. :
N° :
Páginas :
Envía documento en papel : si
Archivo Asociado :
Temuco.pdf
http://sial.fondecyt.cl/index.php/investigador/f4_congresos/descarga/10972169/1085124/2010/16362/1/

TESIS/MEMORIAS

Sin información ingresada.