

2ej. 123

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias

IDENTIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS DE
INTERES EN LA EVOLUCION QUIMICA FORMADOS
EN MUESTRAS IRRADIADAS DE NITRILOS Y
CIANUROS SENCILLOS

T E S I S

Que para obtener el título de :

B I O L O G O

P r e s e n t a :

RAFAEL NAVARRO GONZALEZ

México, D.F., Enero de 1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

Los cianuros y nitrilos han sido considerados como algunos de los precursores importantes en la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos en el ambiente primitivo de la Tierra, debido a la enorme versatilidad que presentan para sufrir diferentes tipos de transformaciones químicas vía radicales libres y adición nucleofílica, generando monómeros y oligómeros de interés prebiótico. Esta importancia se encuentra apoyada a su vez por el hecho de que los cianuros y nitrilos han sido identificados en un gran número de experimentos que intentan simular las condiciones de la Tierra primitiva y por otro lado a su presencia en una amplia variedad de ambientes abióticos distribuidos en diferentes partes del Universo.

En este trabajo se investigó la posibilidad de formación de ácidos policarboxílicos, cetonas y aldehídos a partir de la radiólisis gamma de soluciones acuosas diluídas y libres de oxígeno de algunos cianuros y nitrilos simples. Con este fin, se irradiaron soluciones acuosas 0.1M de HCN (80 KGy), NH_4CN (110 KGy), CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (150 KGy) y $\text{HCN} + \text{CH}_3\text{CN}$ (180 KGy). Las dosis utilizadas fueron escogidas basandose en comportamiento radiolítico, ya que en el caso de los cianuros es donde se obtiene el 50% de descomposición, mientras que para el CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ corresponde a el 23% y 39% respectivamente. Este estudio se extendió a un intervalo de irradiación amplio, con el objeto de determinar la variación de la concentración de algunos de los productos radiolíticos en función de la dosis de irradiación.

El análisis de los productos de radiólisis se siguió mediante técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Los ácidos identificados en todos los sistemas presentan un esqueleto desde dos átomos de carbono hasta siete, siendo estos de carácter mono, di y tricarboxílico. Entre más de treinta compuestos formados, los más abundantes en las muestras de los cianuros fueron los ácidos oxálico, malónico y succínico, mientras que para los nitrilos fueron los ácidos acético, succínico, glutárico y tricarbálico.

Entre los compuestos carbonílicos identificados, destacan el formaldehído, el acetaldehído, el propionaldehído y la acetona en las muestras de los nitrilos, mientras que en los cianuros el producto principal es el formaldehído.

El análisis de los resultados obtenidos ofrece un mejor entendimiento de la importancia de la radiación ionizante en la química prebiótica en medio acuoso de cianuros y nitrilos simples.

INDICE

CAPITULO	Página
<p>I. LA IMPORTANCIA DE LOS CIANUROS Y NITRILOS EN LOS PROCESOS DE EVOLUCION QUIMICA. -----</p>	1
<p>A. Teoría del origen de la vida. -----</p>	1
<p>B. Importancia del grupo <u>ciano</u> en la formación de moléculas bio-orgánicas. -----</p>	3
<p>C. Distribución del grupo ciano en la naturaleza. --</p>	5
<p>1. Medio Interestelar. -----</p>	5
<p>2. Cometas. -----</p>	6
<p>3. Atmósferas de planetas jovianos. -----</p>	9
<p>4. Tierra primitiva. -----</p>	9
<p>D. Formación de biomonómeros a partir de compuestos ciano. -----</p>	11
<p>II. ALGUNOS ASPECTOS DE LA RADIOLISIS DE CIANUROS Y NITRILOS SIMPLES EN MEDIO ACUOSO. -----</p>	17
<p>A. Interacción de la radiación ionizante con el agua.</p>	17
<p>B. Interacción de los productos primarios de la radiólisis del agua con los compuestos ciano. -----</p>	19
<p>C. Moléculas pequeñas identificadas en los diferentes sistemas. -----</p>	23
<p>1. Hidrógeno molecular y peróxido de hidrógeno.-</p>	23
<p>2. Dióxido de carbono. -----</p>	23

3.	Amoníaco y aminas. -----	23
4.	Aldehídos y cetonas. -----	24
5.	Ácidos carboxílicos. -----	24
6.	Metil aminoazoformamida. -----	25
7.	Urea. -----	25
8.	Aminoácidos. -----	26
9.	Diaminomaleonitrilo. -----	26
10.	Bases nitrogenadas. -----	26
11.	Reacción positiva al ensayo de Biuret. -----	27
D.	Oligómeros. -----	27
1.	Oligoimida. -----	28
2.	Oligómeros de tipo Urea-aldehído. -----	28
3.	Heterooligoamida. -----	29
4.	Oligómero con fragmentos polihidroxi. -----	29
5.	Oligómero que libera glicina bajo hidrólisis. ---	29
6.	Compuestos Nitrosos. -----	30
7.	Oligómeros con fragmentos peptídicos. -----	30
III.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. -----	31
A.	Preparación del material de vidrio. -----	31
B.	Purificación del agua. -----	31
C.	Reactivos. -----	31
D.	Preparación de las muestras para irradiar. -----	32
E.	Procedimiento para la irradiación. -----	32
F.	Procesamiento para el análisis. -----	33

1. Aldehídos, cetonas y ácidos monocarboxílicos de cadena corta. -----	33
2. Ácidos policarboxílicos. -----	35
G. Análisis. -----	37
1. Identificación de los productos. -----	37
2. Análisis cuantitativo. -----	37
IV. RESULTADOS Y DISCUSION. -----	39
A. Ácidos policarboxílicos. -----	39
B. Aldehídos, cetonas y ácidos monocarboxílicos. -----	58
C. Mecanismos de formación de los productos estudiados.-	62
D. La importancia de los resultados en el contexto del Origen de la vida. -----	69
E. Conclusiones. -----	74
BIBLIOGRAFIA. -----	76

CAPITULO I

LA IMPORTANCIA DE LOS CIANUROS Y NITRILOS EN LOS PROCESOS DE EVOLUCION QUIMICA

A. Teoría del origen de la vida.

Los conceptos contemporáneos para estudiar el surgimiento de los primeros seres vivos ó eubiontes se han desarrollado a partir de los trabajos realizados de forma independiente por A.I. Oparin (1924, 1938) y J.B.S. Haldane (1929). De acuerdo con estos autores, la aparición de los primeros organismos estuvo precedida por la síntesis abiótica y la acumulación de compuestos orgánicos cada vez más complejos en la Tierra primitiva. Estos compuestos fueron esenciales para la formación de sistemas individuales que eventualmente evolucionarían hasta dar origen a las primeras poblaciones biológicas (Oparin, 1924, 1938; Haldane, 1929).

Las ideas que propuso Oparin, en particular en su trabajo de 1936 (Oparin, 1938), fueron el punto de partida para estudiar en forma científica este problema. Basándose en estas ideas, en 1953, S.L. Miller y H.C. Urey simularon en el laboratorio el ambiente primitivo de la Tierra. Para ello, utilizaron una mezcla de gases (hidrógeno, metano, amoníaco y vapor de agua) y la sometieron a la acción de descargas eléctricas durante una semana. Entre los productos formados en este experimento destacan sobre todo aminoácidos y ácidos carboxílicos (Miller, 1955, 1957; Miller y Urey, 1959). Después de los trabajos de Miller y Urey, se han obtenido una gran cantidad de evidencias experimentales y teóricas provenientes de disciplinas como la química, geoquímica, geofísica,

astronomía, paleontología y biología, que no sólo ofrecen un fuerte apoyo a la teoría Oparin-Haldane, sino que permiten conceptualizar más detalladamente las diferentes etapas de evolución de la materia que condujeron, finalmente, a la aparición de la vida en la Tierra. En 1972, Oparin resumió esta teoría de la siguiente manera:

1. Proceso de evolución química caracterizado por la:
 - a) Síntesis de hidrocarburos, cianuros y otros compuestos en el medio interestelar y en la Tierra primitiva.
 - b) Síntesis y acumulación de monómeros y polímeros en la Tierra primitiva. Formación de la sopa primitiva.
2. Proceso de evolución prebiológica enmarcado por la:
 - a) Formación de sistemas polimoleculares con separación difásica, capaces de intercambiar materia y energía con su medio ambiente. Aparición de protobiontes.
 - b) Evolución de los protobiontes a través de procesos de protoselección natural, con el desarrollo subsecuente de un metabolismo y de estructuras moleculares cada vez más complejas, hasta llegar a la aparición de los eubiontes.

El proceso de evolución química está regido por leyes fisicoquímicas universales, mientras que en el proceso de evolución prebiológica operan preferencialmente nuevas leyes de carácter cada vez menos universal como la protoselección natural. (Oparin, 1972).

La etapa mejor comprendida corresponde al proceso de evolución química. Esto se debe a que en la actualidad se cuenta con evidencias de la existencia de materia orgánica extraterrestre de origen abiótico y

con un gran número de experimentos que demuestran la síntesis de materia orgánica en las condiciones probables de la Tierra primitiva. En estos experimentos de simulación prebiótica han sido utilizados diferentes tipos de moléculas sencillas sujetas a la acción de diversas fuentes de energía y se ha demostrado que pueden ser sintetizadas la mayor parte de las moléculas que constituyen a los seres vivos bajo condiciones anóxicas (ver por ejemplo Miller y Orgel, 1974; Keosian, 1975; Fox y Dose, 1977).

B. Importancia del grupo ciano en la formación de moléculas bio-orgánicas.

En la mayoría de los experimentos que simulan las condiciones probables de la Tierra primitiva han sido identificadas como productos o intermediarios moléculas que contienen el grupo funcional ciano (RCN) (Tabla I-1), por lo cual parece razonable suponer que los cianuros y nitrilos desempeñaron un papel importante en la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva.

La importancia de los cianuros y nitrilos se debe a la enorme versatilidad que presentan para sufrir diferentes tipos de transformaciones químicas, generando monómeros y oligómeros de interés prebiótico. Esto se debe fundamentalmente a la polarización del triple enlace carbono-nitrógeno inducida por la mayor electronegatividad del nitrógeno comparada con el carbono (reacción (1)), lo que los hace susceptibles al ataque de especies nucleofílicas y radicales libres.



El sustituyente (R) del grupo ciano influye de manera importante

Tabla I-1. Formación de Cianuros y Nitrilos en Condiciones de la Tierra Primitiva.

Fuente de energía	Sistemas	Productos	Referencia
Luz ultravioleta	CH_4/NH_3	HCN , CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	Bossard y Toupance, 1980.
Radiación ionizante	$\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	HCN Diciandiamida	Ponnamperuma, <u>et al.</u> , 1963. Achimpel, 1965 (En Fox y Dose, 1977)
Descargas eléctricas	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{C}_8\text{H}_{18}$ $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ CH_4/NH_3	α -aminonitrilos HCN HCN CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, NH_4CN , NH_2CN , $\text{CH}_3\text{-N-H-CH}_2\text{-CN}$ $\text{NH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CN}$, HCN $\text{CH}\equiv\text{C-CN}$	Frank, 1960 (En Fox y Dose, 1977) Miller, 1955. Ponnamperuma, <u>et al.</u> , 1969. Ponnamperuma y Woeller, 1967; Ponnamperuma y Gabel, 1972.
Calor	CH_4/NH_3 $\text{HCN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ $\text{HCN}/\text{H}_2\text{O}$ CO/NH_3 arcilla	HCN amino nitrilos amino nitrilos HCN	Harada y Fox, 1964 (En Fox y Dose, 1977). Oró, 1961. Ferris, <u>et al.</u> , 1972. Fripiat y Cruz-Cumplido, 1974.
Ondas de choque	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ CH_4/N_2 , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$, C_2H_4	HCN y α -amino nitrilos	Bar-Nun, <u>et al.</u> , 1970.

en la reactividad de la triple ligadura carbono-nitrógeno debido a los efectos combinados de tipo inductivo y mesomérico.

C. Distribución del grupo ciano en la naturaleza.

1. Medio Interestelar.

La detección de las primeras especies diatómicas en el medio interestelar se llevó a cabo en el período de 1937-1941 (Field, et al., 1978), cuando se descubrió la presencia de los radicales metilidina (CH) y cianuro (CN), así como la del ión-radical metilidina (^+CH). Los análisis posteriores de las abundancias cósmicas de los elementos mostraron que con la excepción de los gases nobles (He, Ne), los seis elementos más abundantes en el Universo son precisamente los que constituyen a los seres vivos (H, C, N, O, S, P), por lo que se enfatizó que la química de estos elementos debería ser la más importante en el Universo (Oró, 1963). Esta idea pudo ser demostrada posteriormente mediante los avances de la radioastronomía.

Las observaciones astronómicas demuestran que el medio interestelar esta compuesto por diferentes zonas físicas, de las cuales, sólo las nubes interestelares y principalmente las nubes moleculares son las que contienen moléculas orgánicas. Las características típicas de dichas nubes son: flujo de radiación ionizante de aproximadamente 10^{10} partículas/cm³, con energías de $E \leq 100$ Mev, densidad de $10^4 < \rho < 10^7$ moléculas de hidrógeno/cm³ y temperaturas inferiores a los 100°K (cf. Turner, 1980).

De las cincuenta y cuatro moléculas identificadas hasta la fecha

(Turner, 1980; Bell, et al., 1982) el 78% son de carácter orgánico. Muchas de éstas son radicales libres ó bien presentan un carácter insaturado, siendo las más sencillas aquellas que contienen combinaciones de dos átomos hasta las más complejas conocidas de trece átomos. El 34% de estas moléculas orgánicas presentan triple enlace carbono-nitrógeno (Tabla 1-2).

Los mecanismos fundamentales para la formación de las moléculas interestelares se pueden dividir en tres grupos:

- a) Las moléculas formadas en la interfase sólido-gas, sobre la superficie del polvo interestelar (Field, et al., 1978).
- b) Las moléculas formadas por reacciones en fase gaseosa de radicales y/o iones con moléculas (Turner, 1980).
- c) Las moléculas provenientes de atmósferas estelares (Turner, 1980; Bell, et al., 1982).

2. Cometas.

Los cometas son cuerpos relativamente pequeños (masa $\sim 10^7$ g) de unos cuantos kilómetros de radio (1-10Km) y se encuentran constituidos principalmente por hielos de material volátil y material refractario. Se cree que estos cuerpos provienen de una nube llamada de Öpik-Oort, la cual se encuentra localizada en la periferia del Sistema Solar (50 000-150 000 U.A.* del Sol), constituida por 10^{11} cometas aproximadamente (Oort, 1950; Whipple, 1950).

Estudios teóricos y experimentales sugieren que los cometas repre-

*Una unidad astronómica (U.A.) es la distancia promedio de la Tierra al Sol ($\sim 1.5 \times 10^8$ Km).

Tabla 1-2. Compuestos con Grupo Ciano Detectados en el Medio Interestelar*.

Número de átomos	Molécula y/o Radical	Densidad (moléculas/cm ²)
2	$\cdot\text{CN}$	$\sim 10^{15}$
3	HCN	$\sim 10^{15}$
	HNC	?
4	$\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$< 10^{15}$
	HCNS	$\sim 2 \times 10^{13}$
5	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$> 10^{14}$
	NH_2CN	$\sim 10^{13} - 10^{14}$
6	CH_3CN	2×10^{14}
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$\sim 4 \times 10^{13}$
	HC_5N	$\sim 10^{13}$
9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	$\sim 10^{14}$
	HC_7N	$\sim 10^{12} - 10^{13}$
11	HC_9N	$\sim 3 \times 10^{12}$
13	HC_{11}N	?

* Información obtenida a partir de Turner, 1980, y Bell, et al., 1982.

sentan el material congelado menos alterado de la nebulosa solar (Greenberg, 1981; Donn, 1981), por lo que son considerados los cuerpos más primitivos del Sistema Solar (Delsemme, 1978).

La composición química de los cometas no es aún bien conocida. Los estudios espectroscópicos han revelado la presencia de aproximadamente 34 especies químicas en la coma y cauda de los cometas, entre las cuales destacan el radical $\cdot\text{CN}$, el HCN (Delsemme, 1978; Huebner, 1981) y el CH_3CN (Ulich y Conklin, 1974); aunque investigaciones posteriores no pudieron confirmar la presencia de CH_3CN (Simon, et al., 1974; Owen, 1976).

Basandose en los fragmentos de las moléculas observadas en la coma y cauda de los cometas se ha sugerido que el núcleo estaría constituido por mezclas de hielos de las siguientes moléculas parentales: CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 , H_2O , H_2 , CH_2O , CH_3OH , $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, HCN , $\text{CH}\equiv\text{CCN}$ (Delsemme, 1978). Estos hielos contienen incluido polvo cometario que principalmente está constituido por silicatos, que muy probablemente son de tipo condritico (Delsemme, 1981).

Se ha sugerido que en los primeros 10^7 años en la historia de los cometas, el decaimiento radioactivo de elementos de vida corta como el ^{26}Al presente en el material condritico, los cuales provendrían de la explosión de una supernova en las vecindades de la nebulosa solar, induciría un aumento en la temperatura que fundiría los núcleos cometarios. La acción de la radiación ionizante sobre las soluciones acuosas de los compuestos orgánicos en los cometas provocaría un gran número de reacciones químicas vía radicales libres, generando una variedad considerable de compuestos orgánicos complejos (Wallis, 1980; Irvine, et al., 1980; Irvine, 1981; Draganić y Draganić, 1980b, Lazcano-Araujo y Oró,

1981). Sin embargo, algunos autores consideran poco probable que un cometa con un radio de unos cuantos kilómetros haya podido resistir las presiones internas, como las que serían producidas al licuar el núcleo cometario, por lo que estos serían muy inestables y se fragmentarían (Donn, 1982).

3. Atmósferas de planetas jovianos.

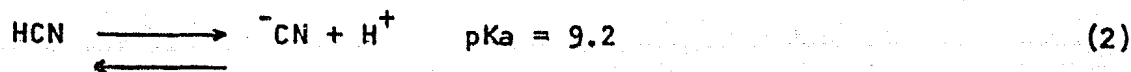
Las evidencias espectroscópicas demuestran la presencia de ácido cianhídrico en la atmósfera de Júpiter, en proporción menor al 1% del total del metano atmosférico (Ponnamperuma, 1976a), así como en la atmósfera de Titán (Hanel, et al., 1981), en donde aún no se sabe en que proporción se encuentra. Es probable que el ácido cianhídrico se encuentre en proporciones comparables a las de Júpiter en los demás planetas jovianos (Young y Mc Elroy, 1976). Basándose en los experimentos que simulan en el laboratorio el ambiente atmosférico de los planetas jovianos, se puede inferir que las proporciones de ácido cianhídrico serían mucho mayores, e incluso sería probable que existieran otros nitrilos como: CH_3CN , $(\text{CN})_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ y $\text{CH}\equiv\text{CCN}$ (Sagan y Miller, 1960; Ponnamperuma, 1976b; Young y Mc Elroy, 1976; Capone, et al., 1981).

4. Tierra primitiva.

Cuando se intenta simular en el laboratorio el ambiente primitivo de la Tierra, la formación de cianuros, nitrilos y aminonitrilos ocurre independientemente del tipo de energía utilizada sobre diferentes modelos de atmósferas (ver Tabla I-1). Por ello, parece razonable suponer la existencia de estos compuestos tanto en la atmósfera como en la hidrósfera primitiva.

Los cianuros y nitrilos poseen una alta solubilidad en el agua. No obstante, dada su alta volatilidad, es probable que no se hayan podido alcanzar concentraciones elevadas de estos compuestos en los océanos primitivos. Se ha sugerido que un mecanismo factible para la concentración de este tipo de compuestos, sería el congelamiento eutéctico (Miller y Orgel, 1974). Por ejemplo, la temperatura eutéctica de una mezcla de agua y ácido cianhídrico es de -21°C y en el estado eutéctico se encuentra el 75% en peso de HCN independientemente de la cantidad inicial (Miller y Orgel, 1974). Sin embargo, el congelamiento de grandes volúmenes de agua marina es mucho más complicado de lo que sugieren las evidencias experimentales, por lo que este tipo de mecanismo, en caso de que haya podido ser común en la Tierra primitiva, estaría restringido a zonas cercanas a los polos, y quizá no sería muy importante.

El pH de los océanos primitivos no se conoce, aunque el punto de vista de mayor aceptación es que los océanos eran ligeramente alcalinos (pH 8-9) (Fox y Dose, 1977). Bajo estas circunstancias, menos del 50% del ácido cianhídrico se encontraría en su forma disociada (reacción (2)), por lo que, el ión cianuro se encuentra en posibilidad de interactuar ionicamente con los cationes del agua marina (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , etc.) y por ende su volatilidad disminuiría notablemente. Esto sugiere la posibilidad de que en microambientes con poco volumen acuoso (charcas, lagunas, etc), donde el aumento de concentración de solutos no volátiles es posible debido a la evaporación, algunos cianuros podrían estar presentes, incluso a temperaturas mucho mayores a las del punto de ebullición del ácido cianhídrico.



Los nitrilos (RCN) presentan una disminución de volatilidad al aumentar el grupo alquilo (R). Si éste no presenta grupos polares adicionales (p.ej. NH_2), la solubilidad de éstos disminuye en el agua al aumentar el peso molecular del radical alquilo.

D. Formación de biomonómeros a partir de compuestos ciano.

Los cianuros y nitrilos reaccionan vía adición nucleofílica al carbono del grupo ciano en un amplio intervalo de pH. Pueden reaccionar con una gran variedad de compuestos como los aldehídos, las cetonas, las aminas (primarias, secundarias y amoníaco), los ácidos carboxílicos (y compuestos afines), los compuestos sulfhidrúlicos, los complejos metálicos, etc. (Schaefer, 1970). Un número reducido de estas reacciones son importantes desde el punto de vista de la química prebiótica, ya que las condiciones en las que se realizan éstas, no son relevantes para el ambiente primitivo de la Tierra.

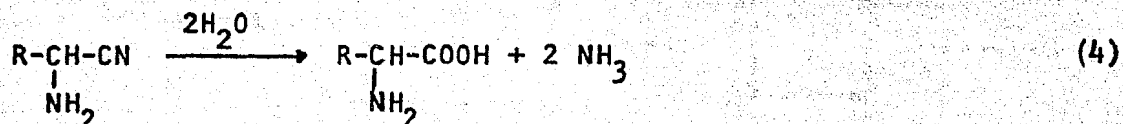
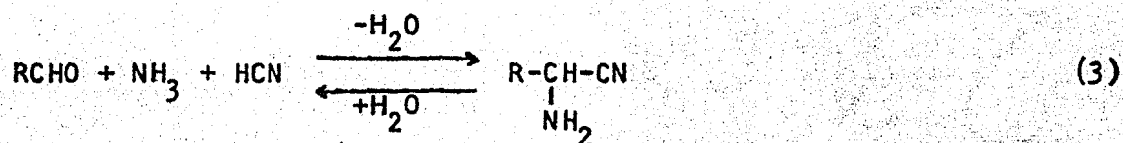
Las condiciones que se consideran generalmente en el laboratorio para simular el ambiente prebiótico son:

- a) medio anóxico
- b) pH alcalino
- c) moléculas iniciales con grupos funcionales del tipo: $\text{C}=\text{O}$, CN , NH_2 , etc.

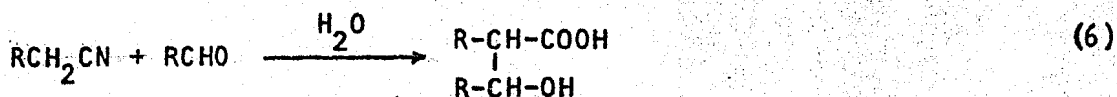
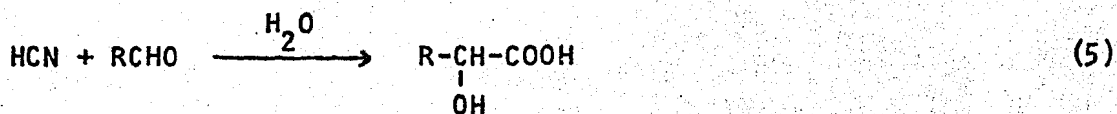
d) intermediarios del tipo R_2CHX , R_3CX ; donde $\text{X} = \text{CN}$, $\text{RC}=\text{O}$, NH_2 , etc.

Estas condiciones favorecen las reacciones de condensación, las cuales son catalizadas en medio básico (Negrón-Mendoza, 1982). Un ejemplo de este tipo de reacciones, en el que se encuentra involucrado el grupo

ciano, lo constituye la síntesis de α -aminoácidos mediante el mecanismo de Strecker. Esta reacción consiste en la condensación de tres moléculas: HCN, RCHO, NH_3 (reacciones (3) y (4)). Las variantes en la síntesis de Strecker con aminas (primarias y secundarias), nitrilos y cetonas conducen a la formación de aminoácidos más complejos que pueden ser de tipo biológico y no biológico (March, 1977).



De un modo similar se pueden formar α -hidroxiácidos ó β -hidroxiácidos partiendo de un aldehído y un cianuro ó nitrilo respectivamente (reacciones (5) y (6)); ó bien, la hidrólisis del cianuro o nitrilo produce el ácido carboxílico correspondiente (reacción (7)).



La condensación de cinco moléculas de HCN produce una molécula de adenina (Oró, 1961). Durante esta síntesis se forma como intermediario el diaminomaleonitrilo (DAMN), el cual puede producir una gran variedad

de compuestos heterocíclicos como dicianoimidazoles, dicianopirazinas, purinas (guanina, xantina, hipoxantina, entre otras), etc. (Ferris y Orgel, 1966; Begland, et al., 1974); ó bien, su hidrólisis produce glicina y ácido fórmico con rendimientos elevados (Miller y Orgel, 1974).

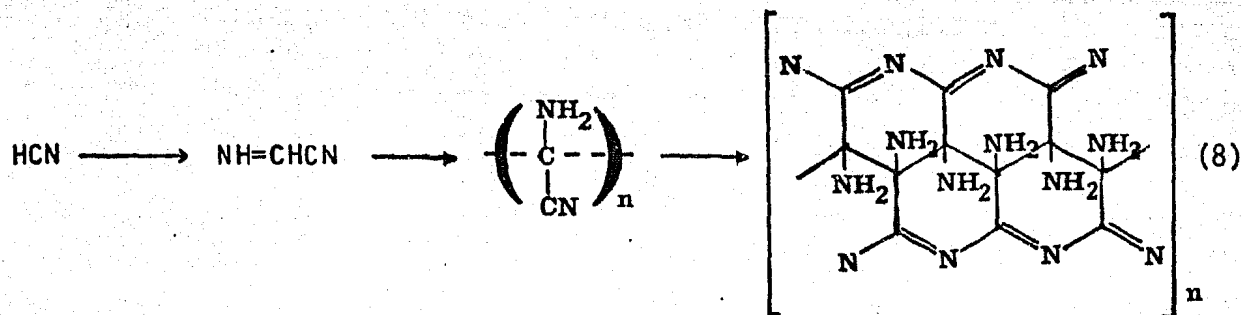
Las pirimidinas se han sintetizado mediante la condensación del cianoacetileno con cianato o urea produciendo citocina e indirectamente uracilo (Ferris, et al., 1968). El uracilo se puede sintetizar mediante la condensación de acrilonitrilo, β -aminopropionitrilo o β -propionamida con urea (Fox y Dose, 1977).

En algunos casos se pueden formar anillos pirrólicos mediante la adición electrofílica intramolecular de nitrilos de cuatro ó más átomos de carbono (Meryers y Sircar, 1970).

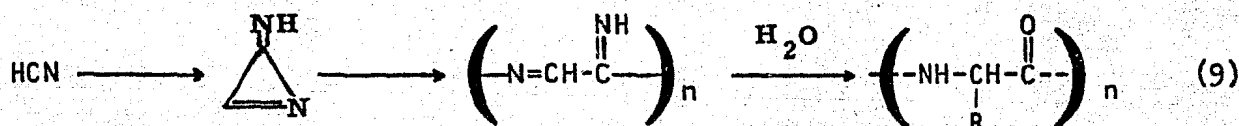
Los cianuros y nitrilos se oligomerizan iónicamente en medio básico produciendo una gran variedad de compuestos heterocíclicos y oligómeros lineales (Schaefer, 1970). Desde el punto de vista de la química prebiótica, el compuesto más estudiado es el ácido cianhídrico a pH=9.2.

Desde el siglo pasado se sabe que el ácido cianhídrico se oligomeriza produciendo un compuesto que ha sido llamado ácido azúlmico (Schaefer, 1970). La estructura química de este oligómero no se conoce en detalle pero, se han sugerido tres probables estructuras químicas:

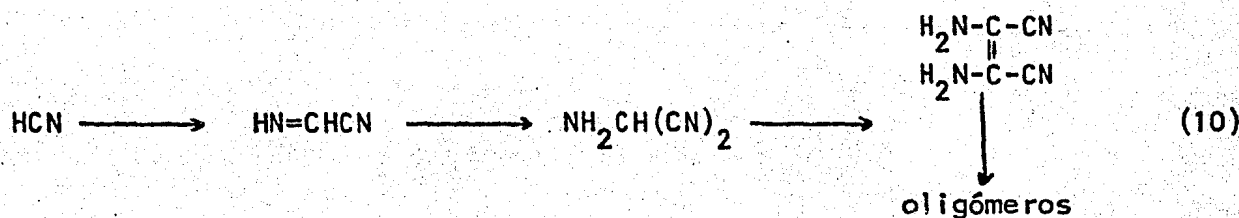
a) Völker (1960) propuso que los oligómeros están formados por subunidades del iminoacetnitrilo (dímero del HCN), el cual sufre entrecruzamiento entre los grupos amino y nitrilo formando un oligómero de naturaleza heterocíclica:



b) Matthews (1979), por otra parte, ha sugerido la estructura de un heteropolipéptido, el cual se formaría por la polimerización del azaciclopropenildenimino (dímero del HCN):



c) Ferris (1979), por el contrario, sugiere que este oligómero se forma por la oligomerización del DAMN (tetrámero del HCN) y no por su dímero, aunque no propone ninguna estructura en particular:



Existen argumentos experimentales que apoyan en parte a las tres posibilidades. Por ejemplo, la estructura del oligómero heterocíclico se encuentra apoyada por el hecho de que el oligómero no es soluble en agua, así como por sus bandas de absorción espectroscópicas y la formación de purinas y pirimidinas durante la hidrólisis (Vöiker, 1957, 1960). La naturaleza heteropolipeptídica se encuentra apoyada por la reacción posi-

tiva al ensayo de biuret, evidencias espectroscópicas y liberación de aminoácidos en la hidrólisis (Matthews, 1979). Sin embargo, una evidencia importante que demuestra la ausencia de oligopéptidos, es el hecho de que este oligómero no es fragmentado en dipéptidos ó aminoácidos al ser expuesto a la acción de enzimas proteolíticas (Ferris, et al., 1973).

Ferris y colaboradores han demostrado que el DAMN se forma rápidamente y de forma irreversible antes de que aparezcan los oligómeros del HCN (Ferris y Edelson, 1978); Ferris, et al., 1979); por lo que éste podría ser el monómero que se condensara para formar los oligómeros (Ferris y Edelson, 1978). Por estas razones, es probable que el ácido azúlmico sea una mezcla compleja de diferentes oligómeros.

Los análisis de resonancia magnética nuclear y pirólisis sugieren la presencia de los siguientes grupos funcionales en la fracción soluble en agua: carboxamida y carboxílico (Ferris, et al., 1981).

Un aspecto adicional en la química de los nitrilos, es la capacidad que presentan para catalizar reacciones de polimerización. Los más utilizados con este fin han sido: cianamida, diciandiamida, dicianamida, cianógeno, cianoguanidina y el DAMN. Estos agentes condensantes son eficientes en la formación de polipéptidos, polinucleotidos (Miller y Orgel, 1974), lípidos y fosfolípidos (Rao, et al., 1982) a partir de sus monómeros respectivos.

Las evidencias anteriores muestran que la mayoría de los monómeros de importancia biológica pueden ser sintetizados mediante reacciones de condensación de algunos cianuros y nitrilos, ó bien debido a la hidrólisis de algunos oligómeros del HCN, y que la formación de los biopolíme-

ros puede ser catalizada por algunos nitrilos en condiciones probables de la Tierra primitiva.

CAPITULO II

ALGUNOS ASPECTOS DE LA RADIOLISIS DE CIANUROS Y NITRILOS SIMPLES EN MEDIO ACUOSO

El comportamiento radiolítico de algunos cianuros y nitrilos simples en solución acuosa anóxica 0.1 M, ha sido estudiado en forma sistemática desde la década pasada, debido al interés que tienen las reacciones inducidas por la radiación ionizante en el triple enlace carbono-nitrógeno. Los sistemas analizados son los siguientes: HCN, NH_4CN , NaCN (o KCN), CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, $(\text{CH}_2\text{CN})_2$, NH_2CN , $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NHCN}$, NC-CN (Draganić y Dragnić, 1980b).

Para el caso de las soluciones acuosas diluídas, el esquema general de mayor aceptación es que al irradiarlas, prácticamente toda la energía es absorbida por las moléculas de agua; y los cambios químicos observados son producidos en forma secundaria (Spinks y Woods, 1976).

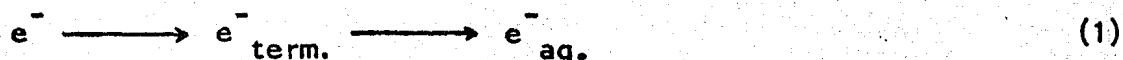
A. Interacción de la radiación ionizante con el agua.

El proceso se puede dividir en tres etapas: física, físico-química y química.

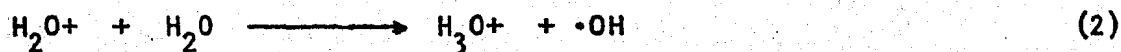
La etapa física es iniciada con el paso de la radiación a través de las moléculas del agua, dando lugar a la formación de iones, electrones secundarios y moléculas excitadas (H_2O^+ , e^- , H_2O^*), que constituyen cúmulos y agregados a lo largo de las trayectorias de los fotones. El

tiempo en el que este evento se realiza es precisamente el tiempo de interacción de la radiación con el agua, y dependiendo del tipo de radiación utilizada, puede variar de 10^{-14} - 10^{-16} segundos.

Las dos etapas siguientes no pueden ser separadas fácilmente una de la otra, pero la etapa fisico-química consiste en el establecimiento del equilibrio térmico del sistema, cuya duración puede ser del orden de 10^{-11} segundo o incluso menor. Los electrones formados se termalizan y posteriormente se hidratan;



y los iones H_2O^{+} pueden sufrir la transferencia de un protón de una molécula de agua vecina formando el ión H_3O^{+} , que posteriormente se hidrata;



mientras que las moléculas de agua excitadas pueden disociarse formando:



La etapa química consiste en las reacciones de estas especies activas entre ellas mismas o con otras moléculas de soluto presentes en el sistema, así como su difusión en el seno del mismo. El proceso global está resumido en la Figura II-1.

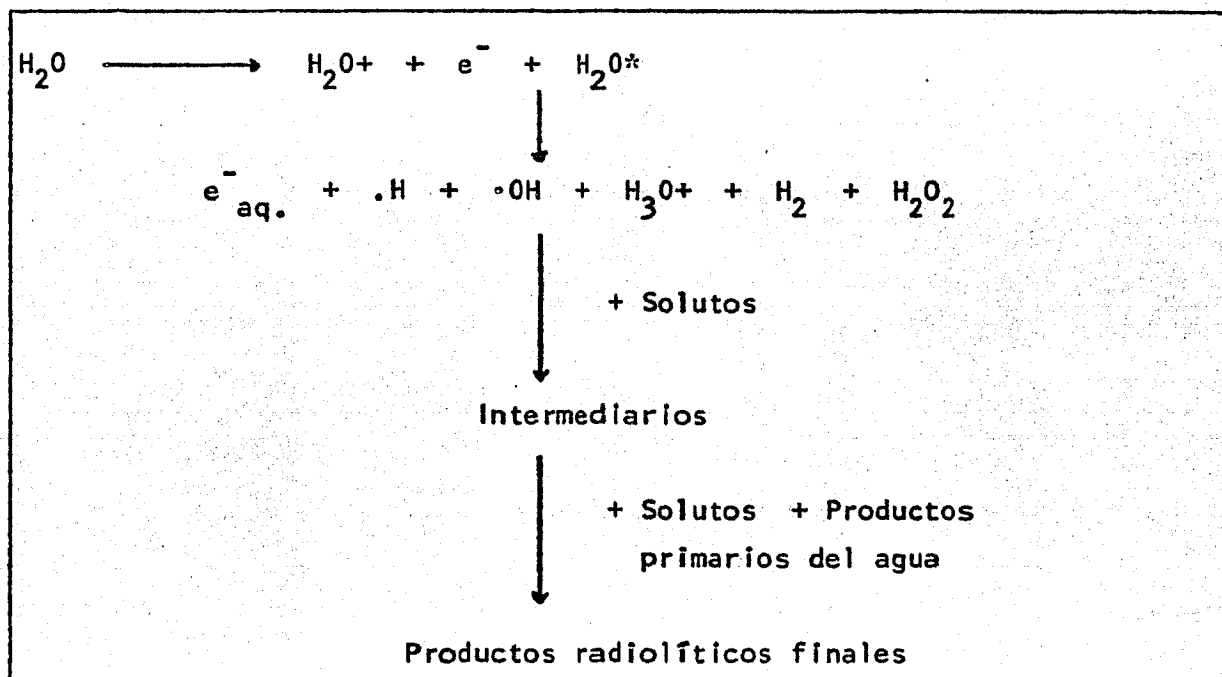
Entre estas especies, se pueden distinguir claramente dos tipos: aquellas que se comportan como reductoras ($H\cdot$, $e^{-}_{\text{aq.}}$), y otras que actúan como oxidantes ($\cdot OH$, H_2O_2).

Los rendimientos radioquímicos* (G) de las especies primarias va-

*Definido como el número de moléculas formadas o destruidas por cada 100 eV de energía depositada en el sistema.

rían dependiendo del tipo de radiación ionizante, así como también del pH (Draganić y Draganić, 1971).

Figura 11-1. Esquema de radiólisis del agua líquida y de soluciones acuosas diluidas.

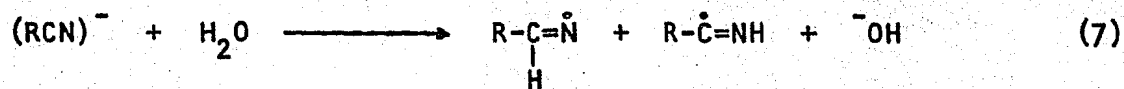
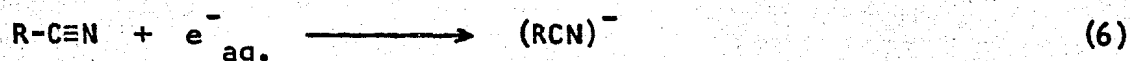
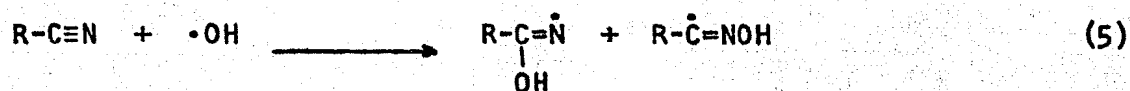
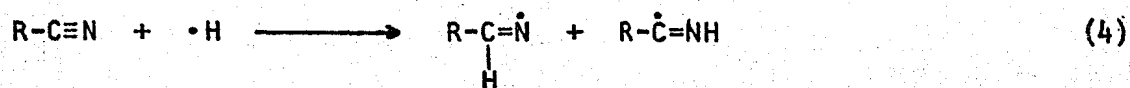


Cuando alguna solución acuosa diluida de cualquier compuesto es expuesta a la radiación ionizante, la energía es prácticamente depositada en las moléculas de agua, de forma que los productos radiolíticos de ésta atacan al soluto, generando una gran variedad de compuestos estables. La acción directa de la radiación sobre el soluto parece ser de poca importancia, sobre todo cuando se trabaja con soluciones de concentración de 0.1 M o menor (Spinks y Woods, 1976).

B. Interacción de los productos primarios de la radiólisis del agua con los compuestos ciano.

El principal punto de ataque de los productos primarios ($\text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$

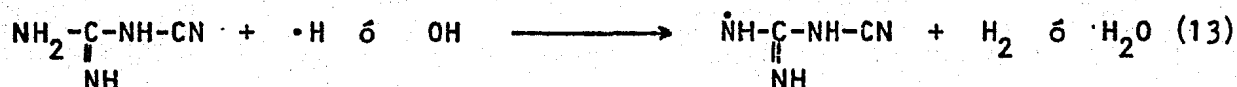
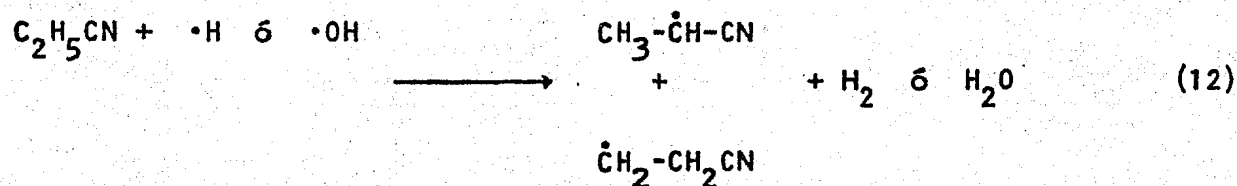
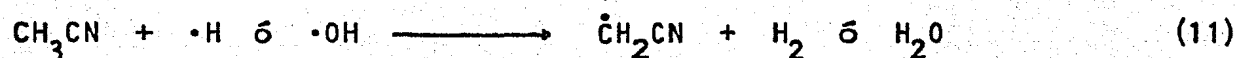
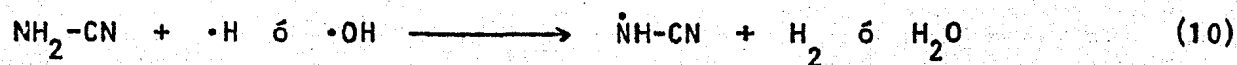
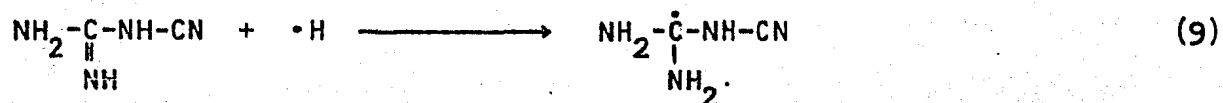
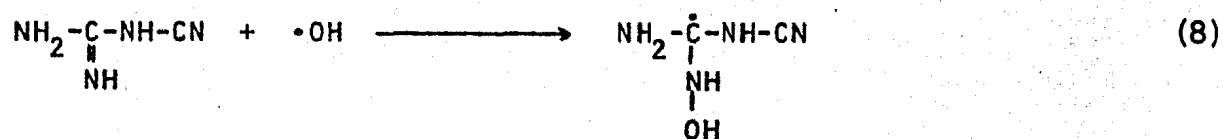
+ $e^-_{aq.}$) es el triple enlace carbono-nitrógeno, independientemente del sustituyente que posea el grupo ciano (reacciones (4) a (7)). Lo anterior se ha podido demostrar mediante experimentos de radiólisis de pulsos acoplados con técnicas de cinética rápida, y con experimentos de cinética por competencia, en los cuales se han podido detectar algunas de estas especies transitorias (Draganić, et al., 1971, 1973, 1976a, 1978a).



Las constantes de velocidad de estas reacciones dependen de la naturaleza del sustituyente, pero se puede decir que para los radicales hidrógeno e hidroxilo son del orden de $10^6-10^7 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, mientras que para el electrón hidratado son de $10^8-10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ (Draganić, et al., 1971, 1973, 1976a, 1978a, b, 1979).

Las reacciones de adición al triple enlace son las más importantes. Sin embargo, pueden presentarse reacciones que involucran directamente a los sustituyentes: de adición si el sustituyente es insaturado (reacciones (8)-(9)), o de abstracción si es saturado (reacciones (10)-(13)); aunque en general ambos tipos de reacciones suelen tener un rendimiento menor al 5% con respecto a las del triple enlace carbono-nitrógeno

(Draganić, et al., 1976c, 1978a,b, 1979).



El comportamiento radioquímico de los compuestos RCN depende considerablemente de la naturaleza del sustituyente, debido a los efectos inductivos y/o mesoméricos. El pH al que ocurre la irradiación influye de manera importante en la G de descomposición del soluto, sobre todo en los cianuros (Tabla II-1) (Draganić, et al., 1973).

Los intermediarios producidos en las reacciones (4) a (13) son especies químicas altamente reactivas de vida corta, que pueden desproporcionarse, dimerizarse ó reaccionar con el soluto (RCN), llevando a la formación de una gran variedad de productos radiolíticos finales. Entre ellos se han podido identificar aproximadamente 30 compuestos diferentes,

cuando los cianuros y nitrilos son irradiados a dosis del orden de los Mrads. Del 50-80% de los átomos de carbono y nitrógeno de las moléculas RCN descompuestas, son utilizadas en la formación de moléculas más complejas, principalmente oligómeros, de los cuales, sólo algunos han podido ser caracterizados químicamente.

Puesto que la concentración de los productos radiolíticos aumenta con la dosis de irradiación, éste tipo de sistemas suelen ser irradiados a dosis altas, para que se produzca una cantidad apreciable de productos que pueda ser detectada mediante técnicas físico-químicas usuales. No obstante, los valores G de formación que se citan en este trabajo, son precisamente los rendimientos iniciales, es decir, aquellos determinados en las dosis más bajas posibles.

Tabla II-1. G de descomposición de algunos cianuros y nitrilos simples a diferentes pH's.

RCN	pH	G(-RCN)
HCN	2.4	5.8
	6.0	13.8
NH ₄ CN	9.2	6.5
NaCN	11.3	5.2
NH ₂ CN	2.4	6.5
	5.0	6.6
NH ₂ C(=NH)NHCN	6.0	a
CH ₃ CN	6.0	3.3
C ₂ H ₅ CN	6.0	4.0

a. Despreciable, incluso a dosis del orden de 40 Mrads.

C. Moléculas pequeñas identificadas en los diferentes sistemas.

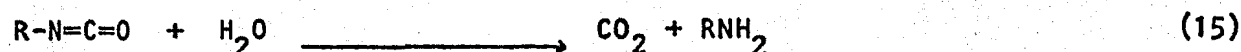
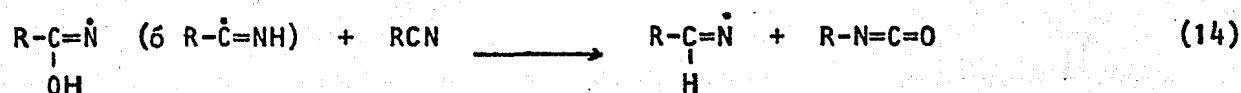
1. Hidrógeno molecular y peróxido de hidrógeno.

Se originan por la descomposición de las moléculas del agua. El hidrógeno se va acumulando, presentando una G de formación de aproximadamente 0.4; mientras que el peróxido de hidrógeno se descompone en la oxidación de algunos productos radiolíticos.

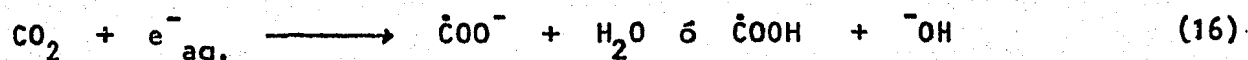
2. Dióxido de carbono.

Se forma en todos los sistemas con una $G(\text{CO}_2) = 0.1-0.2$, siendo uno de los productos más importantes en la radiólisis del HCN, en donde su $G(\text{CO}_2)$ es de 0.8.

El origen de ésta molécula puede explicarse a través de las reacciones (14)-(15).



Debido a la gran solubilidad del CO_2 en el agua, ésta molécula puede ser atacada por el $e^-_{\text{aq.}}$ formando el ión-radical $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$ (reacción (16)).

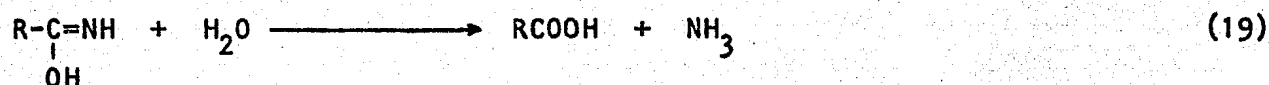
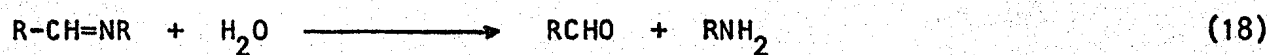
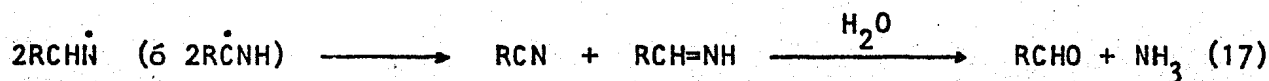


3. Amoníaco y aminas.

El amoníaco es un producto que se forma en todos los sistemas con un rendimiento elevado, $G(\text{NH}_3) \sim 4.9$. Las aminas sólo se han detectado en so-

luciones de acetonitrilo y propionitrilo (metil-amina y etil-amina respectivamente) con rendimientos menores al del amoníaco.

Su formación se puede explicar por algunos mecanismos como desproporción (reacción (17)-(19) ó por reacciones de los radicales libres con el soluto (reacción (15)).



4. Aldehídos y cetonas.

Los compuestos identificados dependen del sistema. Por ejemplo, en los cianuros se ha identificado formaldehído (Draganić, et al., 1976b, 1977a), en tanto que en acetonitrilo se han detectado glioxal, acetaldehído, propionaldehído, biacetilo y dicetopropanal (Draganić, et al., 1980b). En propionitrilo sólo se ha identificado propionaldehído (Draganić, et al., 1976c). En todos estos casos, la G de formación es de 1.5.

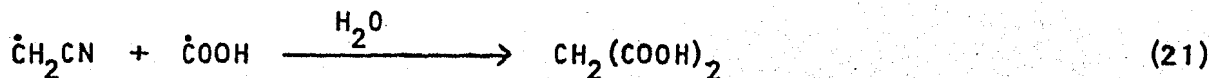
Los mecanismos de formación se muestran en las reacciones (17) y (18).

5. Ácidos carboxílicos.

Hasta el momento, sólo se han identificado en las soluciones de acetonitrilo los siguientes ácidos: succínico, malónico, fumárico, maléico y pirúvico, y se calcula que su concentración es del orden de 0.03 mM

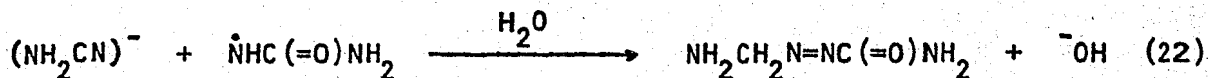
(Draganić, et al., 1980b).

Los mecanismos de formación de algunos de los ácidos se muestran en las reacciones (19), (20) y (21)



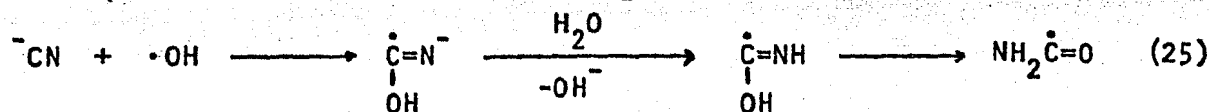
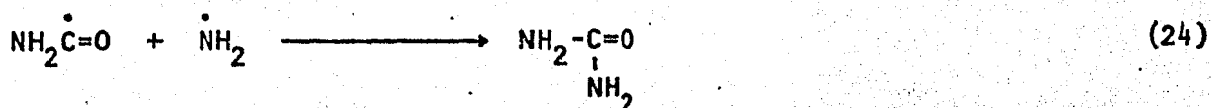
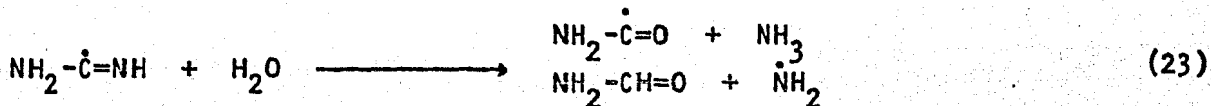
6. Metilaminoazoformamida.

Sólo se ha detectado en cianamida, aunque su rendimiento no ha podido ser calculado. El mecanismo de formación se encuentra ejemplificado en la reacción (22) (Draganić, et al., 1978b).



7. Urea.

Sólo se ha detectado en soluciones de cianuro de amonio, representando aproximadamente el 26% de los productos no volátiles, y en cianamida, siendo un producto poco abundante, $G(\text{Urea})=0.2$. Los mecanismos por los cuales se forma se presentan en las reacciones (23), (24) y (25) (Draganić, et al., 1978b, 1980a).



8. Aminoácidos.

En soluciones de CN^- , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ se han detectado cantidades pequeñas de aminoácidos libres, aunque se cree que estos compuestos son formados por la hidrólisis de algún oligómero.

Se ha demostrado que el único aminoácido libre que se forma es la arginina al irradiar cianamida, con una G de 0.2 y 0.06 a pH 2.4 y 6 respectivamente (Draganić, et al., 1978b).

El mecanismo de formación no está establecido, pero se cree que las reacciones producidas entre los radicales de las reacciones (4)-(7) conducirían a la formación de radicales mayores que se hidrolizarían formando arginina.

9. Diamino maleonitrilo.

Sólo se ha podido detectar en cianógeno y cianuro de amonio; su rendimiento radioquímico es del orden de 10^{-3} . La importancia de este compuesto estriba en que por hidrólisis produce glicina, y con la adición de una molécula de HCN, adenina.

10. Bases nitrogenadas.

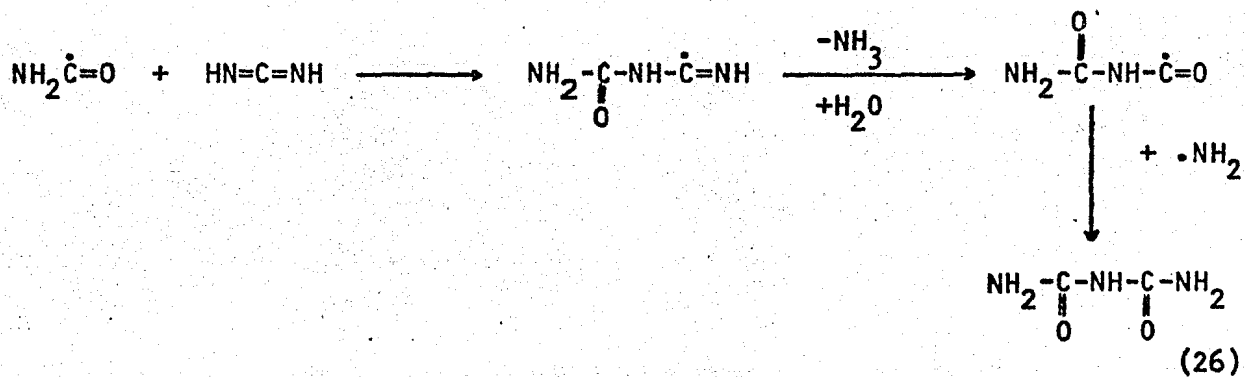
No se tiene información de estos compuestos en la radiólisis de cianuros y nitrilos. No obstante, se ha reportado la síntesis de adenina a partir de la irradiación beta o gamma de una mezcla de metano, amoníaco, hidrógeno y agua. Se cree que el mecanismo involucrado para su formación es mediante la pentamerización del HCN, el cual es uno de los intermediarios detectados en el experimento (Ponnamperuma, et al., 1963).

11. Reacción positiva al ensayo de Biuret.

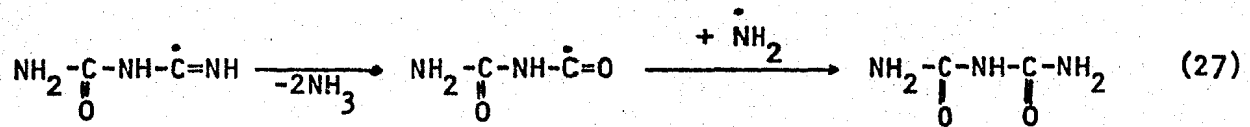
Existe un producto radiolítico obtenido a partir de las soluciones de cianamida y su dímero, que da prueba positiva al enlace amida, aunque no es de naturaleza peptídica. La G de este producto es de 1.6 y 0.4 a pH 2.4 y 5 en cianamida, mientras que para las soluciones de diciandiamida es de 1.0 y 0.3 a pH ácido y neutro respectivamente.

El mecanismo de formación y naturaleza química de este producto se muestra en las reacciones (26) y (27).

Cianamida:



Diciandiamida:



D. Oligómeros.

La mayor parte de los productos radiolíticos se encuentran bajo la forma de oligómeros. Es muy probable que se obtenga una gran variedad de productos, aunque hasta la fecha pocos compuestos han sido estudiados de forma satisfactoria. En muchos de los casos, las muestras irradiadas han sido sometidas a un fraccionamiento cromatográfico. Algunas

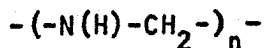
de estas fracciones posteriormente han sido hidrolizadas y analizadas con el objeto de obtener alguna información acerca de su naturaleza química (Draganić, et al., 1976b,c, 1977a, b, c, d, 1978b, 1980a,b; Draganić y Draganić, 1979, 1980b; Niketić, et al., 1982a, b; Jovanović, et al., 1982).

En el caso de las soluciones de HCN, el 79% de los productos corresponden a oligómeros, mientras que en las soluciones de NH_4CN sólo el 50%. En el caso de los nitrilos no se conoce su abundancia.

La formación de los oligómeros se debe a procesos de oligomerización en cadena, iniciado por los radicales producidos en las reacciones (1)-(10). Este proceso se ve favorecido por el carácter insaturado de los compuestos ciano.

1. Oligoimida.

Representa el 16% de los productos en las soluciones de NH_4CN ; y cuando es sometida a hidrólisis, libera algunos aminoácidos en pequeñas cantidades. No presenta enlaces amídicos, y su estructura química probable es la siguiente:



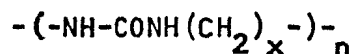
2. Oligómero de tipo Urea-aldehído.

Es un producto muy importante en las soluciones de NH_4CN ; su concentración no ha podido ser calculada, pero se estima que representa el 40% de los productos no volátiles.

Presenta características de enlace amida, aunque la cantidad de es-

tos varía. Se ha calculado que en promedio el 30% de la masa total del oligómero está constituido por enlaces amídicos.

El producto, cuando es hidrolizado, libera aminoácidos, lo que ha hecho pensar que su estructura química sea la siguiente:



3. Heterooligoamida.

Se ha encontrado en diferentes fracciones de las soluciones de acetonitrilo. En los hidrolizados se han detectado aminoácidos proteínicos y no proteínicos en pequeñas cantidades, lo cual ha sugerido que se trata de un oligómero con pequeños fragmentos de enlace amídico.

4.- Oligómero con fragmentos polihidróxi.

Es un producto poco abundante que ha sido aislado de las soluciones de acetonitrilo. Su identificación se basó en la interpretación de espectros infrarrojo, así como también a partir de los productos que se liberan durante su hidrólisis. Algunos de los productos de los hidrolizados han sido identificados como glicolaldehído, ramnosa, arabinosa, ribosa, α y β glucosa.

5. Oligómero que libera glicina bajo hidrólisis.

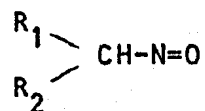
Se calcula que aproximadamente el 8.2% de los productos radiolíticos en las soluciones de NH_4CN está constituido por este compuesto.

No presenta enlaces amídicos, aunque en su hidrólisis se libera glicina, la cual representa el 55% de la masa total del oligómero.

6. Compuestos Nitrosos.

Se ha encontrado un compuesto de carácter hidrofóbico con fragmentos que poseen grupos nitrosos en las muestras irradiadas de propionitrilo.

Su estructura probable es la siguiente:



Las R_1 y R_2 pueden variar, pero lo que es importante es que este tipo de compuestos son muy eficientes en la captura de radicales libres de vida corta, convirtiéndolos en radicales libres de vida muy larga.

7. Oligómeros con fragmentos peptídicos.

Se forman en todos los sistemas discutidos, en proporciones considerables. Aunque su estructura química no es conocida en detalle, dan prueba positiva a la reacción de Biuret, presentan bandas características de enlace amídico en el infrarrojo y liberan aminoácidos proteínicos y no proteínicos en mezclas racémicas por hidrólisis. Estas evidencias han permitido suponer que estos oligómeros presentan fragmentos con enlace peptídico.

Existe una evidencia adicional que demuestra que pequeños fragmentos (entre un 10-30%) de los enlaces peptídicos de este oligómero corresponden a oligopéptidos, ya que cuando estos compuestos son expuestos a la acción de enzimas proteolíticas (pronasa y M aminopeptidasa), se liberan L-aminoácidos. Lo más interesante es que estos oligopéptidos no son formados por reacciones de condensación a partir de aminoácidos, sino que se forman por procesos de oligomerización vía radicales libres.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el objeto de continuar las investigaciones de la radiólisis de cianuros y nitrilos simples, se decidió investigar la posibilidad de formación de productos carboxílicos y cetónicos formados en las soluciones acuosas de los siguientes compuestos: HCN, NH_4CN , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ y la mezcla equimolecular de HCN y CH_3CN .

A. Preparación del material de vidrio.

El material de vidrio fue tratado mediante los procedimientos recomendados para la química de radiaciones (O'Donnel y Sangster, 1970). Este método consiste en sumergir el material en una mezcla caliente ($\sim 50^\circ\text{C}$) de ácidos nítrico y sulfúrico, seguida por un abundante enjuague con agua de diferentes grados de pureza (potable, destilada, tridestilada). Finalmente, el material es colocado en una mufla a 300°C durante media hora.

B. Purificación del agua.

El agua destilada (colectada en un aparato Corning AG-1b) fue destilada sucesivamente de una solución alcalina de permanganato de potasio, luego de una solución ácida de dicromato de potasio y finalmente, sin agregar reactivos.

C. Reactivos.

El acetonitrilo y propionitrilo utilizados fueron de la pureza más

alta disponible en el mercado (Merck y Aldrich Chemical Co.). El ácido cianhídrico fue generado previo a la irradiación en un dispositivo con atmósfera controlada (Azamar y Draganić, 1982) y burbujeado en agua tri-distilada anóxica. Su concentración fue determinada por el método de titulación argentométrica (Bassett, et al., 1978). En el caso del cianuro de amonio, se preparó mediante la adición de una solución de concentración conocida de hidróxido de amonio a la solución de ácido cianhídrico.

D. Preparación de las muestras para irradiar.

Se colocaron cincuenta mililitros de agua tri-distilada en jeringas adaptadas y se burbujearon con argón durante treinta minutos (O'Donnel y Sangster, 1970). Esto se hizo con el objeto de eliminar el oxígeno disuelto en el agua. Posteriormente se le agregó una cantidad conocida del nitrilo para obtener la concentración deseada. En el caso de los cianuros, el sistema utilizado para generar el ácido cianhídrico estaba acoplado con una salida para colocar la jeringa. En todos los sistemas se utilizó una concentración de 0.1M.

E. Procedimiento para la irradiación.

Inmediatamente después de preparar las muestras, se colocaron en el centro de una fuente de ^{60}Co (Gammabeam 650 del CEN, UNAM). El irradiador tiene una actividad nominal de 50 000 Ci, presentando una intensidad de dosis de 11 KGy/h* bajo las condiciones de trabajo y en el período de experimentación (Azamar, 1982). Las dosis totales fueron:

* 1 KGy es la unidad de dosis absorbida por el sistema y equivale a 6.23×10^{15} eV/g.

80 KGy para el HCN, 110 KGy para el NH_4CN y 150 KGy para el CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Estas dosis fueron usadas porque en el caso de los cianuros es justamente donde se obtiene el 50% de descomposición, mientras que para los nitrilos corresponde a 23% y 39% para acetonitrilo y propionitrilo respectivamente. Los nitrilos no fueron irradiados a dosis más altas porque existen limitaciones técnicas al irradiar a dosis superiores de los 200 KGy.

Con el objeto de estimar la influencia de la dosis en función de la concentración de los productos analizados, las muestras se irradiaron a diferentes dosis en un intervalo comprendido entre 1 KGy - 200 KGy.

Las irradiaciones se realizaron generalmente a temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$), pero en algunos casos fueron hechas a bajas temperaturas mediante un baño de temperatura controlada ($\sim 7^\circ\text{C}$).

Inmediatamente después de la irradiación, se procedió al análisis de los productos radiolíticos.

F. Procesamiento para el análisis de las muestras.

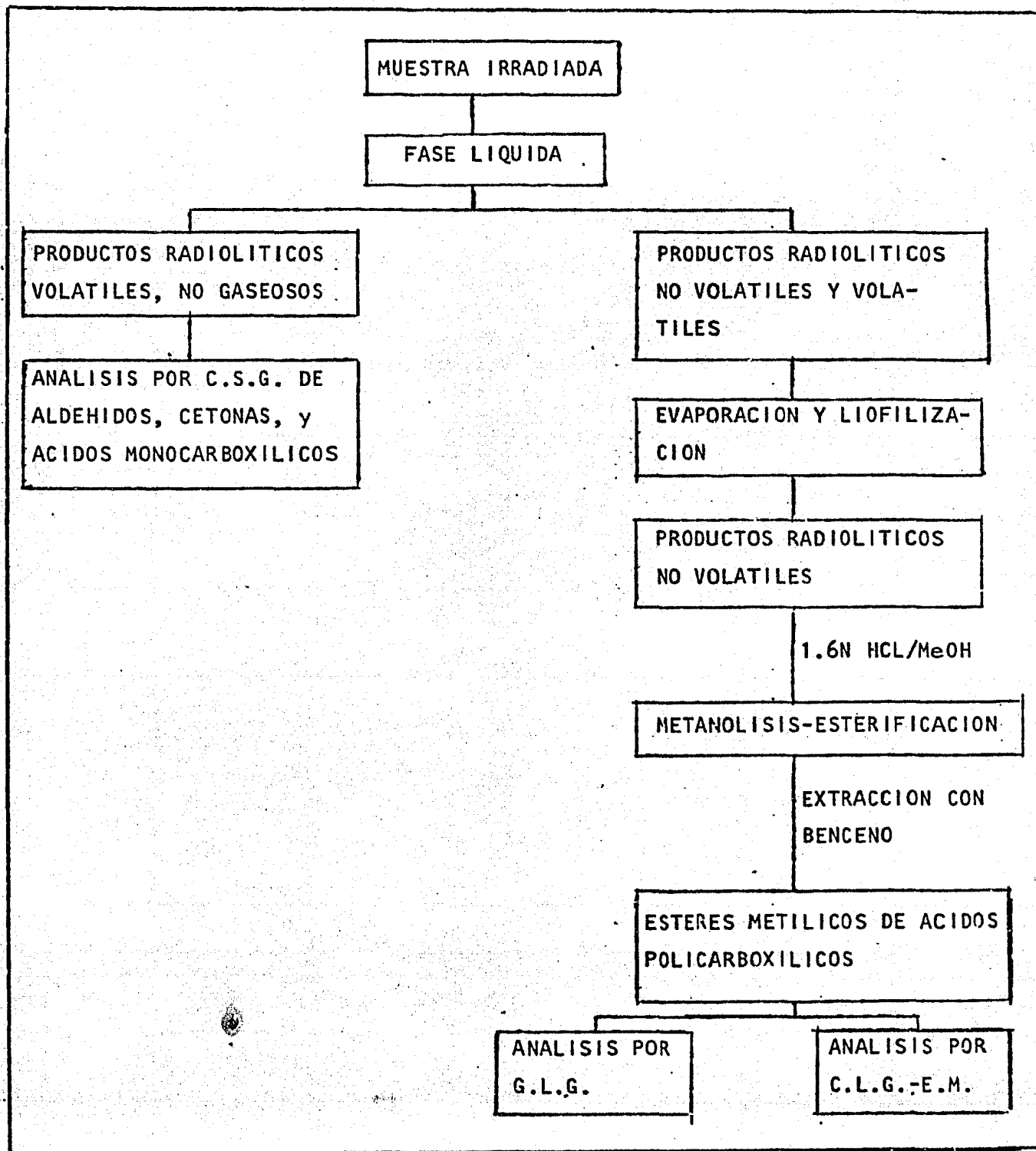
Los solventes y reactivos utilizados, durante el procedimiento para el análisis químico, fueron purificados mediante técnicas estándares (Perrin *et al.*, 1966)

En la figura III-1 se muestra el esquema general de análisis de los diferentes productos radiolíticos.

1. Aldehídos, cetonas y ácidos monocarboxílicos de cadena corta.

Para el análisis de este tipo de compuestos se inyectó en un cromatógrafo de gases una alícuota de 5 microlitros de la solución irradiada

Figura III-1. Esquema general de análisis de las muestras irradiadas de cianuros y nitrilos.



sin ningún tratamiento previo. El equipo usado fue un cromatógrafo de gases Varian Aerograph 2400 con detector de ionización de flama, el cual esta acoplado a un integrador Hewlett-Packard terminal 3388A. Se utilizó nitrógeno como gas acarreador (Flujo del nitrógeno: 30 ml/min.). Dos tipos de columnas se utilizaron para este propósito:

a) Una columna de acero inoxidable de cuatro pies de largo por 1/8 de pulgada de diámetro, empacada con Chromosorb 102 de 80/100 mallas. El programa de temperatura empleado fue desde 60°C hasta 230°C, con un incremento de 6°C/min.

b) Una columna de acero inoxidable de 6 pies de largo por 1/8 de diámetro empacada con 15% de Carbowax 1540 en Chromosorb Q de 80/100 mallas. La temperatura de la columna se mantuvo a 60°C por veinte minutos y después se aumentó hasta 175°C con un incremento de 4°C/min.

Durante el análisis, las muestras irradiadas se mantuvieron en un baño de hielo a 0°C.

2. Acidos policarboxílicos.

La baja volatilidad de los ácidos policarboxílicos dificulta su análisis directo mediante técnicas cromatográficas en fase de vapor. Por esta razón, fue necesario preparar los ésteres metílicos correspondientes mediante la siguiente técnica (Negrón-Mendoza y Navarro-González, 1982):

Las soluciones irradiadas (300 ml en los cianuros, 350 ml en los nitrilos y 300 ml en la mezcla HCN + CH₃CN) fueron evaporadas en un ro-

tavapor a 45°C hasta un volúmen de aproximadamente 15 ml, el cual fue liofilizado posteriormente. El residuo fue resuspendido en una solución de HCl en metanol anhidro 1.6N (15 ml) y calentado en baño maría (60-70°C) durante una hora. Posteriormente, esta solución se evaporó con una corriente de aire anhidro limpio hasta reducirla a un volúmen de aproximadamente 3 ml. A éste, se le agregó 4 ml de benceno y 1 ml de agua destilada; se agitó durante 3 minutos extrayéndose la fase orgánica que contenía los ésteres metílicos. Este último procedimiento se repitió dos veces, agregando solamente benceno. Finalmente, la fracción bencénica conteniendo los ésteres se redujo hasta un volumen de 0.2 ml, y se inyectó una alícuota de 5 microlitros en un cromatógrafo de gases.

El análisis de los ésteres metílicos se realizó mediante dos métodos diferentes:

a) Cromatografía de gases: se usó una columna de dos pies de largo y 1/8 de pulgada de diámetro, empacada con 10% de Reoplex 400 en Chromosorb W lavado con ácido y silanizado, de 80/100 mallas. El programa de temperatura empleado fue de 60°C hasta 200°C con un incremento de 4°C ó 6°C por minuto. El detector usado fue de ionización de flama. Se usó nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 30 ml/min.

b) Cromatografía de gases-espectrometría de masas: (técnica de impacto electrónico)*. Se usó un sistema Hewlett-Packard 5992. La sepa-

* Se agradece al Prof. C. Ponnamparuma (Lab. de evolución química de la Univ. de Maryland, E.U.) las facilidades brindadas para la realización de este análisis.

ración cromatográfica se realizó mediante una columna capilar de 50 m de longitud y 1/16 de pulgada de diámetro, recubierta con SE-30. El programa de temperatura utilizado fue de 80°C hasta 270°C con un incremento de temperatura de 4°C/min, manteniéndola isoterma a 80°C y a 270°C durante 2 y 20 minutos respectivamente. El gas acarreador fue helio con un flujo de 2 ml/min.

G. Análisis

1. Identificación de los productos.

a) Aldehídos, cetonas y ácidos monocarboxílicos de cadena corta.

Su identificación se basó en la comparación de sus tiempos de retención y coinyecciones con estándares conocidos en dos columnas diferentes.

b) Ácidos policarboxílicos.

Se identificaron basándose en sus tiempos de retención, coinyecciones con estándares conocidos y mediante su patrón de fragmentación por espectrometría de masas.

2. Análisis cuantitativo.

a) Aldehídos, cetonas y ácidos de cadena corta.

Se realizaron curvas de calibración absoluta para los productos identificados con el objeto de estimar su concentración.

b) Ácidos policarboxílicos.

Debido a que en la mayoría de los casos se formaron de veinte a más

de treinta productos por sistema, la estimación de sus concentraciones se realizó mediante curvas de calibración absoluta para ciertos ésteres metílicos. Para el caso de los ácidos dicarboxílicos se realizaron curvas para ácidos de dos, cuatro y cinco átomos de carbono (oxálico, succínico y glutárico respectivamente). Para los tricarboxílicos sólo se estimó su concentración mediante la curva de calibración del éster del ácido trans-aconítico.

En todos los casos, los ésteres fueron purificados mediante destilación a presión reducida.

CAPITULO IV

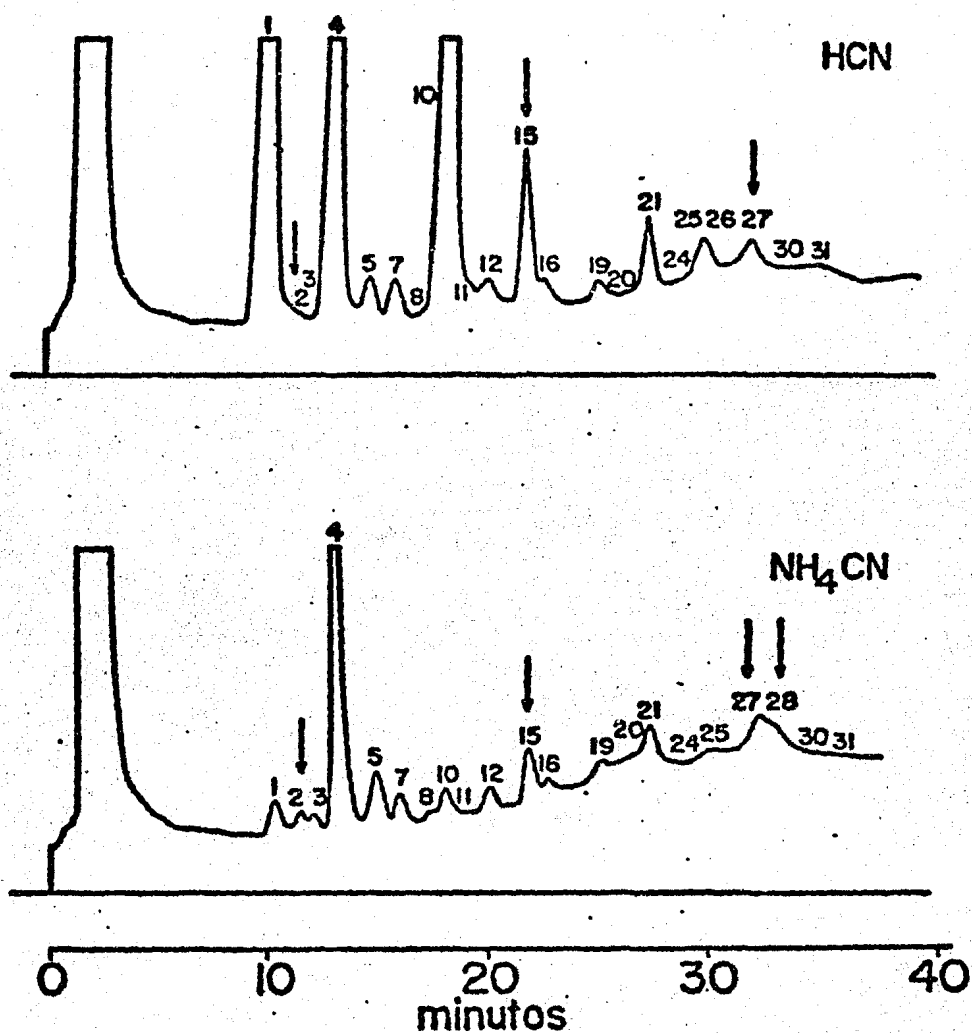
RESULTADOS Y DISCUSION

A. Acidos policarboxílicos.

El análisis de las muestras de HCN, NH_4CN , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ y $\text{HCN} + \text{CH}_3\text{CN}$ en solución acuosa reveló la presencia de aproximadamente treinta ácidos policarboxílicos. Los compuestos detectados muestran una distribución de carbonos de C_2 a C_7 , siendo de carácter di y tricarboxílico. Los más abundantes en las muestras de cianuros se encuentran comprendidos entre dos y cuatro átomos de carbono de tipo dicarboxílico. En los nitrilos, los más abundantes fueron de cuatro, cinco y seis átomos de carbono de tipo dicarboxílico, y de seis y siete átomos de carbono de tipo tricarboxílico. En las Figuras IV-1, IV-2 y IV-3 se presentan algunos cromatogramas típicos de los ésteres metílicos estudiados. El intervalo comprendido entre los picos número 1 y 20 en los cromatogramas de las Figuras IV-1 a IV-3 representa la región de los ácidos dicarboxílicos, mientras que del número 21 en adelante representa la de los tricarboxílicos. En los sistemas estudiados no se detectaron ácidos tetracarboxílicos.

La identificación de la mayoría de los ácidos policarboxílicos se basó mediante la comparación de sus tiempos de retención y coinyecciones con estándares puros, así como el patrón de fragmentación de sus espectros de masas (Figura IV-4). Algunos ácidos policarboxílicos no pudieron ser identificados debido a que el compuesto probable no fue accesible en el mercado y por consiguiente no se pudo comparar su comportamiento cromatográfico, y en algunos casos, por la complejidad de sus

Figura IV-1. Cromatogramas de los Esteres Metilicos de los Cianuros Simples.

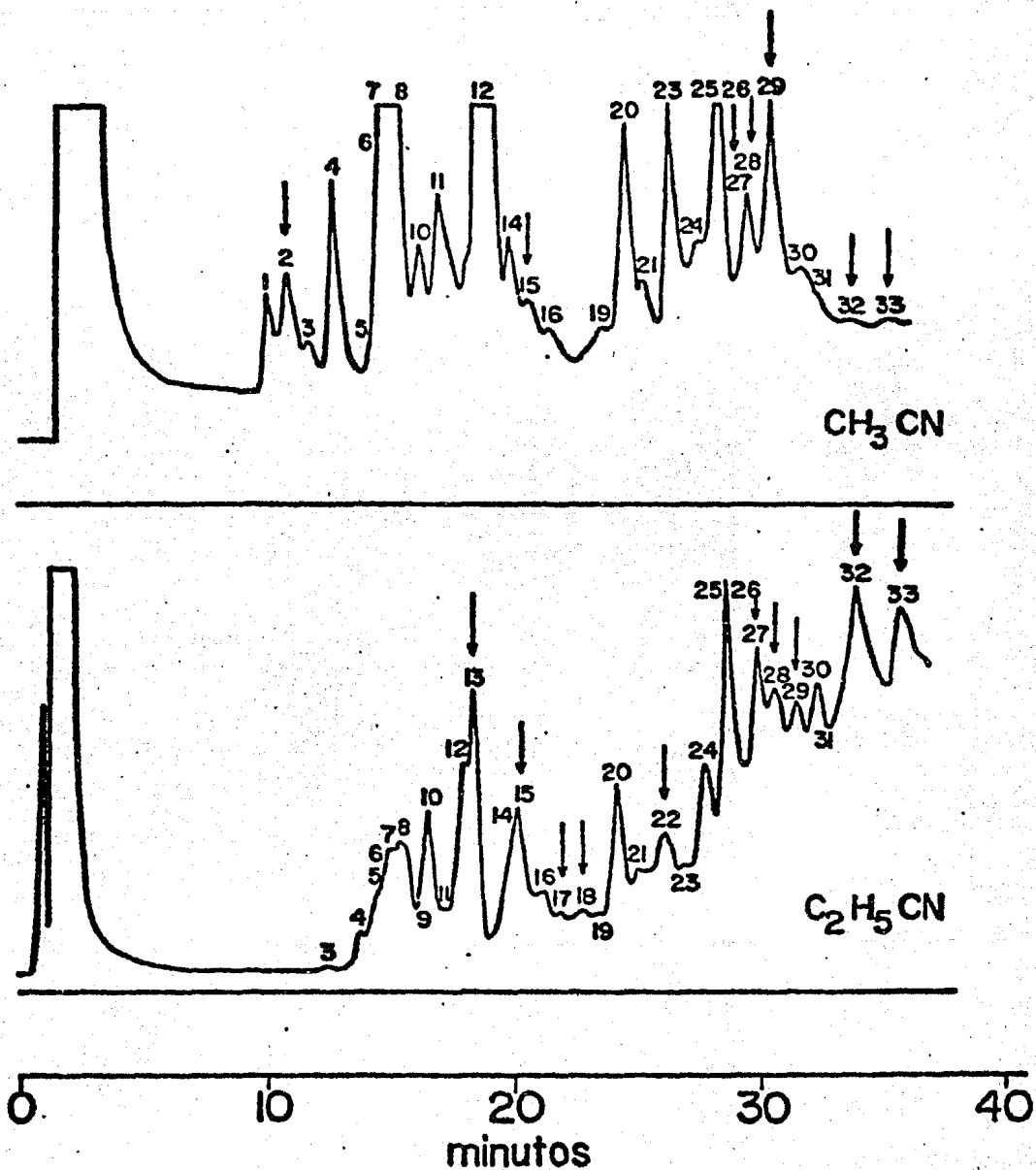


Columna utilizada: Reoplex 400.

- 1) Oxálico, 3) Metil malónico, 4) Malónico, 5) Fumárico,
- 6) Metil succínico, 7) Succínico, 8) 1,2-Dimetilsuccínico,
- 9) Mesacónico, 10) Maléico, 11) Itacónico-citracónico,
- 12) Glutárico, 14) Citramálico, 16) Adípico, 19) Málico,
- 20) Pimélico, 21) Carboxi-succínico, 23) 1 metil tricarbalfílico,
- 24) 2 metil tricarbalfílico, 25,26) Tricarbalfílico y/o Aconítico,
- 30) 1,2,4 Butantricarboxílico, 31) Cítrico.

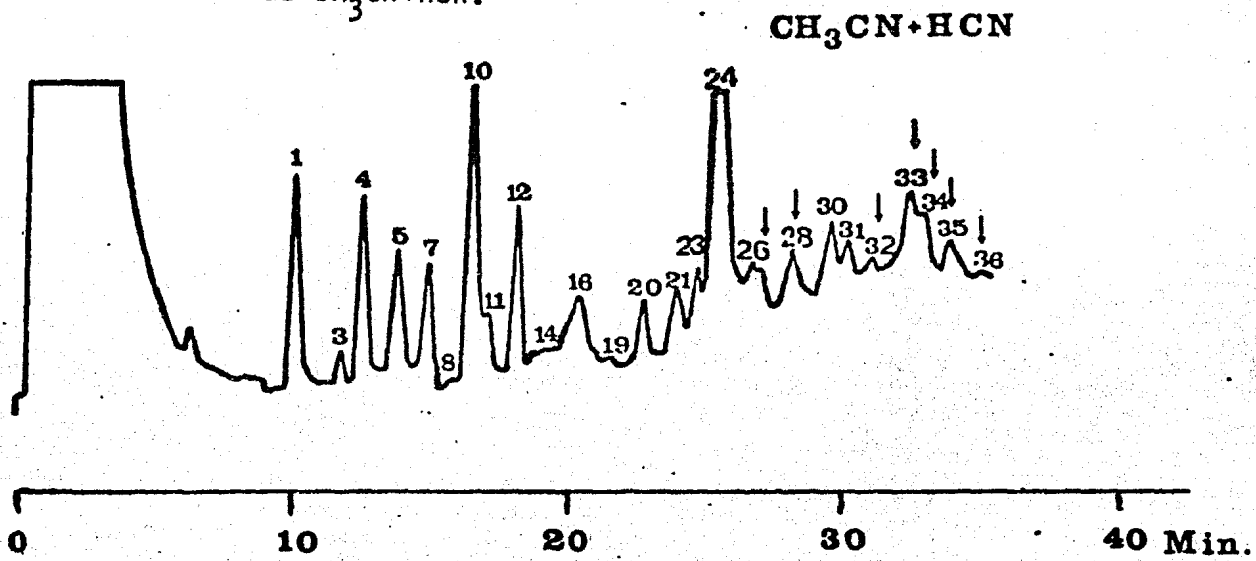
Los picos señalados con flechas son ácidos carboxílicos no identificados.

Figura IV-2. Cromatogramas de los Esteres Metílicos de los Nitrilos Simples.



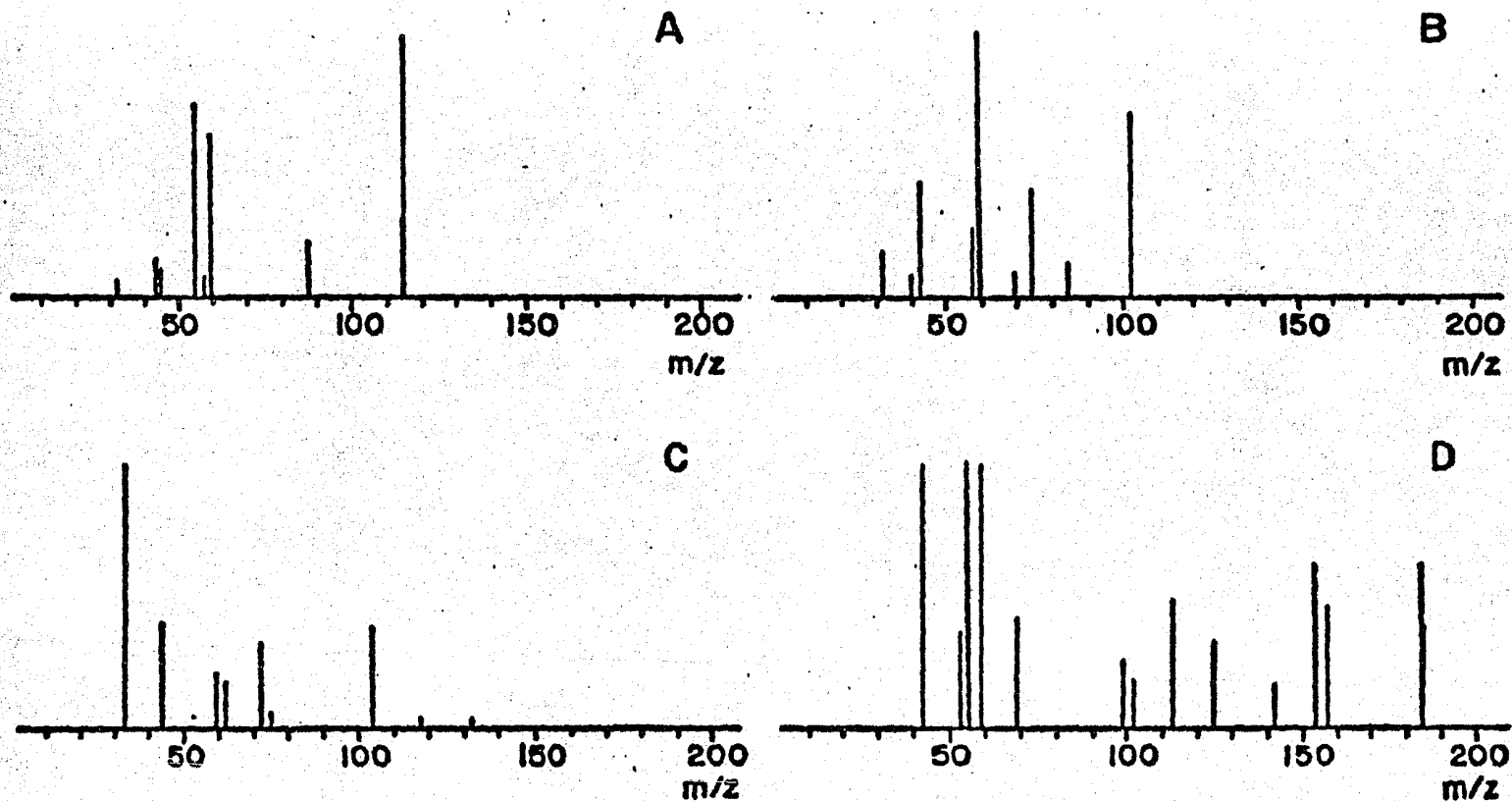
Ver pie de Figura IV-1.

Figura IV-3. Cromatograma de los Esteres Metálicos de la Mezcla Equimolar de $\text{CH}_3\text{CN}+\text{HCN}$.



Ver pie de la Figura IV-1.

Figura IV-4. Espectros de Masas de Algunos Productos Radiolíticos.



- A) Ester metílico del ácido succínico de la muestra de HCN.
- B) Ester metílico del ácido malónico de la muestra de NH_4CN .
- C) Ester metílico del ácido málico de la muestra de CH_3CN .
- D) Ester metílico del ácido aconítico de la muestra de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$.

espectros de masas. Los ácidos policarboxílicos no identificados se encuentran señados con flechas en los cromatogramas de las Figuras IV-1 a IV-3. Con base en las evidencias de C.G. y C.G.-E.M., es muy probable que éstos sean isómeros estructurales de algunos de los ácidos carboxílicos identificados.

En las Tablas IV-1, IV-2 y IV-3 se muestran las concentraciones estimadas para los ácidos policarboxílicos identificados en cada sistema, así como las técnicas empleadas para su identificación. La estimación de las concentraciones se realizó mediante el análisis estadístico de un conjunto de cuatro a cinco muestras por sistema. Los resultados del sistema HCN + CH₃CN son preliminares.

Las concentraciones totales para los ácidos policarboxílicos identificados y no identificados fueron: 199 (+ 56) $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ en HCN, 93 (+ 27) $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ en NH₄CN, 76 (+18) $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ en CH₃CN y 146 (+ 34) $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ en C₂H₅CN.

Durante el análisis de las diferentes muestras estudiadas, se observó que algunos productos radiolíticos no eran solubles en metanol, y también que la cantidad de HCl influía en la concentración final de los ácidos carboxílicos. Este hecho sugería la posibilidad de que no todos los ácidos carboxílicos se encontraran en su forma libre previo al procesamiento químico al cual se les sometía para su análisis. Por esta razón se decidió estudiar si los productos provenían de la fracción soluble o insoluble en metanol. Estas pruebas revelaron que el 70% de los ácidos policarboxílicos detectados en HCN provenían de la fracción insoluble (Tabla IV-4), mientras que en los otros sistemas (NH₄CN, CH₃CN y

Tabla IV-1. Ácidos Dicarboxílicos Formados Radiolíticamente en Soluciones Acuosas de Cianuros y Nitrilos. ^(a)

Concentración ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

Número de pico ^(b)	Compuesto identificado	Sistema y dosis absorbida			
		HCN 80 KGy	NH ₄ CN 110 KGy	CH ₃ CN 150 KGy	C ₂ H ₅ CN 150 KGy
1	Oxálico	<130 ^(c) (+++)	<12 ^(c) (+++)	<7 ^(c) (+++)	---
3	Metil malónico	<20 ^(d) (+++)	3.3 (+++)	1.2 (+++)	<0.1 (+++)
4	Malónico	<20 ^(d) (+++)	41 (+++)	1.2 (+++)	<0.1 (+++)
5	Fumárico	0.5 (+++)	2 (++)	<10 ^(e) (+++)	1.2 (+++)
6	Metil succínico	---	---	<10 ^(e) (+++)	<4 ^(f) (++)
7	Succínico	0.4 (+++)	10 (+++)	<10 ^(e) (+++)	<4 ^(f) (+++)
8	1,2-Dimetil succínico	0.3 (++)	0.6 (++)	<10 ^(e) (++)	4.2 (+++)
9	Mesacónico	---	---	---	traza (+++)
10	Maléico	<36 ^(c) (+++)	3.3 (+++)	2.4 ^(g) (++)	5.6 (+++)
11	Itacónico; citracónico	0.6 (++)	<0.1 (++)	<2.4 ^(g) (++)	0.3 (++)
12	Glutárico	1.9 (+++)	2.3 (+++)	30 (+++)	2.4 (+++)
14	Citramálico	---	---	<0.2 ^(c) (+++)	17 ^(c) (++)
16	Adípico	0.8 (++)	2 ^(c) (++)	0.1 (++)	0.5 (++)

Tabla IV-1. Continuación.

19	Málico	0.2 (+++)	1 (+++)	0.1 (+++)	traza (++)
20	Pimélico	0.8 (+++)	0.1 (++)	2.8 (+++)	8 (+++)

Tipo de identificación:

- (++) Por tiempo de retención y coinyección.
- (+++) Tiempo de retención y coinyección y C.G.-E.M.
- (a) La información obtenida es el resultado del promedio de al menos tres valores C.G. para cada 3-4 muestras. La desviación estándar, expresada como un porcentaje del promedio de los datos, varió hasta un 50%.
- (b) Ver Figura IV-1 y IV-2.
- (c) No se obtuvo una buena separación del compuesto no identificado adyacente.
- (d) Incluye tanto al ácido malónico como al metil malónico.
- (e) Incluye a los ácidos: fumárico, metil succínico, succínico y al 1,2-dimetil succínico.
- (f) Incluye tanto al ácido metil succínico como al succínico.
- (g) Incluye tanto al ácido maléico como itacónico.

Tabla IV-2. Ácidos Tricarboxílicos Formados Radiolíticamente en Soluciones Acuosas de Cianuros y Nitrilos^(a).

Concentración ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

Número de pico ^(b)	Compuesto identificado	HCN 80KGy	NH ₄ CN 110 KGy	CH ₃ CN 150KGy	C ₂ H ₅ CN 150 KGy
21	Carboxisuccínico	2 (+++)	8.4 (+++)	0.3 (+++)	17 (+++)
23	1 metil, tri-carballílico	-	-	3.3 (+)	8 (+)
24	2 metil, tri-carballílico	1.5 (+++)	0.1 (++)	0.2 (++)	12 (++)
25/26	Tricarballílico; Aconítico	1.1 (+++)	3.3 ^(c) (+++)	5.7 (+++)	27 (+++)
30	1,2,4-Butan-tricarboxílico	0.6 (+)	1.2 (+)	1.2 (+)	3.5 ^(d) (+--)
31	Cítrico	0.5 (++)	0.1 (++)	0.2 (++)	3.5 ^(d) (++)

Tipo de identificación:

(+) Por tiempo de retención.

(++) Tiempo de retención y coinyección.

(+++) Tiempo de retención, coinyección y C.G.-E.M.

(+--) Tiempo de Retención y C.G.-E.M.

(a) La información obtenida es el resultado del promedio de al menos tres valores C.G. para cada 3-4 muestras. La desviación están-

... Continuación Tabla IV-2

dar, expresada como un porcentaje del promedio de los datos, varió hasta un 60%.

- (b) Ver Figura IV-1 y IV-2.
- (c) Sólo ácido tricarbálico.
- (d) Incluye tanto el ácido 1,2,4-Butan-tricarboxílico como al ácido cítrico.

Tabla IV-3. Acidos Policarboxílicos Formados Radiolíticamente en la mezcla equimolar de HCN y CH₃CN expuesta a 180KGy^(a).

Número de pico ^(b)	Compuesto Identificado	Concentración (μ mol/dm ³)
1	Oxálico	21 (++)
3	Metilmalónico	0.4 (+)
4	Malónico	2.5 (+)
5	Fumárico	2.1 (+)
7	Succínico	1.8 (++)
8	1,2 Dimetil succínico	0.2 (+)
9	Mesacónico	0.3 (+)
10	Maléico	10 (+)
11	Itacónico; Citra <u>co</u> nico	0.15 (+)
12	Glutárico	5.2 (+)
16	Adípico	0.3 (+)
19	Málico	0.04 (+)
20	Pimélico	0.5 (+)
21	Caboxisuccínico	0.5 (+)
23	1 Metil-tricarba <u>ll</u> ílico	0.7 (+)
24	2 Metil-tricarba <u>ll</u> ílico	10 (+)
25/26	Tricarballílico; Acon <u>it</u> ico	0.2 (++)
30	1,2,4-Butan Tri-carboxílico	0.6 (+)
31	Cítrico	0.15 (+)

Tabla IV-3. Continuación.

Tipo de identificación:

- (+) Tiempo de retención.
- (++) Tiempo de retención y coinyección.

- (a) Información tentativa.
- (b) Ver Figura IV-3.

Tabla IV-4. Fracciones Solubles e Insolubles en Metanol de los Acidos Policarboxílicos formados en las Muestras de HCN.

Número de pico (a)	Compuesto	Fracción soluble	Fracción insoluble.
1	Oxálico	0.6%	96%
4	Malónico	90%	10%
5	Fumárico	88.6%	11.4%
7	Succínico	24.4%	75.6%
8	1,2, dimetil succínico	99.6%	0.4%
10	Maléico	19%	81%
12	Glutárico	106%	0%
16	Adípico	76%	23.8%
20	Pimílico	87.8%	12.2%
21	Carboxisuccínico	76.7%	23.3%
24	2 metiltricarballílico	80.9%	19.1%
25-26	Tricarballílico; Aconítico	90%	10%
30	1,2,4 Butantricarboxílico	100%	---
31	Cítrico	100%	---

(a) Ver Figura IV-1.

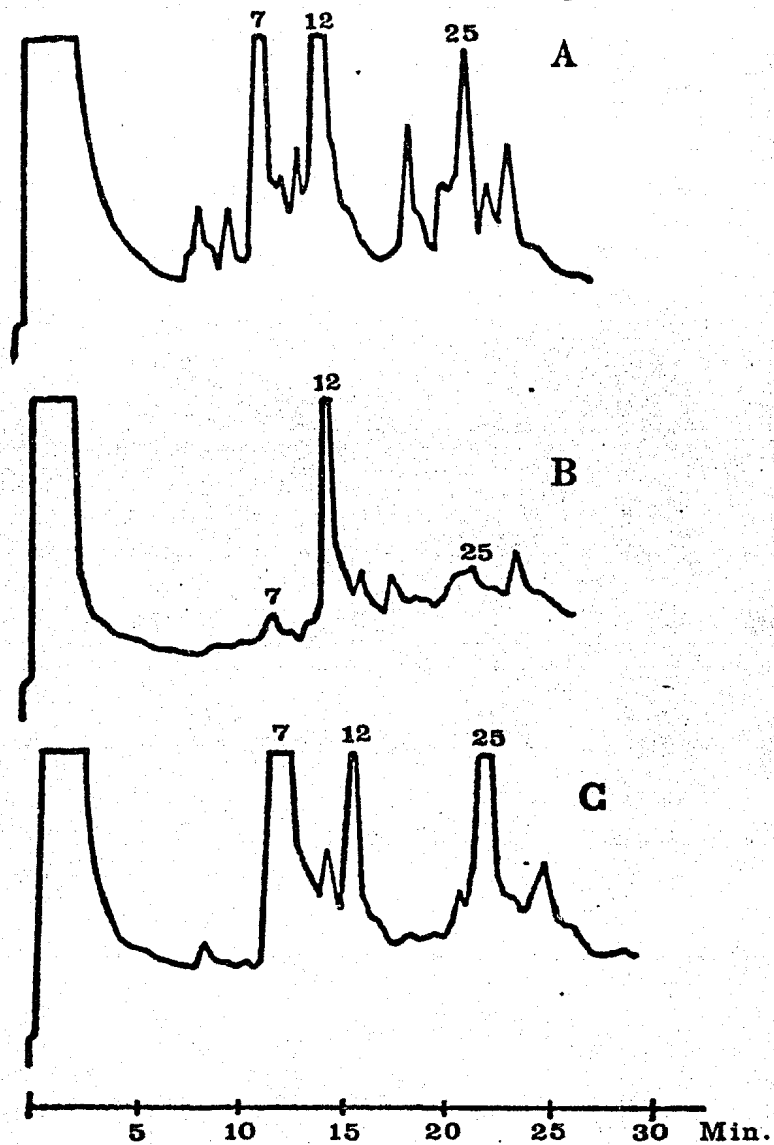
C_2H_5CN) el 100% de los ácidos se encontraban en la fracción soluble.

Otros experimentos colaterales realizados con las muestras de acetonitrilo consistieron en hidrolizar el material no volátil con una solución 6 N de HCl en agua durante veinte horas a $100^\circ C$, así como en la esterificación de otra muestra de acetonitrilo con diazometano* a $0^\circ C$. Estos resultados mostraron que al someter la muestra a una hidrólisis ácida fuerte se libera mayor cantidad de ácido succínico y tricarbálico; mientras que con la esterificación suave sólo aparece un compuesto muy abundante que corresponde en tiempo de retención al del ácido glutárico (Figura IV-5).

El análisis por espectroscopía infrarroja realizado en muestras de cianuros y nitrilos (Figura IV-6) sugiere la presencia de grupos carboxílicos y amídicos en el material no volátil. Por otro lado, se hicieron algunos estudios de resonancia magnética nuclear $^1(R.M.N.)$ con los productos no volátiles de las muestras de acetonitrilo (Figura IV-7). En éstos, se observó la ausencia del grupo carboxílico, aunque existe la posibilidad de que los ácidos se encontraran en concentraciones menores a la del límite de detección del aparato, ya que no se hizo un enriquecimiento de los ácidos. El espectro de resonancia muestra la presencia de una señal ancha, la cual se encuentra centrada en 5.4 δ . Esta señal desaparece por intercambio del protón al agregar agua deuterada. Esta banda podría atribuirse a la presencia del grupo amídico.

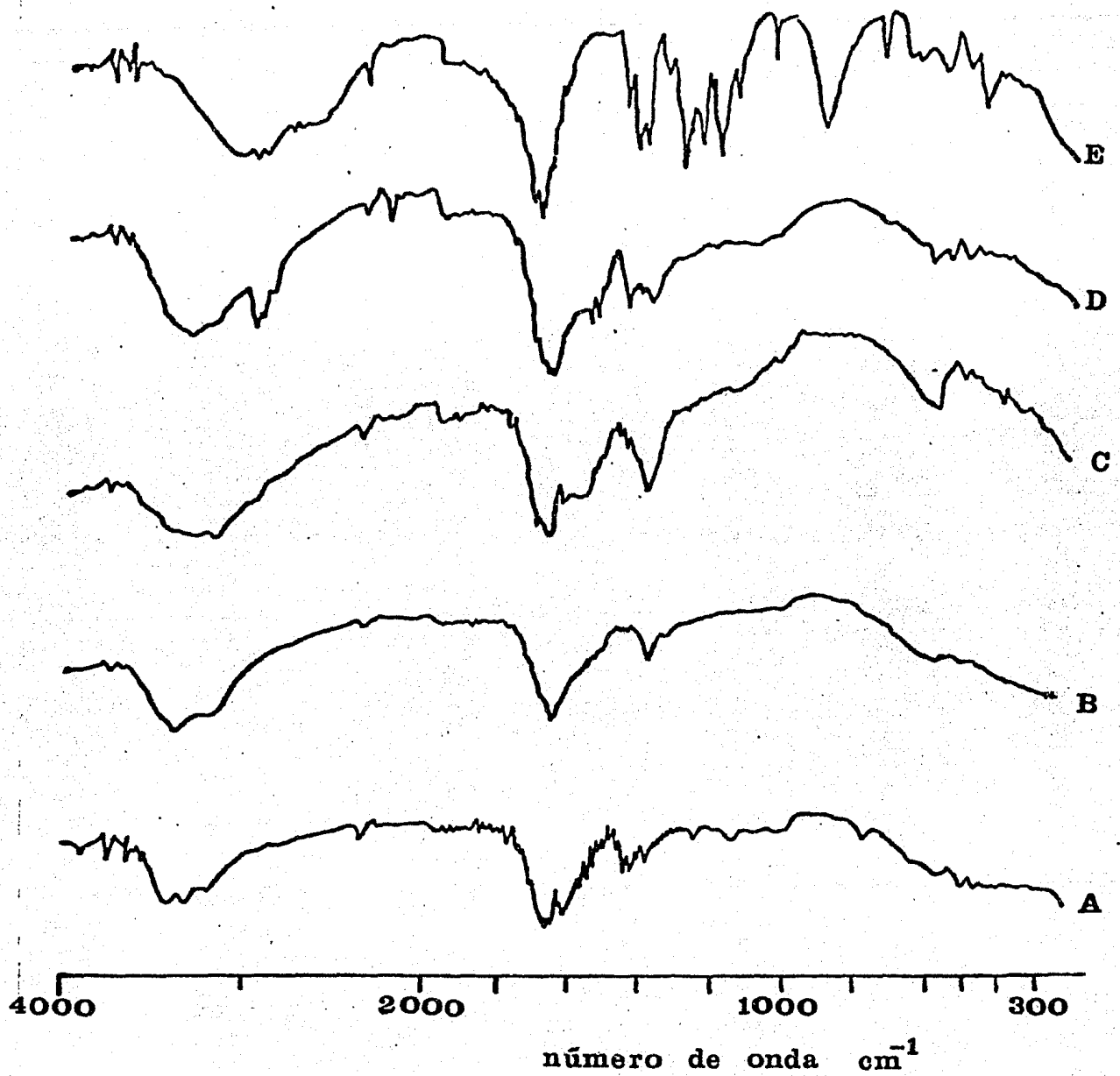
Se agradece al *M. en C. Eduardo Marambio y a la † Dra. Gloria Pérez del Depto. de Química Orgánica de la Div. de Estudios de Postgrado de la Fac. de Química, UNAM, el interés y la facilidad brindada para la realización de estos análisis.

Figura IV-5. Esteres Metílicos de la Muestra de CH_3CN .



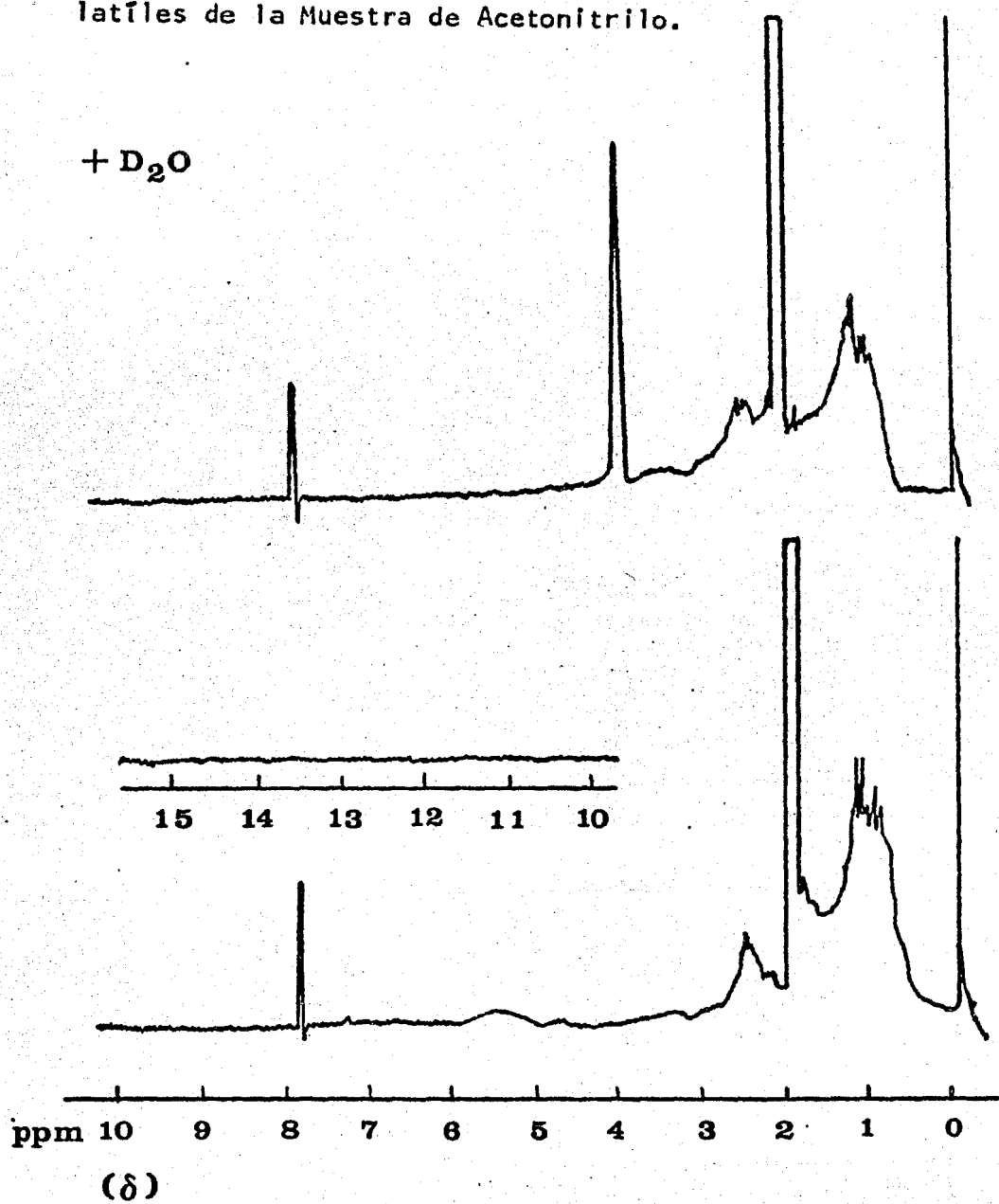
- A) Metanólisis-Esterificación.
- B) Hidrólisis ácida fuerte.
- C) Esterificación con Diazometano.

Figura IV-6. Espectros de Infrarrojo de los Productos no Volátiles
de las Muestras Irradiadas.



- A) NH_4CN
- B) HCN
- C) CH_3CN
- D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$
- E) Acido Glutárico

Figura IV-7. Espectros de Resonancia Magnética de los Productos no Volátiles de la Muestra de Acetonitrilo.



Mediante los análisis de R.M.N. en acetonitrilo se pudo detectar la presencia de compuestos aromáticos, los cuales posiblemente son de naturaleza heterocíclica. Cabe recalcar que este tipo de compuestos no habían sido detectados anteriormente en la radiólisis del grupo ciano.

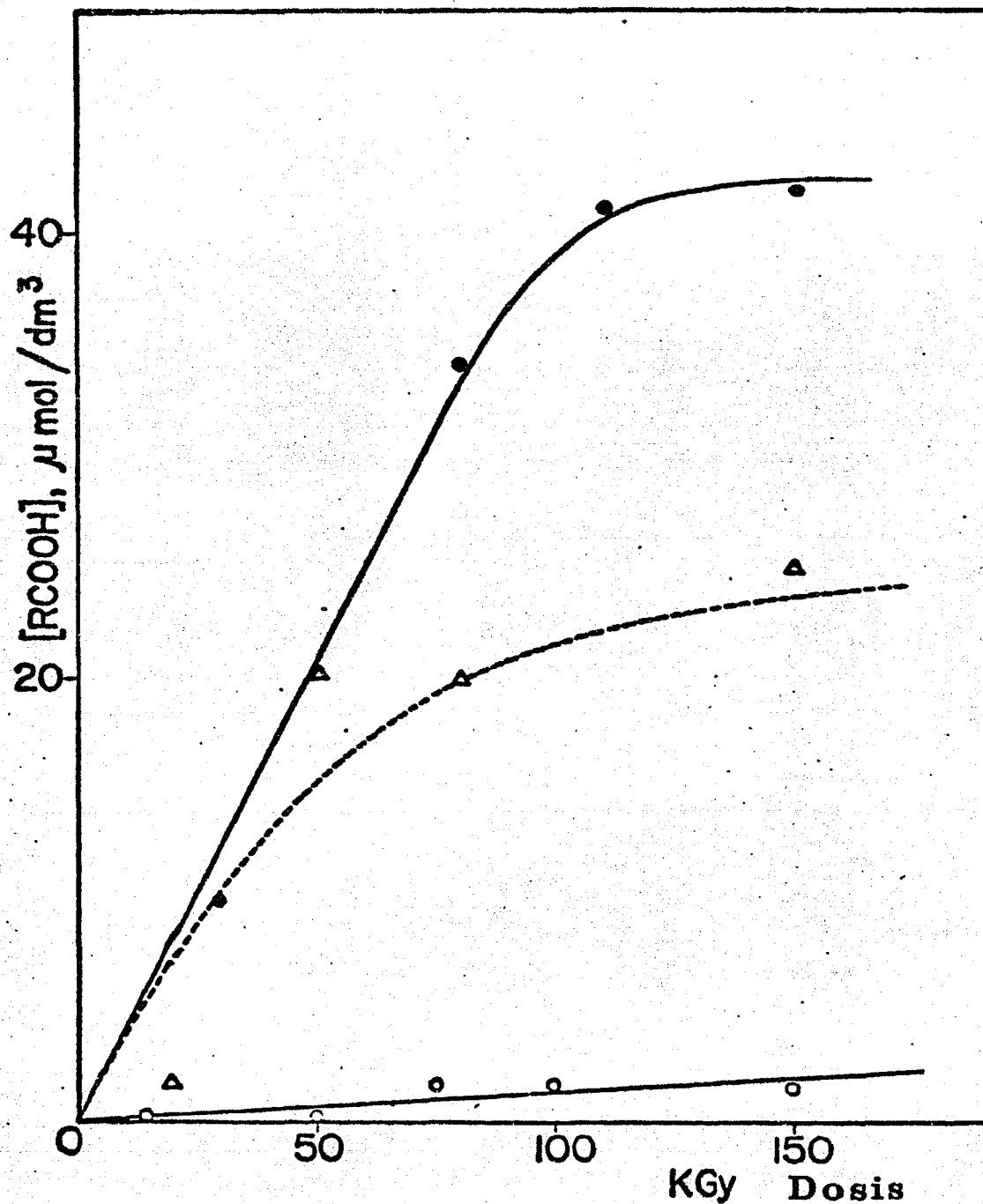
Se ha demostrado la presencia de oligómeros con enlaces amídicos en las muestras de cianuros y nitrilos; los cuales liberan aminoácidos al someterlos a hidrólisis. Sin embargo, el 16% aproximadamente de los enlaces amídicos en HCN, CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ y el 80% en NH_4CN son los que se encuentran asociados a los aminoácidos (Draganić, et al; 1976 b, c, 1977a).

Los resultados anteriores sugieren que los ácidos policarboxílicos detectados en los cianuros y nitrilos, se pueden encontrar en su forma libre y como amidas primarias y/o secundarias, aunque es necesario un estudio más detallado acerca de la naturaleza química original de los compuestos identificados.

Los estudios sobre la influencia de la dosis en la formación de los ácidos carboxílicos en HCN, NH_4CN y CH_3CN mostraron que al aumentar la dosis de irradiación, la concentración de éstos aumenta proporcionalmente hasta alcanzar un límite, en donde la tasa de formación disminuye notablemente. Este punto corresponde precisamente a la dosis en donde los cianuros se han descompuesto radiolíticamente en un 50%. Para el caso de acetonitrilo, este efecto no se encontró porque el estudio se realizó hasta un 30% aproximadamente de su descomposición radiolítica. La dependencia de la concentración en función de la dosis se muestra en la Figura IV-8 para un ácido común en las muestras estudiadas.

Los sistemas estudiados fueron analizados en busca de la presencia

Figura IV-8. Efecto de la Dosis Absorbida sobre la Concentración del Acido Malónico formado en Solución Acuosa de Cianuros y Nitrilos Simples.



•, NH_4CN ; \blacktriangle , HCN ; \circ , CH_3CN . El ácido malónico también se forma en la muestra de propionitrilo pero en concentraciones muy bajas: $<0.1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ a 150 KGy.

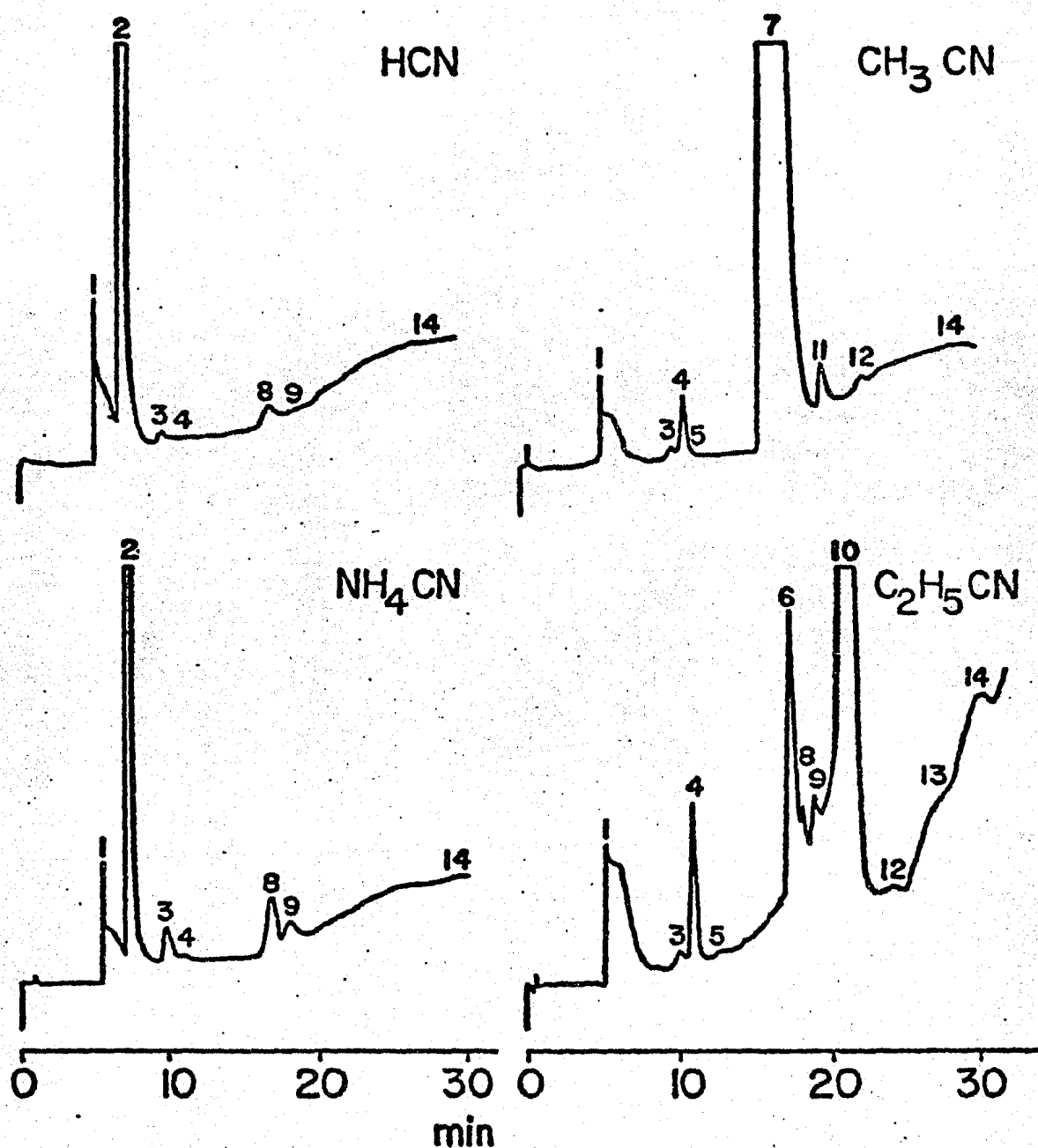
de cetoácidos, pero no pudieron detectarse. Sin embargo, en caso de que se formaran, es probable que debido a su baja estabilidad en medio acuoso, éstos no hayan podido ser detectados; ó bien que se encuentren en concentraciones menores a 10^{-8} M, el cual fue el límite de detección con la técnica analítica utilizada.

B. Aldehídos, cetonas y ácidos monocarboxílicos.

Entre los compuestos carbonílicos identificados se encuentran el formaldehído, el acetaldehído y el propionaldehído, los cuales fueron los compuestos más abundantes en cianuros, acetonitrilo y propionitrilo respectivamente. Se confirmó la presencia de glioxal en acetonitrilo (Draganić, et al., 1980 b) y se identificó también en las muestras de propionitrilo. Los ácidos monocarboxílicos identificados fueron ácido acético, propiónico y butírico. La identificación de estos productos se basó en la comparación de sus tiempos de retención y en coinyecciones con estándares puros en dos columnas cromatográficas diferentes. La Figura IV-9 muestra algunos cromatogramas de las muestras estudiadas. En la Tabla IV-5 se resume el análisis cuantitativo realizado en la presente investigación y algunos datos publicados previamente bajo condiciones similares de trabajo.

La concentración de los aldehídos en la dosis estudiadas (Multi-KGy) se encuentra en concordancia con estudios previos (Draganić, et al., 1976 c). En estos se determinó la cantidad total de aldehídos a diferentes dosis de radiación con técnicas espectrofotométricas. No obstante, las concentraciones bajas de aldehídos, en las muestras expuestas a irradiación prolongada (Multi-KGy), se pueden explicar por la naturaleza

Figura IV-9. Cromatogramas de los Productos Volátiles de los Cianuros y Nitrilos Simples.



- 1) Agua, 2) HCN, 3) Formaldehído, 4) Acetaldehído, 5) Glioxal, 6) Propionaldehído, 7) Acetonitrilo, 8) Desconocidos, 9) Metilglioxal y acetona, 10) Propionitrilo, 11) Acido acético, 12) Biacetilo, 13) Acido propiónico, 14) Acido butírico.

Columna utilizada: Chromosorb 120.

Tabla IV-5. Productos Radiolíticos Volátiles Formados en Soluciones Acuosas de Cianuros y Nitrilos^(a).

Concentración: ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)

Número de pico ^(b)	Compuesto identificado	Sistema y dosis absorbida			
		HCN 80 KGy	NH ₄ CN 100 KGy	CH ₃ CN 100KGy	C ₂ H ₅ CN 100 KGy
3	Formaldehído	70	300	40	10
4	Acetaldehído	40	50	300	300
5	Glioxal	--	--	traza	traza
6	Propionaldehído	--	--	100 ^(c)	1000
9	Metil glioxal y acetona	4	40	--	200
11	Acido acético	--	--	6	--
12	Biacetilo	traza	--	traza	traza
13	Acido propiónico	--	--	--	500
14	Acido butírico	800	200	30	800

(a) La información obtenida es el resultado del promedio de al menos tres valores C.G. para cada 3-4 muestras que fueron mantenidas a 7°C durante la irradiación. La desviación estándar, expresada como un porcentaje del promedio de los datos, varió entre el 2% y el 8%; en el caso del ácido butírico fue del 17%.

(b) Ver Figura IV-9.

(c) Draganić, et al., 1980 b.

reactiva de estos compuestos ante los radicales libres. En particular, compiten muy eficientemente por los radicales $\cdot\text{OH}$ a dosis elevadas, en donde la cantidad del grupo ciano es menor. La concentración de aldehídos puede también ser influenciada por la condensación térmica y la formación reversible de la cianohidrina; en especial esta última, si el pH es básico, como es el caso en las muestras de NH_4CN y hasta cierto grado en HCN , en donde la acumulación de amoníaco y algunas amínas produce un incremento en el pH desde 6 (inicial) hasta aproximadamente 8 (aunque esto depende de la dosis absorbida por el sistema).

El metilglioxal y la acetona presentan el mismo tiempo de retención bajo las condiciones experimentales en las que se realizó el trabajo. Por esta razón, no se pudo determinar cuál era el producto más importante. El glioxal y biacetilo se formaron en cantidades muy bajas ($\sim 1 \text{ mol/cm}^3$). En las muestras de acetonitrilo no se pudieron detectar el metil-glioxal y propionaldehído debido a que sus tiempos de retención se encuentran muy cercanos al del acetonitrilo. Este fue el mismo problema para el ácido acético en propionitrilo.

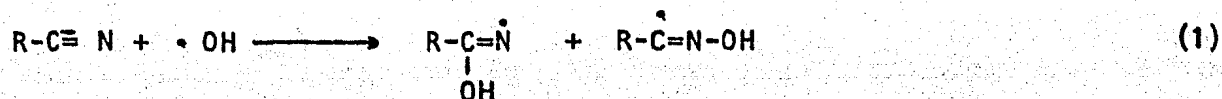
El detector utilizado (ionización de flama) presenta un bajo límite de sensibilidad para compuestos muy oxidados. Por esta razón no se pudo detectar ácido fórmico. Este producto es probable que se forme en las soluciones irradiadas de los cianuros. El ácido butírico se encontró en concentraciones elevadas en las muestras de HCN y $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, por lo que existe la posibilidad de que los isómeros del ácido n-butírico (Jovanović, et al., 1982) identificados anteriormente presenten el mismo comportamiento cromatográfico en las condiciones en las que se realizó el análisis.

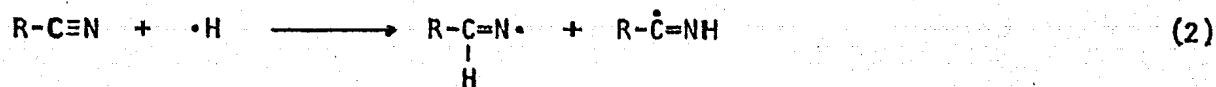
La concentración del formaldehído en HCN puede incrementarse considerablemente si la irradiación se realiza a temperaturas superiores de los 7°C. Una explicación probable puede ser el incremento en la hidrólisis de la imina y subsecuente formación del formaldehído. Un caso similar se observó para el ácido acético en acetonitrilo, el cual aumentaba su concentración si su determinación se realizaba en una muestra calentada previamente a 40°C durante 30 minutos.

El comportamiento de los ácidos monocarboxílicos en función de la dosis de irradiación es similar al encontrado en los ácidos policarboxílicos (Figura IV-8); aunque éste no es el caso de los compuestos químicamente reactivos ante la irradiación, como ocurre con los aldehídos ó dióxido de carbono (Negrón-Mendoza, et al., 1982 b).

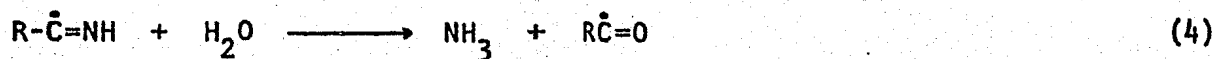
C. Mecanismos de formación de los productos estudiados.

Los esquemas probables de formación de los compuestos estudiados son bastante complejos. No obstante, el grupo ciano presenta el papel preponderante en los procesos químicos que son iniciados vía radicales libres, ya que más del 60% de los productos identificados se encuentran tanto en la radiólisis de cianuros como en la de los nitrilos. Por lo tanto, las reacciones de adición (reacciones (1)-(3)) de las especies primarias (H, OH, e_{aq}^-) al grupo ciano son las más importantes en los cambios químicos observados (Negrón-Mendoza, et al., 1982 a, b; Navarro-González, et al., 1982).

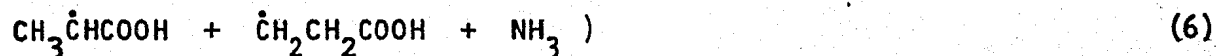
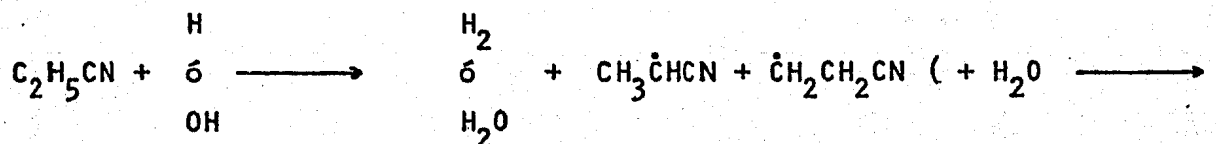
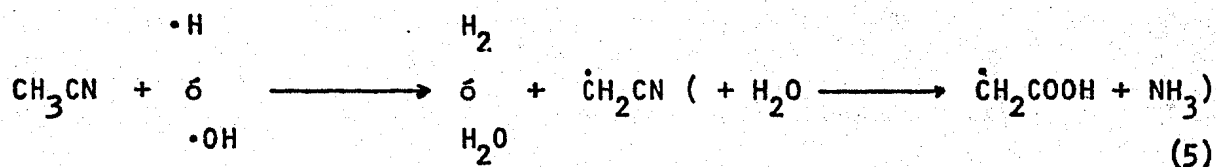




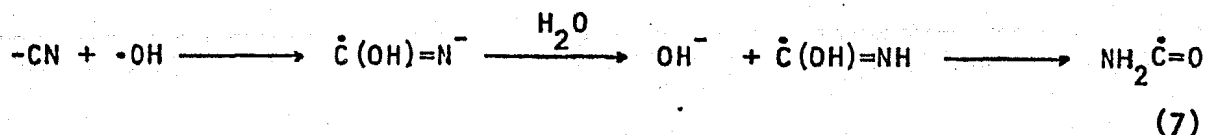
Aunque algunos radicales imino pueden hidrolizarse (reacción (4)), los procesos de desproporción, dimerización y oligómerización se encuentran en competencia.



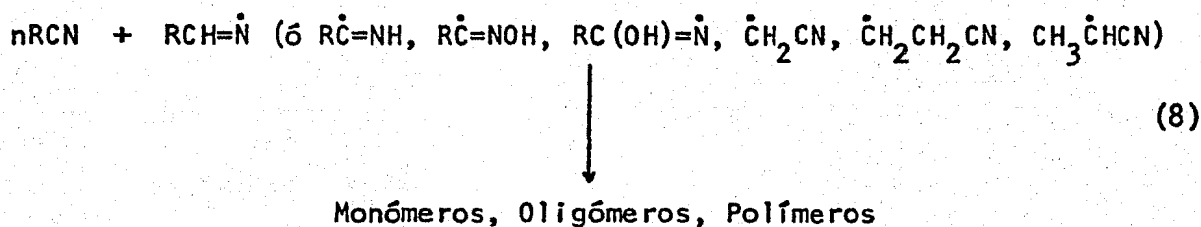
Las reacciones de abstracción no son tan importantes en la radiólisis de compuestos RCN, aunque pueden representar una fuente importante de radicales para la formación de algunos productos radiolíticos en los nitrilos (reacciones (5)-(6)).



En cianuro de amonio a pH = 9.2, el 50% está representado por HCN y el resto por el ión cianuro. En este caso, los radicales primarios pueden reaccionar con el ión cianuro (reacción (7)). Este efecto puede influir hasta cierto grado en la radiólisis del HCN a pH 6, en donde la radiación induce un incremento de pH hasta aproximadamente 8 (aunque depende de la dosis de irradiación).



Las interacciones entre los radicales libres formados en las reacciones (1)-(7) con el soluto (RCN) conducen a procesos de oligomerización en cadena. Este proceso se ve favorecido por la presencia de enlaces no saturados en los sistemas estudiados y termina con reacciones radical-radical y/o desproporciones, produciendo una gran variedad de monómeros, oligómeros y polímeros. Una visión simplificada de este proceso se muestra en la reacción (8).

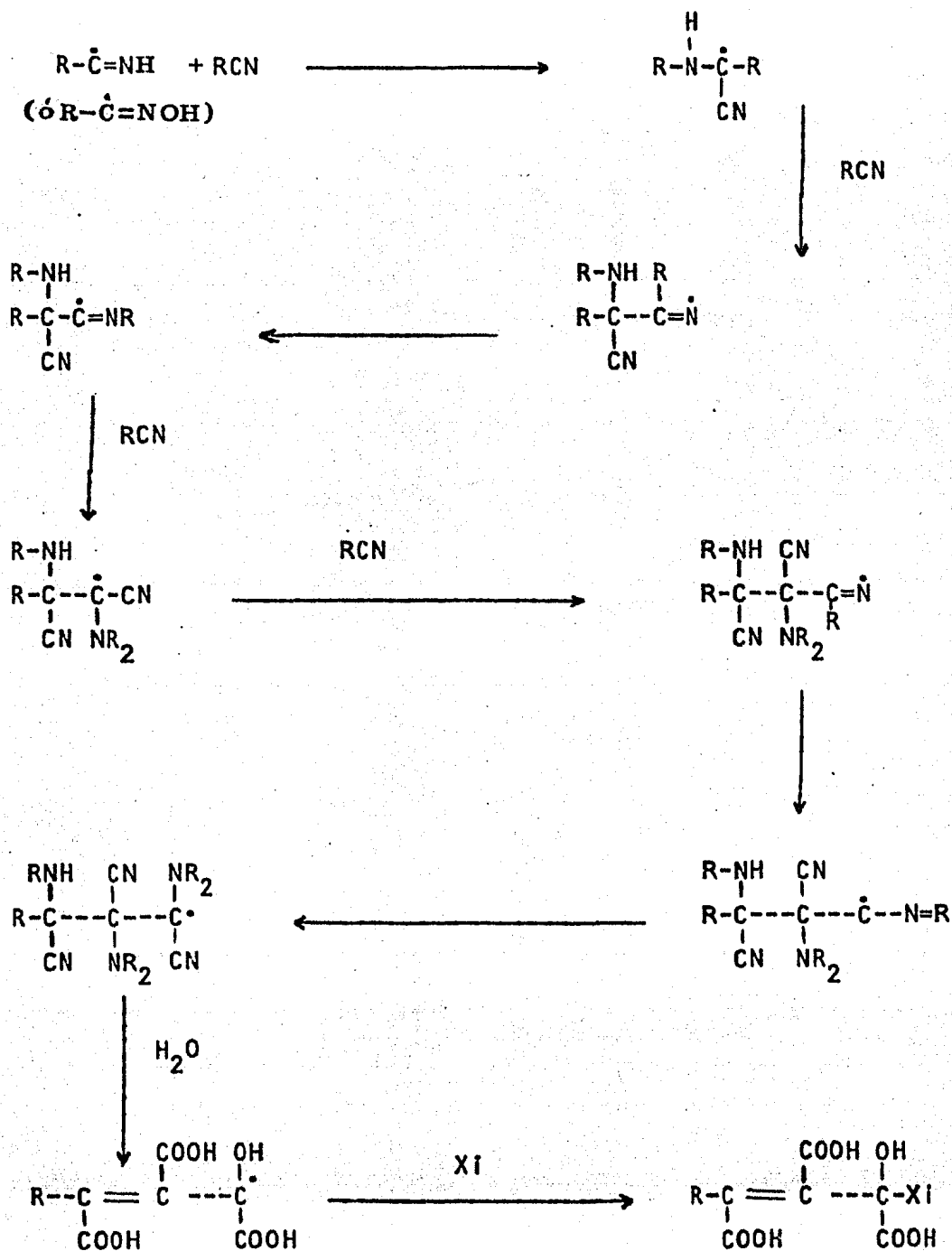


Algunas posibles vías para la formación de ácidos policarboxílicos se proponen en los Esquemas IV-1 y IV-2, en donde se analiza con mayor detalle el proceso de oligomerización en cadena. La oligomerización termina por la recombinación de un radical libre (Xi) ó por reacciones de desproporción.

Las reacciones de adición de monómeros producen compuestos que pueden hidrolizarse y/o descarboxilarse. La desaminación puede también ocurrir simultáneamente en estos procesos vía sustitución nucleofílica y/o eliminación (Esquema IV-1).

VBlker (1957, 1960) ha sugerido un proceso similar al propuesto en el Esquema IV-1, para la polimerización iónica del HCN a pH \sim 9.2. Sin embargo, él postula los procesos de entrecruzamiento entre los grupos

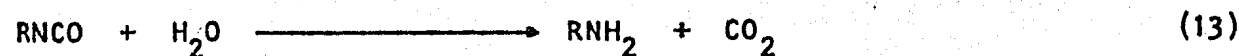
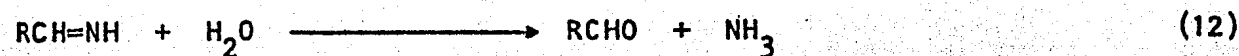
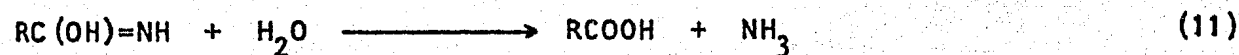
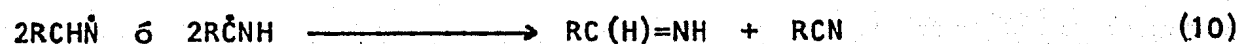
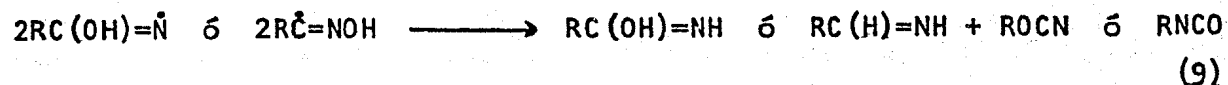
Esquema IV-1. Formación de ácidos policarboxílicos mediante el proceso de oligomerización en cadena corta iniciado por el radical $R-\dot{C}=NH$ (ó $R-\dot{C}=NOH$). R puede ser hidrógeno y algún radical alquílico corto. Xi es cualquier radical libre.



nitrilo y amino. En lugar de entrecruzamiento, es probable que el oligómero-radical pueda hidrolizarse, descarboxilarse y desaminarse durante el proceso de oligomerización en cadena. Este proceso ocurre en etapas, por lo que es posible que en algunos casos se puedan formar oligómeros más grandes. En tales circunstancias, una gran variedad de compuestos carboxílicos pueden ser formados, aún en sistemas tan simples como en HCN, en el cual se encuentran ácidos hasta de siete átomos de carbono y tres grupos carboxílicos (Negrón-Mendoza, et al., 1982 a y b).

Los resultados experimentales sugieren la presencia de ácidos policarboxílicos libres y como amidas primarias y/o secundarias. En el Esquema IV-2 se muestra un oligómero que presenta enlaces amídicos; siendo probable que en su hidrólisis (1.6 N HCl en metanol) libere ácidos carboxílicos, entre otros productos.

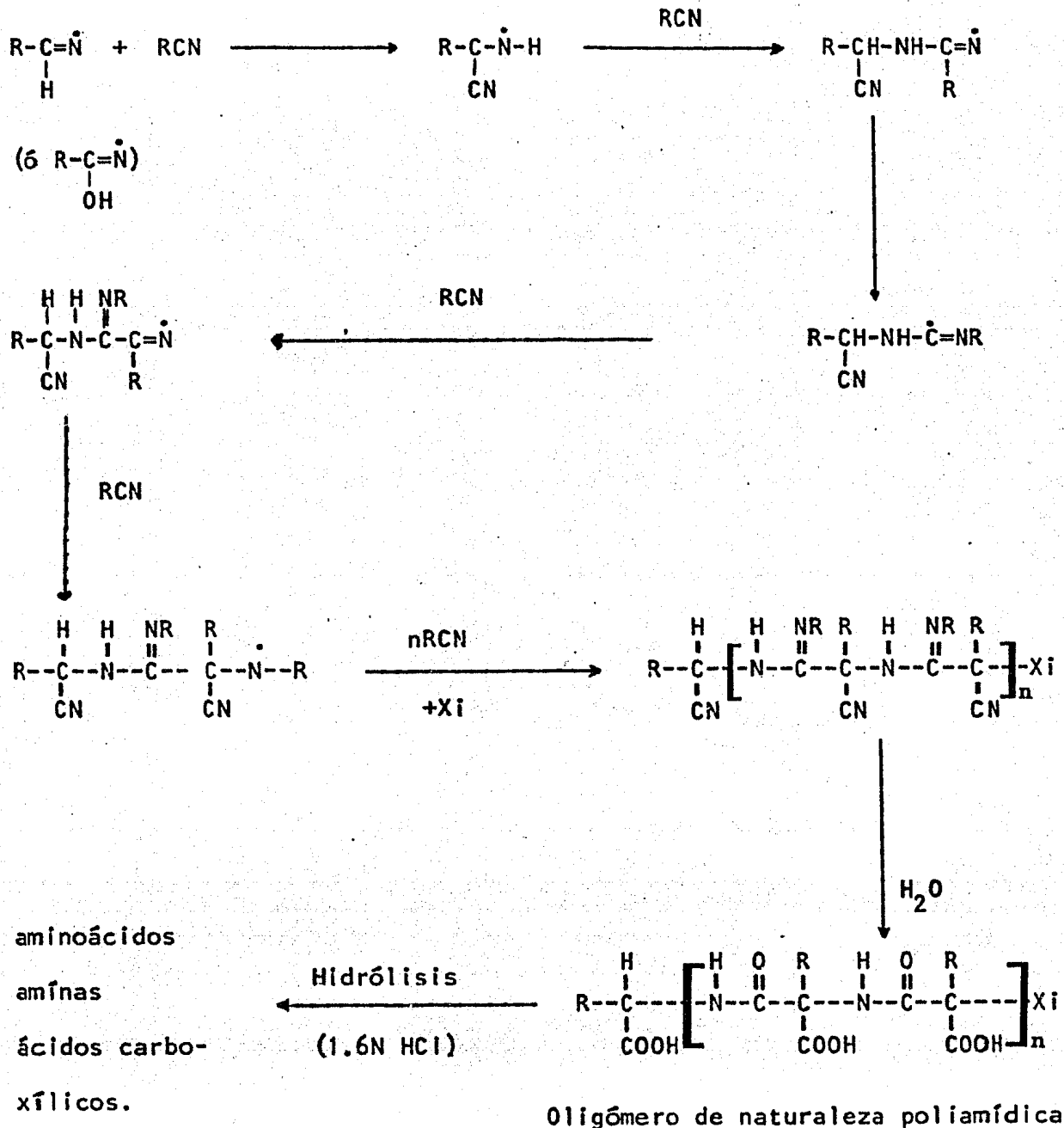
Las reacciones de los radicales libres formados en las reacciones (1)-(7) conducen además, a la formación de moléculas pequeñas como aldehídos, ácidos monocarboxílicos, aminas, dióxido de carbono, amoníaco, etc. Algunas de estas reacciones producen intermediarios inestables (reacciones (9)-(10)) que se hidrolizan (reacciones (11)-(13)) en las primeras etapas de la radiólisis.



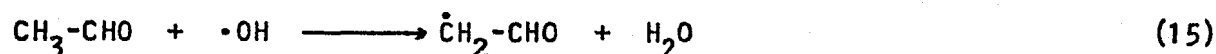
Esquema IV-2. Proceso de oligomerización en cadena iniciado por el radical $R-C(H)=\dot{N}$ (ó $R-C(OH)=\dot{N}$), el cual produce un oligómero de naturaleza poliamídica.

R puede ser un hidrógeno y algún radical alquilo corto.

Xi puede ser cualquier radical libre.



El estudio del efecto de la dosis sobre la concentración de aldehídos y CO_2 sugiere que estas especies compiten por los radicales primarios del agua (reacciones (14)-(15)).



El radical $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ (reacción (14)) puede producir ácido oxálico y contribuir a la formación de otros ácidos di- y tricarbónicos.

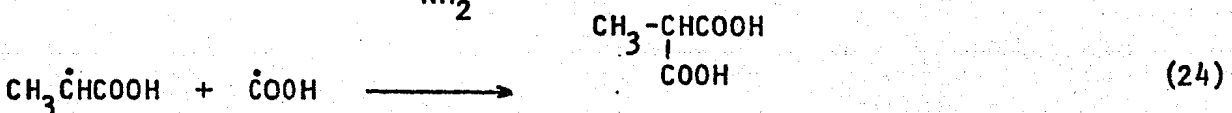
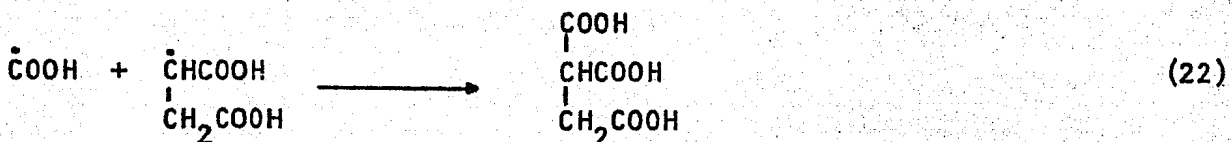
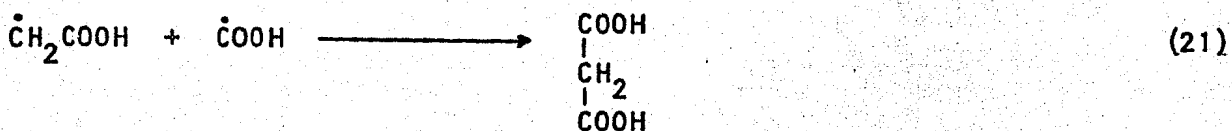
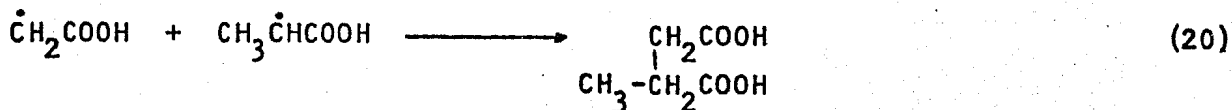
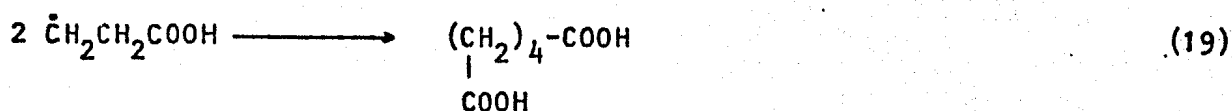
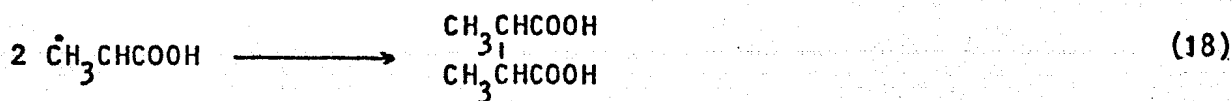
La formación de aldehídos se puede explicar mediante la reacción (12). Dada la formación del formaldehído en todos los sistemas, su origen puede atribuirse a la formación de un cianato inestable (reacción (9)), el cual al descomponerse produce entre otros compuestos, formaldehído (reacción (16)).



El radical $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ de la reacción (16) puede conducir a la formación de glioxal y metil-glioxal.

Las combinaciones de los radicales libres producidos en las reacciones (4)-(7) ($\text{R}\dot{\text{C}}=\text{O}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{N}\dot{\text{C}}=\text{O}$) pueden formar aldehídos, compuestos 1,2 dicarbónicos y algunos ácidos di- y tricarbónicos en la radiólisis de las soluciones acuosas de nitrilos y cianuros. Algunos ácidos policarbónicos formados mediante este tipo de especies químicas se muestran en las reacciones (17)-(24).





D. La importancia de los resultados en el contexto del origen de la vida.

Los cianuros y nitrilos se forman bajo condiciones variables en los experimentos de síntesis abiótica. Por lo que es razonable suponer su constante formación en la atmósfera primitiva, debido a la acción de las diferentes fuentes de energía como luz ultravioleta, radiación ionizante, descargas eléctricas, ondas de choque, etc. Estos compuestos, al disolverse en las gotas de lluvia, serían transportados hacia la superficie

terrestre, donde podrían oligomerizarse en lagos, ríos y océanos.

Es probable que en la hidrósfera primitiva no se hayan alcanzado concentraciones elevadas de cianuros y nitrilos, ya que estarían reaccionando constantemente entre sí ó con otras especies químicas, generando a su vez una gran variedad de compuestos que son esenciales para la vida, como aminoácidos, purinas, pirimidinas, monosacáridos, oligómeros de naturaleza peptídica y ácidos policarboxílicos.

A lo largo del tiempo, una gran variedad de ácidos policarboxílicos pudieron ser sintetizados lentamente en cantidades importantes, mediante el efecto de la radiación ionizante sobre los cianuros y nitrilos disueltos en los océanos.

La radiación ionizante ha sido considerada como una de las fuentes de energía menos importantes en los procesos de evolución química, ya que sólo se ha considerado la radioactividad que sería producida por algunos radioisótopos dispersos en las rocas del primer kilómetro de profundidad de la corteza terrestre (Miller y Orgel, 1974).

Si se considera la energía liberada por el decaimiento radioactivo del ^{40}K , ^{235}U , ^{244}Pu , ^{232}Th , ^{238}U , contenidos en las rocas hace 4×10^9 años, se obtiene un flujo de radiación ionizante de $2.8 \text{ cal/cm}^2 \text{ año}$ (Miller y Orgel, 1974), y por otro lado el que sería producido en ese mismo período por el decaimiento radioactivo del ^{40}K disuelto en la hidrósfera, se obtiene un flujo de $2.4 \times 10^{-4} \text{ cal/dm}^3 \text{ año}$. Bajo estas condiciones, se puede calcular que en un lago primitivo del tamaño del Lago de Chapala, Jalisco (con un volumen de 110 km^3 ó 10^{14} dm^3) se formarían anualmente los siguientes ácidos policarboxílicos sí por ejemplo, sólo se toma

en cuenta algunos de los que son producidos por la contribución del ácido cianhídrico en concentración de 0.1M : 2×10^5 moles de oxálico, 3×10^4 moles de metil malónico y malónico, 3×10^3 moles de carboxisuccínico y 3×10^2 moles de málico. Estos valores se incrementarían 500 veces más en un lago mayor como el Lago Superior ó más de cuatro ordenes de magnitud en un intervalo de 10^3 - 10^6 años.

Hay que tomar en cuenta que estas suposiciones están basadas en cálculos muy sencillos, en los cuales se considera solamente la presencia de ácido cianhídrico en concentración de 0.1 M. No obstante, la radiación ionizante induce los mismos cambios químicos, aún en concentraciones de algunos órdenes de magnitud menor a las utilizadas en el presente trabajo. Por otro lado, los cálculos realizados presuponen una distribución homogénea de radioisótopos en la Tierra primitiva; caso que no sería así, ya que la mayoría de las veces se encuentran concentrados en ciertas localidades, e incluso es probable que algunos de ellos, como el ^{235}U pudieran contribuir en la formación de reactores nucleares naturales (Draganić, et al., 1982). Sí se considera además, el decaimiento radioactivo de todos los radioisótopos hipotéticos como los elementos superpesados, con números atómicos entre 116 y 124 y el de los elementos radiactivos muy ligeros como el ^{26}Al de origen presolar, el flujo de radiación ionizante sería mucho mayor en la Tierra primitiva, debido a que estos elementos tienen vidas medias relativamente cortas (10^5 - 10^9 años), y por lo tanto estarían decayendo precisamente en los primeros 10^9 años de la historia del planeta, durante los cuales la evolución de la materia condujo a la aparición de la vida (Draganić y Draganić, 1980 a).

Los ácidos policarboxílicos sintetizados de esta manera en los

cuerpos acuosos primitivos, pudieron concentrarse mediante diversos mecanismos como la evaporación, congelación eutéctica y sorción en la superficie de arcillas y minerales, etc.

La abundancia de los ácidos policarboxílicos debe haber dependido básicamente del balance determinado por la tasa de síntesis y destrucción. En general, se puede decir que estos compuestos son muy estables en condiciones anóxicas y a temperaturas moderadas (25°C) (Miller y Orgel), 1974). El efecto de alguna fuente de energía (luz ultravioleta, radiación ionizante, etc.) sobre ellos los destruye. Esta destrucción consiste en la interconversión de un ácido en otros ácidos policarboxílicos (Negrón-Mendoza y Ponnampertuma, 1978), por lo que es probable que estos compuestos hayan podido permanecer en el período en el que la vida apareció.

La presencia de ácidos policarboxílicos en el ambiente prebiótico terrestre, se puede justificar también, por la gran abundancia de ácidos dicarboxílicos en meteoritos del tipo de las condritas carbonáceas (Lawless, et al., 1974; Peltzer y Bada, 1978). Un hecho interesante que surge de la comparación basada en el número de átomos de carbono de los ácidos dicarboxílicos extraterrestres, así como su proporción relativa al ácido más abundante (Ac. glutárico), muestra una gran similitud a los identificados en la radiólisis de las soluciones acuosas de acetonitrilo.

Con base en lo anterior, uno se podría preguntar ¿Qué importancia pudieron haber tenido los ácidos carboxílicos en el origen de la vida? Es probable que en el proceso de evolución química, éstos hayan sido

precursores de moléculas más complejas como aminoácidos (Fox y Dose, 1977; Ramírez y Aguilar, 1982) y pirimidinas (Fox y Dose, 1977).

Es difícil saber cual pudo ser la contribución de estos ácidos durante el proceso de evolución prebiológica. Sin embargo, ya que es necesaria la presencia de ácido acético, láctico y muchos otros ácidos orgánicos, como algunos de los componentes bioquímicos mínimos necesarios para la replicación de los sistemas biológicos (cf. Margulis, 1981), se puede suponer al menos la participación de los ácidos carboxílicos durante la evolución de los protobiontes.

Una vez establecidas las primeras poblaciones ancestrales, éstas pudieron utilizar ampliamente a los ácidos carboxílicos en algunos de sus procesos metabólicos. Como ocurre en la actualidad en algunos procariontes, las bacterias heterótrofas anaerobias ancestrales, probablemente utilizaron a los ácidos carboxílicos como sustratos, para la obtención de energía mediante la fermentación (ver por ejemplo Ramírez y Aguilar, 1982).

Durante la evolución biológica temprana de las bacterias fermentadoras, algunas desarrollaron la capacidad de fijar CO_2 atmosférico. La fijación biosintética de CO_2 más antigua, es probablemente la que realiza el género Clostridium. En ésta, es utilizado el ácido acético como donador de protones para la fijación heterotrófica de CO_2 (cf. Margulis, 1981).

En el desarrollo posterior de los seres vivos, los ácidos policarboxílicos fueron utilizados en diferentes rutas biosintéticas, ya que ellos son intermediarios metabólicos de aminoácidos (Lehninger, 1975), isoprenoides, corrinoïdes, porfirinas y algunas coenzimas (cf. Margulis, 1981).

E. Conclusiones.

Las reacciones químicas inducidas por la radiación ionizante en soluciones acuosas diluídas y libres de oxígeno de HCN, NH_4CN , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ y $\text{HCN} + \text{CH}_3\text{CN}$ conducen a la formación de al menos treinta compuestos cetónicos, tres ácidos monocarboxílicos, quince ácidos dicarboxílicos y siete ácidos tricarboxílicos.

La cantidad de átomos de carbono de las moléculas RCN que son utilizados en la formación de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, depende de la dosis de irradiación y del sistema; por ejemplo, a dosis de los Multi-KGy varía desde 3.1% para el NH_4CN hasta el 10.8% para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$.

El 60% de los productos radiolíticos identificados se encuentran en todos los sistemas estudiados; por lo que el grupo ciano presenta el papel preponderante en los cambios químicos observados.

Las reacciones químicas de los productos primarios de la radiólisis del agua (H , OH , e^-_{aq}) con el soluto (RCN) conducen a la formación de radicales libres; los cuales pueden desproporcionarse, recombinarse y oligomerizarse, dando lugar a la formación de los compuestos identificados.

Finalmente, los resultados obtenidos en la presente investigación:

- Constituyen uno de los primeros hallazgos en el que se demuestra la formación de una gran variedad de ácidos policarboxílicos.
- Contribuyen a dilucidar el mecanismo de descomposición de los cianuros y nitrilos simples inducida por la radiación ionizante en soluciones acuosas diluídas y libres de oxígeno, y

- Apoyan la idea de la importancia que pudo tener el grupo ciano en los procesos de evolución química que antecedieron la aparición de la vida en la Tierra.

BIBLIOGRAFIA.

- Azamar, J.A.B., 1982. Dosimetría de las Fuentes de Irradiación Gamma de ^{60}Co del Centro de Estudios Nucleares, U.N.A.M.: Gammabeam-650 y Gammacell-200. Informe Técnico Q-01-82. C.E.N., U.N.A.M.
- Azamar, J.A.B. e I.G. Draganić, 1982. Equipo para la Preparación de Compuestos Tóxicos en Solución Acuosa y en Atmósfera Controlada. Informe Técnico Q-02-82, C.E.N., U.N.A.M.
- Bar-Nun, A., Bar-Nun, N., Baver, S.H. y C. Sagan, 1970. Shock Synthesis of Amino Acids in Simulated Primitive Environments. Science **168**: 470-473.
- Bassett, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H. y J. Mendham, 1978. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. (Longman: London): 260, 345..
- Begland, R.W., Hartter, D.R., Jones, F.N., Sam, D.J., Sheppard, W.A., Webster, O.W. y F.J. Weigert, 1974. Hydrogen Cyanide Chemistry. VIII. New Chemistry of Diaminomaleonitrile. Heterocyclic Synthesis. J. Org. Chem. **39**: 2341-2350.
- Bell, M.B., Feldman, P.A., Kwok, S. y H.E. Matthews, 1982. Detection of HC_{11}N in IRC+10°216. Nature **295**: 389-391.
- Bossard, A. y G. Toupance, 1980. Far U.V. Photolysis of $\text{CH}_4\text{-NH}_3$ Mixtures and Planetary Studies. Nature **288**: 243-246.
- Capone, L.A., Prasard, S.S., Huntree, W.T., Whitten, R.C., Dubach, J. y K. Santhanam, 1981. Formation of Organic Molecules on Titan.

Nature 293: 45-46.

Delsemme, A.H. , 1978. Comets and the Origin of the Solar System. in Dermott, S. F. (ed.), 1978. The Origin of the Solar System, (John Wiley & Sons: N.Y.): 463-468.

Delsemme, A.H., 1981. Are Comets Connected to the Origin of Life? in Ponnampereuma, C. (ed.). Comets and the Origin of Life. (D. Reidel Pub. Co.: Dordrecht): 141-159.

Donn, B., 1981. Comet Nucleus: Some Characteristics and a Hypothesis on Origin and Structure. in Ponnampereuma, C. (ed.). Comets and the Origin of Life. (D. Reidel Pub. Co.: Dordrecht): 21-29.

Donn, B., 1982. Comets: Chemistry and Chemical Evolution. J. Mol. Evol. 18: 157-160.

Draganić, I.G. y Z.D. Draganić, 1971. The Radiation Chemistry of Water. (Academic Press: N.Y.).

Draganić, I.G. y Z.D. Draganić, 1979. Radioactivity and Radiation-chemistry on the Early Earth. en Archundia, C. (ed.). Conferencias Plenarias del II Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. (Centro de Estudios Nucleares, U.N.A.M.: México): 50-72.

Draganić, I.G. y Z.D. Draganić, 1980a. Radiation-Chemical Aspects of Chemical Evolution and Radiation Chemistry of Simple Cyano Compounds. Radiat. Phys. Chem. 15: 195-201.

Draganić, I.G. y Z.D. Draganić, 1980b. A Survey of Compounds formed by

Radiolysis of Aqueous Solutions of Simple Cyanides and Nitriles. Memorias del III Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. (Centro de Estudios Nucleares, U.N.A.M.: México): 137-148.

Draganić, I.G., Draganić, Z.D. y R.A. Holroyd, 1971. Pulse Radiolysis of Aqueous Cyanogen Solution. J. Phy. Chem. 75: 608-612.

Draganić, I.G., Draganić, Z.D., Petković, Lj. y A. Nikolić, 1973. The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Simple RCN Compounds. J. Amer. Chem. Soc. 95: 7193-7199.

Draganić, I.G., Draganić, Z.D. y V.M. Marković, 1976a. The Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Simple RCN Compounds. Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8: 339-342.

Draganić, Z.D., Draganić, I.G. y M. Borovicǎnin, 1976b. The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Hydrogen Cyanide in the Megarad Dose Range. Rad. Res. 66: 42-53.

Draganić, I.G., Draganić, Z.D. y M.J. Shushtarian, 1976c. The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Acetonitrile and Propionitrile in the Megarad Dose Range. Rad. Res. 66: 54-65.

Draganić, Z.D., Draganić, I.G. y V. Niketić, 1977a. The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Ammonium and Sodium Cyanides in the Megarad Dose Range. Rad. Res. 69: 223-229.

Draganić, I.G., Draganić, Z.D., Jovanović, S. y S.V. Ribnikar, 1977b. Infrared Spectral Characterization of Peptidic Material Produced

- by Ionizing Radiation in Aqueous Cyanides. J. Mol. Evol. 10: 103-109.
- Draganić, Z., Draganić, I., Shimoyama, A. y C. Ponnampuruma, 1977c. Evidence for Amino Acids in Hydrolysates of Compounds Formed by Ionizing Radiations: I. Aqueous Solutions of HCN, NH_4CN and NaCN. Origins of Life 8: 371-376.
- Draganić, I.G., Draganić, Z.D., Shimoyama, A. y C. Ponnampuruma, 1977d. Evidence of Amino Acids in Hydrolysates of Compounds Formed by Ionizing Radiations: II. Aqueous Solutions of CH_3CN and $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Origins of Life 8: 377-382.
- Draganić, I.G., Draganić, Z.D. y K. Sehested, 1978a. A Pulse Radiolysis Study of Aqueous Cyanamide Solutions. J. Phy. Chem. 82: 757-761.
- Draganić, Z.D., Draganić, I.G. y S.V. Jovanović, 1978b. The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Cyanamide. Rad. Res. 75: 508-518.
- Draganić, Z.D., Draganić, I.G. y K. Sehested, 1979. Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Dicyandiamide. J. Phy. Chem. 83: 220-224.
- Draganić, Z.D., Niketić, V., Jovanović, S. y I.G. Draganić, 1980a. The Radiolysis of Aqueous Ammonium Cyanide: Compounds of Interest to Chemical Evolution Studies. J. Mol. Evol. 15: 239-260.
- Draganić, I.G., Jovanović, S., Niketić, V. y Z.D. Draganić, 1980b. The Radiolysis of Aqueous Acetonitrile: Compounds of Interest to Chemical Evolution Studies. J. Mol. Evol. 15: 262-275.

- Draganić, I.G., Draganić, Z.D. y D. Altiparmakov, 1982. Natural Nuclear Reactors and Ionizing Radiation in Precambrian. En Precambrian Research. (en prensa).
- Ferris, J.P., 1979. HCN did not Condense to give Heteropolypeptides on the Primitive Earth. Science 203: 1135-1137.
- Ferris, J.P. y L.E. Orgel, 1966. Studies in Prebiotic Synthesis. I. Aminomaleonitrile and 4-Amino-5-Cyanoimidazole. J. Amer. Chem. Soc. 88: 3829-3831.
- Ferris, J.P., Sanchez, R. A. y L.E. Orgel, 1968. Studies in Prebiotic Chemistry III: Synthesis of Pyrimidines from Cyanoacetylene and Cyanate. J. Mol. Biol. 33:693-704.
- Ferris, J.P., Donner, D.B. y W. Lotz, 1972. The Mechanism of the Oligomerization of Hydrogen Cyanide and its Possible Role in the Origins of Life. J. Amer. Chem. Soc. 94: 6968-6974.
- Ferris, J.P., Donner, D.B. y A.P. Lobo, 1973. Possible Role of Hydrogen Cyanide in Chemical Evolution: Investigation of the Proposed Direct Synthesis of Peptides from Hydrogen Cyanide. J. Mol. Biol. 74: 499-510.
- Ferris, J.P. y E.H. Edelson, 1978. Chemical Evolution 31. Mechanism of the Condensation of Cyanide to HCN Oligomers. J. Org. Chem. 43: 3989-3995.
- Ferris, J.P., Edelson, E.H., Mount, N.M. y A.E. Sullivan, 1979. The Effect of Clays on the Oligomerization of HCN. J. Mol. Evol. 13: 317-330.

- Ferris, J.P., Edelson, E.H., Auyeung, J.M. y P.C. Joshi, 1981. Structural Studies on HCN Oligomers. J. Mol. Evol. 17: 69-77.
- Field, G. B., Verschuur, G. L. y C. Ponnampereuma, 1978. Cosmic Evolution. (Houghton Mifflin Co.: Boston).
- Fox, S.W. y K. Dose, 1977. Molecular Evolution and the Origins of Life. (Marcel Dekker, Inc.: N.Y.).
- Fripiat, J.J. y M.I. Cruz-Cumplido, 1974. Clays as Catalysts for Natural Processes. Ann. Rev. Earth and Planet. Sci. 2: 239-256.
- Greenberg, J.M., 1981. Chemical Evolution of Interstellar Dust: A Source of Prebiotic Material?. in Ponnampereuma, C. (ed.). Comets and the Origin of Life. (D. Reidel Pub. Co.: Dordrecht): 111-127.
- Haldane, J.B.S., 1929. The Origin of Life. The Rationalist Annual 148: 3-11. in Bernal, J.D., 1967. The Origin of Life. (World Publ. Co.: Cleveland): 242-249.
- Hanel, R., Conrath, B., Flasar, F.M., Kunde, V., Maguire, W., Pearl, J., Pirraglia, J., Samuelson, R., Herath, L., Allison, M., Cruikshank, D., Gautier, D., Gierasch, P., Horn, L., Koppany, R. y C. Ponnampereuma, 1981. Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 1. Science 212: 192-200.
- Huebner, W. F., 1981. Chemical Kinetics in the Coma. in Ponnampereuma, C. (ed.). Comets and the Origin of Life. (D. Reidel Pub. Co.; Dordrecht): 91-103.
- Irvine, W. N., 1981. Comets and the Origin of Life. in Wolman, Y. (ed.). Origin of Life. (D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht): 27-32.

Irvine, W.M., Leschine, S. B. y F. P. Schloerb, 1980. Thermal History, Chemical Composition and Relationship of Comets to the Origin of Life. Nature 283: 748-749.

Jovanović, S., Nešković, S., Spirić, V., Draganić, Z. y I. Draganić, 1982. The Radiolysis of Aqueous Propionitrile: Compounds of Interest to Chemical Evolution Studies. J. Mol. Evol. 18, 337-343.

Keosian, J., 1975. El Origen de la Vida. (Ed. Alambra: Madrid).

Lawless, J. G., Zeitman, B., Pereira, W. E., Summons, R. E. y A. M. Duffield, 1974. Dicarboxylic Acids in the Murchison Meteorite. Nature 251: 40-42.

Lazcano-Araujo, R. A. y J. Oró, 1981. Cometary Material and the Origins of Life on Earth. in Ponnampereuma, C. (ed.). Comets and the Origins of Life. (D. Reidel Pub. Co.: Dordrecht): 191-225.

Lehninger, A. L., 1975. Biochemistry. (Worth Publishers: N.Y.)

March, J., 1977. Advanced Organic Chemistry. (International Student Ed.: Tokyo).

Margulis, L., 1981. Symbiosis in Cell Evolution. (W. H. Freeman: San Francisco).

Matthews, C.N., 1979. HCN did not Condense to Give Heteropolypeptides on the Primitive Earth. Science 203: 1135-1137.

Meyers, A.I. y J.C. Sircar, 1970. Additions to the Cyano Group to form Heterocycles. in Zuirappoport, S. The Chemistry of the Cyano Group. (Interscience: N.Y.): 341-420.

- Miller, S. L., 1955. Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions. J. Amer. Chem. Soc. 77 (9): 2351-2361.
- Miller, S. L., 1957. The Mechanism of Synthesis of Amino Acids by Electric Discharges. Biochem. Biophys. Acta 23: 480-489.
- Miller, S. L. y H.C. Urey, 1959. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. Science 130: 245-251.
- Miller, S. L. y L. Orgel, 1974. The Origins of Life on the Earth. (Prentice-Hall: Englewood Cliffs).
- Navarro-González, R., Negrón-Mendoza, A., Draganić, Z. e I. Draganić, 1982. Acidos Carboxílicos y Compuestos Carbonílicos Formados Radiolíticamente en Soluciones Acuosas de Nitrilos. Resúmenes del IV Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. Sep. 7-10, 1982; U.N.A.M.-México.
- Negrón-Mendoza, A., 1982. Tierra Primitiva y Síntesis Abióticas. en Artís, M. (ed.). Sobre el Origen de la Vida y la Evolución de la Vida. En Homenaje a A.I. Oparin. (en prensa).
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnampereuma, 1978. Interconversion of Biologically Important Carboxylic Acids by Radiation. in Noda, H. (ed.). Origin of Life. (Center for Academic Pub.: Japan): 101-104.
- Negrón-Mendoza, A., Navarro-González, R., Draganić, Z. e I. Draganić, 1982a. Acidos Carboxílicos y Compuestos Carbonílicos Formados Radiolíticamente en Soluciones Acuosas de Cianuros. Resúmenes del IV Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones.

- ciones. Sep. 7-10, 1982; U.N.A.M.- México.
- Negrón-Mendoza, A., Draganić, Z.D., Navarro-González, R. e I.G. Draganić, 1982b. Aldehydes, Ketones and Carboxylic Acids Formed Radiolitically in Aqueous Solutions of Cyanides and Simple Nitriles. Rad. Res. (en prensa).
- Negrón-Mendoza, A. y R. Navarro-González, 1982. Determinación de Ácidos Carboxílicos por Cromatografía de Gases. Informe Técnico Q-12-82. C.E.N., U.N.A.M.
- Niketić, V., Draganić, Z., Nesković, S., Jovanović, S. e I. Draganić, 1982a. Enzymatic Characterization of Peptidic Materials Isolated from Aqueous Solutions of Ammonium Cyanide (pH 9) and Hydrocyanic Acid (pH 6) exposed to Ionizing Radiation. J. Mol. Evol. Evol. 18: 130-136.
- Niketić, V., Draganić, Z.D., Nesković, S., Jovanović, S. e I.G. Draganić, 1982b. The Radiolysis of Aqueous Solutions of Hydrogen Cyanide (pH 6): Compounds of Interest in Chemical Evolution Studies. J. Mol. Evol. (en prensa).
- O'Donnel, J.H.O. y D.F. Sangster, 1970. Principles of Radiation Chemistry. (American Elsevier Co.: N.Y.).
- Oort, J.H., 1950. The Structure of the Cloud of Comets Surrounding the Solar System and a Hypothesis Concerning its Origin. Bull. Astronomical Institutes of the Netherlands 11: 91-110.
- Oparin, A. I., 1924. Proiskhozhdenie Zhizny. (Izd. Moskovshii Rabochii: Mockba). in Bernal, J.D., 1967. The Origin of Life. (World Publ.

- Co.: Cleveland): 119-234.
- Oparin, A.I., 1938. The Origin of Life. (Dover: N.Y.).
- Oparin, A.I., 1972. The Appearance of Life in the Universe. in Ponnamp-
peruma, C. (ed.). Exobiology. (North-Holland: Amsterdam): 1-15.
- Oró, J., 1961. Mechanism of Synthesis of Adenine from Hydrogen Cyanide
under Possible Primitive Earth Conditions. Nature 191: 1193-1194.
- Oró, J., 1963. Studies in Experimental Organic Cosmochemistry, Prebio-
logical Synthesis of Components of Nucleic Acid. Ann. N.Y. Acad.
Sci. 108: 468-481.
- Owen, T., 1976. Chemical Abundances in the Atmospheres of the Giant
Planets and their Satellites. in Ponnamp-
peruma, C. (ed.). Chemical
Evolution of the Giant Planets. (Academic Press: N.Y.): 49-58.
- Peltzer, E.T. y J.L. Bada, 1978. α -Hidroxicarboxylic Acids in the
Murchison Meteorite. Nature 272: 443-444.
- Perrin, D. D., Armarego, W.L.E. y D.R. Perrin, 1966. Purification of
Laboratory Chemicals. (Pergamon Press: Oxford).
- Ponnamp-
peruma, C., 1976a. The Organic Chemistry and Biology of the
Atmosphere of the Planet Jupiter. Icarus 29: 321-328.
- Ponnamp-
peruma, C., 1976b. Organic Synthesis in a Simulated Jovian Atmos-
phere of the Planet Jupiter. in Ponnamp-
peruma, C. (ed.). Chemical
Evolution of the Giant Planets. (Academic Press: N.Y.): 221-233.
- Ponnamp-
peruma, C., Lemmon, R. M., Mariner, R. y M. Calvin, 1963. Forma-
tion of Adenine by Electron Irradiation of Methane, Ammonia and
Water. Proc. U.S. Nat. Acad. Sci. 49: 737-740.

- Ponnamperuma, C. y F. Woeller, 1967. Alpha Aminonitriles formed by an Electric Discharge through a Mixture of Anhydrous Methane and Ammonia. Curr. Mod. Biol. 1: 156-158.
- Ponnamperuma, C., Woeller, F., Flores, J., Romiez, M. y W. Allen, 1969. Synthesis of Organic Compounds by Action of Electric Discharges in Simulated Primitive Atmospheres. Advan. Chem. 80: 280-288.
- Ponnamperuma, C. y N.W. Gabel, 1972. Prebiological Synthesis of Organic Compounds. in Landel, R. F. y A. Rembaum (eds.). Chemistry in Space Research. (Elsevier: N.Y.).
- Ramírez, C. y C. Aguilar, 1982. Radiólisis de Acido Succínico y del Succinato de Amonio Bajo Condiciones de la Tierra Primitiva. Tesis de Licenciatura. Fac. de Ciencias, U.N.A.M., México.
- Rao, M., Eichberg, J. y J. Oró, 1982. Synthesis of Phosphatidylcholine under Possible Primitive Earth Conditions. J. Mol. Evol. 18: 196-202.
- Sagan, C. y S. L. Miller, 1960. Molecular Synthesis in Simulated Reducing Planetary Atmospheres. Astron. J. 65: 499.
- Schaefer, F. C., 1970. Nitrile Reactivity. in Zurappoport, S. (Ed.). The Chemistry of the Cyano Group. (Interscience: N.Y.): 240-305.
- Simon, M. M., Owen, T. y M. Simon, 1974. Microwave Search for Molecules In Comet Kohoutek. Nature 252: 666.
- Spinks, J.W.T. y R. J. Woods, 1976. An Introduction to Radiation Chemistry. (Wiley: N.Y.).

- Turner, B. E., 1980. Interstellar Molecules. J. Mol. Evol. 15: 79-101.
- Ulich, B. L. y E. K. Conklin, 1974. Detection of Methyl Cyanide in Comet Kohoutek. Nature 248: 121-122.
- Vilker, Th., 1957. Konstitution und Bildung der Polymeren Blausäure. Angew. Chem. 69: 728-729.
- Vilker, Th., 1960. Polymere Blausäure. Angew. Chem. 72: 379-384.
- Wallis, M.K., 1980. Radiogenic Melting of Primordial Comet Interiors. Nature 284: 431-433.
- Whipple, F. L., 1950. A Comet Model: The Acceleration of Comet Encke. Astrophys. Journ. 111: 375-394.
- Young, R. S. y R. D. Mc. Elroy, 1976. Biology of the Outer Planets. In Ponnampuruma, C. (ed.). Chemical Evolution of the Giant Planets. (Academic Press: N.Y.): 199-217.