

39  
29

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## RADIOLISIS DE ACIDO MALONICO EN SOLUCION ACUOSA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
CLAUDIA L. TREVIÑO SANTA CRUZ  
MEXICO, D. F. 1987



## **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 está 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.

## INDICE

	Página
INTRODUCCION	1.
CAPITULO I	
Conceptos sobre Evolución Química	2.
CAPITULO II	
Radiólisis de Agua y soluciones Acuosas	18.
CAPITULO III	
Parte Experimental	28.
CAPITULO IV	
Resultados y Discusión	36.
BIBLIOGRAFIA	47.

## INTRODUCCION

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de la descomposición del ácido malónico inducida por la radiación gamma; la identificación y cuantificación de los productos principales y con ello la proposición de un posible mecanismo de radiólisis. Con este fin se prepararon soluciones acuosas de ácido malónico 0.1 M y se irradiaron a diferentes dosis utilizando dos fuentes de  $^{60}\text{Co}$ , finalmente se analizaron los productos obtenidos por diferentes técnicas analíticas, encontrándose entre los más importantes: ácidos policarboxílicos (succínico, acético, carboxisuccínico, etc) y algunos gases como  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

Este trabajo forma parte de una serie de estudios de evolución química, que es un proceso postulado para explicar la formación de compuestos orgánicos complejos que dieron origen a las primeras formas de vida, teniendo como base la teoría Oparin-Haldane, además de algunas otras consideraciones importantes que se conocen acerca de las condiciones prevalecientes en la tierra primitiva.

Por otro lado, se pretende enfatizar la importancia que pudo haber tenido la radiación ionizante como una fuente de energía capaz de inducir cambios químicos importantes en las moléculas presentes en la tierra primitiva, contribuyendo a la evolución molecular que debió preceder al surgimiento de la vida.

## CAPITULO I

### CONCEPTOS SOBRE EVOLUCION QUIMICA

¿Cómo fue el comienzo de la vida? es una pregunta que ha preocupado al hombre desde hace mucho tiempo. A través de los años numerosas teorías se han propuesto y todas ellas pueden considerarse como variantes de las siguientes cuatro hipótesis:

- 1) La vida no tiene origen. La materia, la vida y la energía coexisten de forma infinita en el universo.
- 2) La vida fue creada por un evento supernatural en un determinado momento en el pasado.
- 3) La vida llegó a este planeta proveniente de algún lugar del sistema solar o del universo.
- 4) La vida surgió en este planeta estrictamente de acuerdo a las leyes físicas y químicas que conocemos.

De estas hipótesis, la primera no es consistente con los conocimientos científicos que se tienen hoy en día. La segunda no puede ser investigada científicamente y por lo tanto queda fuera de discusión. La tercera no es satisfactoria ya que sólo refiere el problema a otro lugar en el universo. Finalmente nos queda la cuarta hipótesis que sí es propia de ser investigada aún cuando el desarrollo de su estudio presenta problemas.

## 1.1 La Teoría Oparin-Haldane

En 1924 el bioquímico ruso Alexander I. Oparin publicó un pequeño libro en donde establecía: "...no existe una diferencia fundamental entre un organismo vivo y la materia sin vida. La compleja combinación de propiedades y manifestaciones características de la vida debieron surgir como el resultado de un proceso de evolución de la materia". En 1929 el biólogo inglés J.B.S. Haldane, independientemente de Oparin publicó un artículo donde especulaba sobre las condiciones primitivas que debieron prevalecer en la Tierra para que pudiera surgir la vida.

Oparin y Haldane proponen que el origen de la vida en la Tierra fue precedido por un gran período de evolución molecular abiogénica. Los resultados de esta evolución molecular fueron los ancestros primordiales de las primeras formas de vida. El punto de partida para los estudios basados en esta hipótesis dependen de los datos astronómicos y astrofísicos de la distribución de los elementos en el Cosmos. Diversos análisis demuestran que el hidrógeno es por mucho, el elemento más abundante en el Cosmos, y los siguientes tres elementos de importancia después del hidrógeno son el carbono, el oxígeno y el nitrógeno (constituyentes de la materia orgánica). Como una consecuencia de la abundancia de hidrógeno y de la distribución de los otros elementos según sus propiedades, éstos debieron saturarse con hidrógeno para formar una atmósfera de gases altamente reducidos, tales como metano, etano, amoníaco, agua, etc.

Una parte central de la teoría Oparin-Haldane es el hecho de asumir que durante, y después de la formación de la Tierra, los compuestos sencillos de carbono fueron transformados a compuestos más complejos

de este mismo elemento, mediante diferentes fuentes energéticas disponibles. La mayoría de estos eventos de química orgánica ocurrieron presumiblemente en esta atmósfera primitiva, donde los gases simples existentes en su forma reducida, fueron sujetos constantemente a la radiación solar, entre otras fuentes de energía y con esta influencia dieron lugar a una gran variedad de reacciones que condujeron a la formación de compuestos orgánicos más complejos, entre los cuales pudieron encontrarse aquellas sustancias ahora pertenecientes a organismos vivos, como ácidos grasos, aminoácidos, azúcares, purinas, pirimidinas, etc. Estos compuestos difundiéndose en los océanos primitivos, pudieron preceder a nuevas transformaciones químicas, produciéndose una inmensa variedad de compuestos (polipéptidos, polinucleótidos, etc.) convirtiendo el océano en una especie de "sopa orgánica", donde se daban lugar distintas transformaciones químicas incrementando lentamente la evolución molecular.

Oparin postula que eventualmente, cuando suficiente material de alto peso molecular se acumuló, se inició una fase de separación importante en la hidrósfera primitiva, dando como resultado la producción de los llamados coacervados (pequeñas gotas coloidales orgánicas del orden de micrones en tamaño), los cuales tenían algunas propiedades osmóticas. Oparin visualizó una especie de selección natural entre los mismos coacervados que, acumulándose, daban origen a mayor cantidad de ellos mismos, pudiendo sobrevivir y florecer. Finalmente, después de millones o cientos de millones de años, poblaciones primordiales de microorganismos se desarrollaron, dando éstos a su vez, origen a las diversas especies que conocemos, mediante un proceso de evolución darwiniana.

A diferencia de Oparin, Haldane pensaba que los primeros seres vivos habrían sido semejantes a los virus, lo cual presentaba un problema serio, y era plantear la transición del virus a las primeras células; con los conocimientos que se tienen actualmente sobre los virus, resulta muy difícil concebir una transición de esta naturaleza.

Al paso de los años, la teoría de Oparin se fue desarrollando y enriqueciendo, para que finalmente en 1972, la resumiera en los siguientes puntos:

- 1) Aparición de hidrocarburos, cianógenos y sus derivados en el medio interestelar y la tierra primitiva.
- 2) Síntesis abiótica de monómeros y polímeros en la tierra primitiva (formación de la "sopa primitiva").
- 3) Formación de sistemas polimoleculares con separación de fase y capaces de interactuar con el medio ambiente (aparición de protobiontes).
- 4) Evolución de protobiontes. Desarrollo del metabolismo y de estructuras moleculares y supermoleculares (aparición de eubiontes).

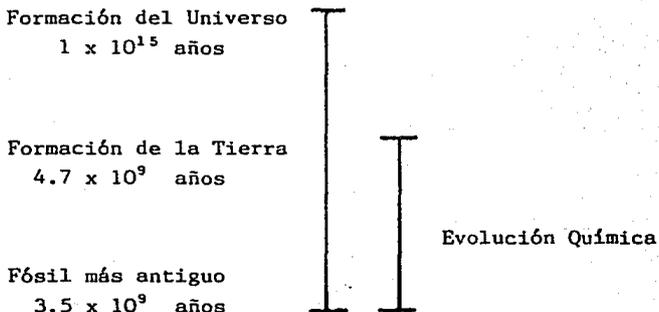
Las dos últimas etapas constituyen el período de evolución prebiológica; al final de la última, con el surgimiento de la vida, se inicia la evolución biológica, con la selección natural. Las dos primeras, corresponden a un período de evolución anterior al darwiniano, que ha sido postulado para la explicación de estos procesos y que se conoce con el nombre de evolución química, siendo determinado por las leyes físicas y químicas del universo.

## 1.2 Evolución Química

Se conoce con el nombre de evolución química, al proceso postulado para explicar la formación de compuestos orgánicos de importancia biológica en condiciones abióticas, abarcando los eventos físicos y químicos que sirvieron como preámbulo al surgimiento de la vida.

Los procesos de evolución química están ampliamente distribuidos en el universo sin embargo, el hecho de que ocurran, no implica el surgimiento de la vida. La síntesis abiótica de compuestos orgánicos es una condición necesaria pero no suficiente para la aparición de la vida. Los seres vivos son entidades que presentan un orden espacial y estructural muy complejo y es imposible pensar que pudieron surgir directamente de los compuestos orgánicos sintetizados abióticamente. Los organismos deben haber sido precedidos por sistemas más sencillos que reunían algunas de las características más generales de los seres vivos, y los procesos de evolución prebiológica se refieren precisamente al surgimiento de estos sistemas precelulares.

El siguiente esquema representa la duración del período de evolución química:



De acuerdo con la hipótesis de evolución química, la vida surge de materia sin vida, como una propiedad de la materia que no existía en un principio y que se originó en algún punto de la historia de nuestro planeta, como el resultado de la interacción de fuentes energéticas con algunos conjuntos de moléculas primitivas (moléculas sin vida) que estaban presentes en la superficie de la Tierra. Por lo tanto, el origen de la vida es un evento que no puede ser referido a un tiempo o lugar definido y, en cambio, puede decirse que es la etapa final de un proceso gradual de evolución y maduración que tomó millones de años y que puede describirse en distintas fases sucesivas: de lo inorgánico a lo orgánico y de lo orgánico a lo biológico.

Es así que los estudios de evolución química se ocupan de todos los procesos ocurridos antes del surgimiento de la vida, entendiéndola como el resultado de una interacción continua de muchos eventos a través de millones de años.

Esta explicación resulta muy general y sencilla, y aunque se tiene la seguridad de que la vida se originó en la Tierra, y se conoce con detalle la naturaleza de los componentes básicos así como las vías biosintéticas que son comunes a todos los organismos vivos, se necesita una teoría detallada que especifique la naturaleza del proceso que condujo a la síntesis de compuestos orgánicos en la tierra primitiva, la clase de compuestos formados y las cantidades que pudieron acumularse abióticamente. Después se necesita conocer las condiciones en las cuales los compuestos orgánicos sencillos se combinaron para dar monómeros como aminoácidos y nucleótidos, y como lograron estos monómeros condensarse para formar polímeros como proteínas y ácidos nucleicos.

En la actualidad, sólo una pequeña parte de esta información se tiene disponible, y es por esto que los estudios de evolución química tienen gran importancia.

Por otro lado, se debe considerar que la teoría propuesta no podrá comprobarse en el laboratorio con un sólo experimento, se deben usar diversos criterios para poder evaluarla. La teoría postulada debe ser consistente con los datos geológicos y astronómicos que se tienen, y cada paso deberá estudiarse en el laboratorio tan a fondo como se pueda. Este programa resulta largo y difícil ya que deben acumularse numerosos datos de distintas reacciones para poder llegar a conclusiones finales. Por lo tanto, la experimentación en el laboratorio debe centrarse en alguna pequeña fase particular del proceso hipotético de evolución molecular.

Entre los primeros experimentos de este tipo se encuentran los realizados por Stanley L. Miller en la Universidad de Chicago en 1953<sup>1</sup>. Estos experimentos tratan de simular en el laboratorio, las condiciones que se cree prevalecían en la tierra primitiva, interpretando cuidadosamente los resultados obtenidos. A partir del experimento de Miller muchos otros científicos se dedicaron a estas investigaciones, introduciendo variaciones al experimento o diseñando algunos nuevos.

Para la realización de experimentos de esta naturaleza se deben tomar en cuenta numerosos factores prevalecientes en la tierra primitiva entre los más importantes se encuentran los siguientes:

A. *Atmósfera.*- La atmósfera terrestre inicial que probablemente tuvo su origen de los gases provenientes de la nebulosa solar o del viento solar, debió verse modificada por diferentes procesos; se puede mencio-

nar el escape de una fracción apreciable de la atmósfera inicial, principalmente hidrógeno y helio, que al ser de los elementos más ligeros abandonaron la Tierra debido a fenómenos gravitacionales. La ausencia de neón y helio en la atmósfera actual es evidencia de este proceso. Por lo tanto, la atmósfera actual es de origen secundario y se piensa que se formó fundamentalmente por la emisión de gases del interior de la Tierra <sup>2</sup>.

Las evidencias geológicas y geofísicas son insuficientes para saber con precisión las condiciones prevalecientes en la tierra primitiva y los argumentos concernientes a la composición de la atmósfera primitiva son particularmente controvertidos. Se piensa que hubo un período en que la atmósfera terrestre presentaba un carácter reductor, ya que la síntesis de compuestos orgánicos de interés biológico, se lleva a cabo en estas condiciones; desde luego existen evidencias geológicas y geofísicas que apuntan a esa dirección, aunque ninguna es concluyente.

En la Tabla 1.1 se muestran algunas propuestas hechas por diferentes autores acerca de la composición más probable de la atmósfera primitiva.

TABLA 1.1 Composición de la Atmósfera Primitiva <sup>3</sup>

<u>Composición</u>	<u>Autor</u>
CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub>	Oparin (1924, 1953) Urey (1952)
CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub>	Bernal (1951)
CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O	Rubey (1955, 1964)
CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O	Revelle (1965)

Algunos de los compuestos propuestos presentan diversos inconvenientes que impiden aceptar su presencia en la atmósfera: coexistencia inestable de distintas especies en determinadas condiciones, equilibrios de reacción no favorecidos, mezclas de gases que no conducen a la formación de compuestos biológicamente importantes, etc. Y es por esto que el problema sigue aún sin resolverse.

Sin embargo, todos los autores coinciden en que no había oxígeno libre en la atmósfera primitiva de la Tierra ( el oxígeno actual es casi totalmente de origen fotosintético) y esta idea se ve apoyada por una serie de evidencias, entre las que se encuentran:

- 1) Entre los gases que liberan los volcanes actualmente, no se encuentra el oxígeno<sup>4</sup>.
- 2) Existen minerales en yacimientos de hace más de  $2 \times 10^9$  años uranita, sulfuros de hierro, plomo y zinc, que son inestables en presencia de oxígeno<sup>5</sup>.
- 3) En presencia de un exceso de hidrógeno, el oxígeno se encontraría en forma de agua<sup>6</sup>.
- 4) En presencia de oxígeno libre, es muy difícil la síntesis abiótica de materia orgánica, y en caso de llevarse a cabo la vida media de los compuestos sería despreciable<sup>7</sup>.
- 5) La existencia de organismos anaerobios estrictos, que sólo pudieron haber surgido y evolucionado en un ambiente sin oxígeno<sup>8</sup>.
- 6) En ausencia de organismos fotosintéticos, el oxígeno libre sólo sería producido por la fotodisociación ultravioleta del agua y se ha demostrado que este es un proceso autolimitante, por lo que la concentración del mismo sería muy pequeña<sup>9</sup>.

B. *Océanos*.— Se sabe muy poco acerca del tiempo que la atmósfera y los océanos necesitaron para formarse. Probablemente se liberaron juntos agua, compuestos de carbono y nitrógeno o amoníaco del interior de la Tierra. Después de un tiempo la atmósfera debió saturarse con vapor de agua, y las presiones parciales de este vapor debieron estar estrechamente relacionadas con el desarrollo de los océanos. Rittman<sup>10</sup> sugiere que en las primeras etapas de la historia de la Tierra, la temperatura superficial descendió por debajo de la temperatura crítica del agua. Por encima de ese valor la fase líquida del agua no existe independientemente de la presión. Cuando la temperatura tomó valores por debajo del punto de ebullición del agua, que debe ser menor a la temperatura crítica de la misma a cualquier presión, una intensa lluvia debió caer sobre la Tierra y al tener contacto con la corteza caliente, volvió a evaporarse, para nuevamente condensarse y volver a caer, iniciándose una intensa circulación de agua y formándose así los océanos. Sin embargo, no se conocen con exactitud las temperaturas y presiones prevaecientes en la tierra primitiva, y por lo tanto, no se puede asegurar nada acerca de la hidrósfera en los primeros millones de años de existencia de la Tierra.

También existe discrepancia acerca del pH de los océanos. Un esquema sugiere un océano inicialmente ácido, producido por un efluente ácido de los volcanes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , etc.) que posteriormente se neutralizaría con los cationes provenientes de rocas ígneas erosionadas por la lluvia. Un segundo esquema, y el más aceptado, es el de suponer un océano ligeramente alcalino (pH 8-9) producido por la interacción de los ácidos volátiles de los gases provenientes del interior de la

Tierra con componentes alcalinos de la corteza basáltica.

Existe mayor acuerdo entre geólogos al pensar que la composición inorgánica de los océanos así como su volumen, ha permanecido esencialmente sin cambio a través de la historia de la Tierra. Aparentemente muchos equilibrios contribuyen al control del pH en la hidrósfera y supuestamente, el pH tampoco ha variado a través de los años<sup>11</sup>.

Al estar analizando las condiciones geofísicas y geoquímicas que tenía la tierra primitiva, debemos tomar en cuenta que así como actualmente encontramos diferencias en las condiciones atmosféricas en distintas partes del planeta (por ejemplo, en la hidrósfera se tienen diferencias de pH desde 1 hasta 10, en temperaturas existen fluctuaciones desde valores menores a 0°C hasta 100°C e incluso en las concentraciones de sales hay variaciones), esto también pudo ocurrir durante el período de evolución de la Tierra y al diseñar un experimento simulado, es también conveniente considerar pequeños microambientes especiales que pudieron existir y tomarlos como condiciones para la realización del experimento.

C. *Fuentes de Energía.* - Los constituyentes de la litósfera, hidrósfera y atmósfera de la tierra primitiva fueron la materia prima para la formación de compuestos orgánicos; para que estos elementos pudieran producir distintas moléculas necesitaron forzosamente la presencia de fuentes de energía; para este caso se han propuesto las siguientes: luz ultravioleta, rayos cósmicos, descargas eléctricas, radiación ionizante, ondas de choque y calor de origen geológico. Todas estas fuentes se han utilizado con éxito en diferentes experimentos de síntesis abiótica y es probable que todas contribuyeran en diferente manera a la

formación de varias clases de compuestos orgánicos en la tierra primitiva, el papel que jugó cada una de estas fuentes de energía en los procesos de evolución química, dependería totalmente de su abundancia, su distribución, la energía proporcionada y la eficiencia para inducir síntesis de compuestos orgánicos. La tabla 1.2 indica la cantidad de energía proporcionada por las diferentes fuentes de energía.

TABLA 1.2 Fuentes Energéticas en la Tierra Primitiva

Fuente	Energía proporcionada en la actualidad <sup>12</sup>	Energía proporcionada hace $4.7 \times 10^9$ años <sup>13</sup>
	(cal cm <sup>-1</sup> año <sup>-1</sup> )	
luz ultravioleta		
3000 Å	3 400	1 200
2000 Å	41	30
descargas eléctricas	4	4
radiactividad	0.80	2.80
calor	0.13	-
ondas de choque	1.10	2.0
rayos cósmicos	0.0015	-
viento solar	0.20	-

El sol es la fuente de energía más poderosa para la Tierra, además de que su espectro abarca un amplio intervalo de longitudes de onda. Debido a que diversas evidencias demuestran que en la atmósfera primitiva no existía prácticamente oxígeno, es por tanto altamente probable que tampoco existiera la capa de ozono que actualmente tiene la atmósfera y que absorbe la radiación ultravioleta de longitud de onda corta (la más energética). Se puede concluir que en ausencia de esta capa, una apreciable intensidad de radiación ultravioleta de longitud de onda corta, penetraría la tropósfera alcanzando la parte superior de

la atmósfera de la Tierra.

Los rayos ultravioleta al interaccionar con la atmósfera, debieron disociar sus componentes en radicales, iones y átomos excitados, éstos pudieron recombinarse para dar pequeñas moléculas y así sucesivamente hasta lograr la formación de moléculas más complejas.

Las descargas eléctricas pudieron ser otra fuente de energía y una descarga de luz a través de una nube de metano y amoníaco, por ejemplo, debió generar una gran cantidad de materia orgánica. Aunque este tipo de energía fue menos abundante que la disponible por el sol, sí pudo ser más efectiva, en el sentido de que los rayos ultravioleta alcanzaban solamente la parte superior de la atmósfera (las moléculas sintetizadas difícilmente alcanzaban los océanos) mientras que las descargas eléctricas se encontraban más cerca de la superficie terrestre y la materia formada pudo ser más fácilmente transferida a los océanos.

La energía en forma de calor debió jugar un papel importante, ya que se tuvo actividad volcánica durante la mayor parte del período de formación de la Tierra, de igual forma el calor solar contribuyó a estos procesos.

Se ha propuesto también que algunos meteoritos pudieron pasar cerca de la Tierra y generar momentáneamente altas temperaturas y presiones, alcanzando valores de 20 000°C y 15 000 atmósferas respectivamente. Una gran disociación de moléculas se llevaría entonces a cabo y cuando la presión y la temperatura descendieran nuevamente, las moléculas disociadas se condensarían y recombinarían rápidamente.

La radiactividad que esta ampliamente distribuida en la corteza terrestre, es también una poderosa reserva de energía. Entre los ele-

mentos radiactivos más abundantes se encuentran el uranio y el potasio ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ), el  $^{40}\text{K}$  emite radiación gamma y beta, estos rayos pueden penetrar el agua y la corteza terrestre; la mayor parte de la energía que emite el uranio es en forma de partículas alfa, que tienen menor poder de penetración.

Aunque algunos autores han argumentado que la radiación ionizante tendría poca importancia debido a que los elementos radiactivos estarían concentrados en la litósfera, esto no sería necesariamente una desventaja ya que permitiría que ocurriesen procesos de evolución química en las interfases sólido-gas, sólido-líquido, por otro lado, el potasio es soluble en agua, y se pudieron tener también reacciones en fase acuosa. Es importante mencionar que la radiación ionizante permite inducir reacciones de polimerización en ausencia de catalizadores. La tabla 1.3 muestra algunas de las fuentes de radiación ionizante en la tierra primitiva.

TABLA 1.3 Fuentes de Radiación Ionizante en la Tierra Primitiva

Elemento	Vida media (años)	Abundancia hace $4 \times 10^9$ años
$^{40}\text{K}$	$1.31 \times 10^9$	8 veces mayor que el actual
$^{232}\text{Th}$	$1.41 \times 10^{10}$	aprox. la misma cantidad
$^{235}\text{U}$	$0.71 \times 10^9$	64 veces mayor que el actual
$^{238}\text{U}$	$4.50 \times 10^9$	2 veces mayor que el actual
$^{244}\text{Pu}$	$7.60 \times 10^7$	$3.6 \times 10^{16}$ veces mayor que el actual

Además de éstas se han propuesto algunas otras fuentes adicionales de radiación ionizante, como elementos de vida media corta ( $^{26}\text{Al}$ ) de origen presolar, reactores nucleares naturales y elementos superpesados

con número atómico entre 107 y 110 y entre 113 y 115.

Se debe tomar en cuenta que cualquiera que fuera la energía utilizada para producir compuestos nuevos, éstos a su vez quedarían expuestos a la fuente energética y podrían sufrir cambios o destruirse, por lo que es importante poner atención en algunos mecanismos de transporte o desplazamiento de las moléculas formadas.

Para el caso de luz ultravioleta y descargas eléctricas, cuya energía es principalmente absorbida en la parte superior de la atmósfera la separación gravitacional de los productos moleculares es el mecanismo de transporte principal; la gravedad, o la agregación y posteriormente la precipitación en forma de lluvia, dejaría a los productos formados fuera del alcance de estas fuentes de energía. El mecanismo de transporte para la radiactividad y volcanismo, puede tenerse mediante difusión y convección en el mar, en donde los volúmenes de agua en contacto con la radiactividad y el calor, están en continuo movimiento, removiendo así los productos formados.

### 1.3 Experimento Seleccionado

Dentro del contexto que se ha presentado, resulta de gran importancia el estudio de numerosos compuestos y sistemas en condiciones que simulen la tierra primitiva. En este caso se decidió estudiar los ácidos carboxílicos que deben su importancia a que son precursores en síntesis prebióticas de moléculas mucho más complejas, son parte integrante de algunas vías metabólicas y sirven como sustrato para algunos microorganismos. En forma específica se seleccionó para su estudio al ácido malónico, ya que es un producto importante en la descomposición radiolítica de otros ácidos en condiciones que simulan la tierra primitiva,<sup>14</sup>

además de que los estudios realizados con este compuesto son limitados y por lo tanto se dispone de poca información acerca de su comportamiento.

Se utilizó como fuente energética a la radiación ionizante, (específicamente rayos gamma) debido a que quizá se le ha prestado menor importancia a esta fuente, de la que realmente merece; además presenta algunas ventajas como son la capacidad de inducir reacciones químicas en soluciones diluidas y la posibilidad de calcular la cantidad de energía absorbida por el sistema en estudio, lo que permite cuantificar los productos obtenidos.

## CAPITULO II

### RADIOLISIS DE AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS

#### 2.1 Efectos químicos de la Radiación Ionizante

El estudio de los efectos químicos causados por la radiación ionizante en su paso a través de la materia es llamado química de radiaciones. El principal efecto de la absorción de cualquier tipo de radiación ionizante por la materia, es la formación de especies excitadas e ionizadas. En gases, líquidos y sólidos que presentan uniones covalentes, los efectos químicos de la radiación ionizante pueden ser descritos casi por completo como: ionización, excitación y disociación de moléculas. A la descomposición de una sustancia inducida o causada por la radiación ionizante le llamaremos radiólisis de ese compuesto.

Para la radiación electromagnética comprendida entre energías de 0.01 a 100 MeV, en el proceso de absorción, se presentan tres tipos de interacción con la materia:

1. *Efecto Fotoeléctrico.*- El fotón incidente interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido ya que imparte toda su energía a un sólo electrón orbital. La energía del fotón incidente se divide en: la energía cinética necesaria para vencer la energía de unión del electrón orbital y así expulsarlo de su orbital y en la energía que adquiere el fotoelectrón expulsado. El núcleo

a su vez, al perderse un electrón queda cargado positivamente y forma un par iónico. El efecto fotoeléctrico es más factible que se lleve a cabo con energías del fotón incidente del orden de 0.1 MeV.

2. *Efecto Compton.* - También llamado dispersión Compton, sucede con mayor probabilidad cuando el fotón incidente tiene una energía desde 0.6 hasta 5 MeV, e interacciona con un electrón orbital arrancándolo de su orbital sin gastar la totalidad de su energía durante este proceso. El fotón incidente es dispersado y puede sufrir varias colisiones hasta ser finalmente absorbido por efecto fotoeléctrico. Este efecto es el más importante en la radiólisis de compuestos orgánicos y en el agua.

3. *Formación de Pares.* - Este es el efecto menos frecuente pues el fotón incidente debe tener un mínimo de 1.02 MeV de energía, y de esta forma, interacciona con el campo eléctrico del núcleo o con un electrón produciendo un par electrón-positrón. Cualquier exceso de energía cinética que le reste a este fotón incidente, es transformado en energía cinética de las dos partículas creadas, el electrón produce ionización y el positrón desaparece al interactuar con un electrón y producir dos rayos gamma de 0.51 MeV cada uno.

## 2.2 Radiólisis de Agua y de Soluciones Acuosas

Durante el desarrollo de esta investigación se trabajó con soluciones acuosas diluidas y por lo tanto es de gran importancia conocer cual es el comportamiento que tiene el agua bajo irradiación, siendo

ésta el principal componente de nuestros sistemas en estudio.

La descomposición del agua inducida por radiación ionizante fue estudiada en detalle por primera vez en 1913 por Duane y Scheuer, quienes encontraron que el agua se descomponía produciendo hidrógeno, oxígeno y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, no es hasta 1927 cuando H. Fricke empezó a estudiar las reacciones químicas inducidas por la radiación ionizante, para poder establecer un mecanismo de descomposición del agua. Hoy en día, se cuenta con bastante información acerca del comportamiento que presenta el agua y las soluciones acuosas bajo estas condiciones<sup>15</sup>.

El mecanismo de descomposición del agua y de las soluciones acuosas inducido por la radiación ionizante es considerablemente más complejo que lo que podría explicar la simple formación de radicales libres. Para poder comprender este comportamiento complejo del agua, es necesario conocer la distribución espacial, los caminos de formación, los rendimientos y las reacciones de los intermediarios responsables de los procesos finalmente observados.

La producción de estos intermediarios durante la radiólisis del agua puede ilustrarse de manera simplificada, mediante la secuencia de tres etapas importantes:

1. *Etapas Físicas.* - Esta primera etapa involucra la interacción entre la radiación gamma y las moléculas de agua, teniendo como consecuencia la excitación y/o ionización de éstas. Esta etapa tiene lugar de  $10^{-15}$  a  $10^{-14}$  segundos después de haber incidido la radiación sobre las moléculas de agua. La tabla 2.1 resume las posibles especies y su reacción de formación.

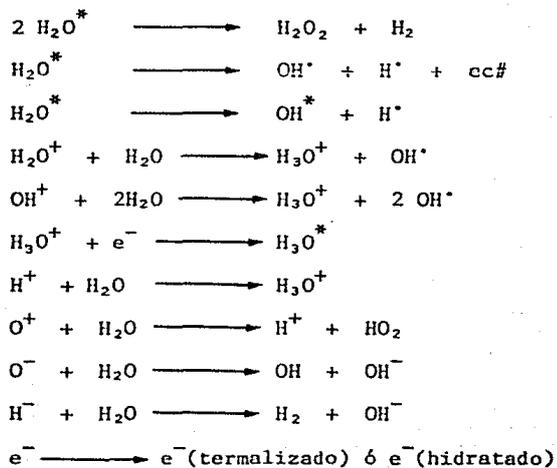
TABLA 2.1 Posibles Intermediarios en la Etapa Física

Especie	Reacción de Formación
$\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^+ + e^-$	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e^-$
$\text{OH}^+$	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^+ + \text{H}^+ + e^- + ec\#$
$\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^+ + e^-$
$\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}^+ + \text{H}_2 + e^-$
$\text{O}^-$	$\text{H}_2\text{O} + e^- \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{O}^-$
$\text{H}^-$	$\text{H}_2\text{O} + e^- \longrightarrow \text{H}^- + \text{OH}^+$

# ec = energía cinética

2. *Etapa Fisicoquímica.*- Desde  $10^{-14}$  hasta  $10^{-12}$  segundos, durante esta etapa ocurren tres subetapas casi paralelamente, en donde las moléculas ionizadas se combinan con una no ionizada, las moléculas excitadas se disocian, cediendo energía y produciendo radicales, y el electrón liberado durante la ionización, se solvata. La tabla 2.2 muestra algunas de las reacciones más probables para esta etapa.

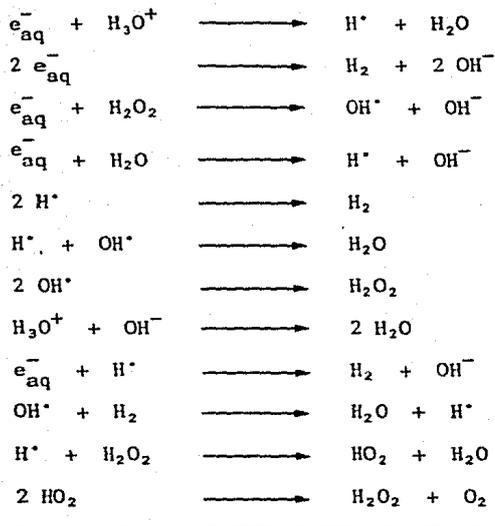
TABLA 2.2 Posibles Intermediarios  
en la Etapa Fisicoquímica



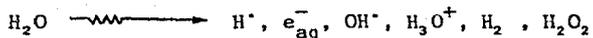
# ec = energía cinética

3. *Etapa Química.*- Desde  $10^{-12}$  a  $10^{-7}$  segundos, ésta etapa consiste en la combinación y recombinación de los electrones, iones y radicales formados. La tabla 2.3 muestra algunas de estas reacciones.

TABLA 2.3 Posibles Reacciones en la  
Etapa Química



La expresión que resume los productos de estos procesos es la siguiente:



Estas son las especies que esencialmente se tienen en ausencia de solutos, tomando en cuenta sus constantes de formación, efectuando la radiólisis en dosis moderadas y a pH neutro. A más bajos o más altos pH las especies son diferentes; a pH = 11-14 el radical  $\text{OH}^\cdot$  se encuentra en equilibrio con el ión  $\text{OH}^-$  para producir  $\text{O}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En los sistemas acuosos existen dos especies reductoras, el electrón hidra-

tado y el radical  $H^\cdot$ , estas especies pueden reaccionar para dar productos idénticos en muchos sistemas. El descubrimiento del electrón hidratado se retrasó hasta que se obtuvo evidencia cinética que indicaba la presencia de más de una especie reductora en estos sistemas<sup>16</sup>

Los electrones hidratados pueden ser convertidos en átomos de hidrógeno mediante las siguientes reacciones:

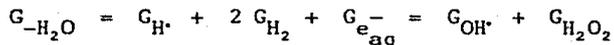


La primera reacción es muy lenta, mientras que la segunda es muy rápida. En soluciones ácidas el electrón hidratado es convertido rápidamente en átomos de hidrógeno, dejando como únicas especies reactivas a los radicales  $H^\cdot$  y  $\text{OH}^\cdot$ .

En la radiólisis del agua, los rendimientos radioquímicos primarios de estas especies varían en función del pH, del LET de la radiación, de la concentración del soluto (soluciones acuosas), etc., y por consiguiente deben ser medidas bajo condiciones estrictamente definidas. Para la determinación de los productos moleculares presentes en la solución, pueden utilizarse diferentes métodos analíticos, mientras que la determinación de las especies transitorias involucra principalmente reacciones con otros solutos o mediciones físicas. El conocimiento de estos rendimientos primarios es importante ya que estos valores pueden ser usados para el cálculo de los rendimientos de productos radiolíticos de otros sistemas.

La radiólisis del agua puede ser expresada por una ecuación estequiométrica, en la cual el número de moléculas descompuestas es

expresado en términos del número de moléculas de las especies formadas, utilizando para ello el concepto del valor G, que es el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida por el sistema:



El rendimiento radioquímico (G) de los productos obtenidos en la radiólisis del agua con rayos gamma (0.1 a 20 MeV) se presentan en la tabla 2.4.

TABLA 2.4 Valor G de los Productos Radiolíticos del Agua<sup>17</sup>

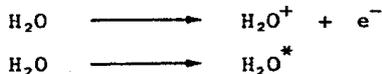
	H <sub>2</sub> O	0.8 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH = 10.5
G <sub>e<sub>aq</sub><sup>-</sup></sub>	2.58	--	2.60
G <sub>H<sup>·</sup></sub>	0.55	3.65	0.52
G <sub>OH<sup>·</sup></sub>	2.59	2.95	2.60
G <sub>H<sub>2</sub></sub>	0.45	0.45	0.45
G <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	0.72	0.80	0.65

## 2.2 Acción Indirecta

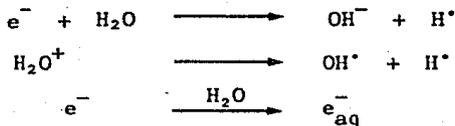
En el estudio de un sistema bajo irradiación, puede hacerse una distinción entre los efectos directos e indirectos que éste puede sufrir. En una solución irradiada, los efectos en el soluto que deriven

de la transferencia de energía, directamente de la radiación hacia el soluto, son llamados efectos directos. Por el contrario, los efectos en el soluto que son el resultado de una absorción inicial de la energía incidente por el disolvente y la posterior interacción con el soluto, son llamados efectos indirectos y en soluciones diluidas, son precisamente éstos últimos efectos los más importantes y los causantes principales de los cambios químicos que sufre el soluto.

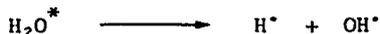
La absorción inicial de la energía por el agua, produce en sus moléculas ionización y excitación:



Tres especies altamente reactivas se derivan del proceso de ionización: el electrón hidratado y los radicales  $\text{H}^\bullet$  y  $\text{OH}^\bullet$ . Estas especies como ya se indicó anteriormente, se producen de la siguiente manera:



La disociación de moléculas excitadas también puede contribuir a la producción de radicales:



El electrón hidratado y los radicales  $\text{H}^\bullet$  y  $\text{OH}^\bullet$  son los principales causantes de los efectos indirectos que se observan en la irradiación de sistemas acuosos diluidos.

En forma general, las reacciones de oxidación se realizan con

el radical  $\text{OH}^\bullet$  ; las de reducción mediante el radical  $\text{H}^\bullet$  y el electrón hidratado y las de neutralización de carga también con el electrón hidratado.

Con estas bases acerca del comportamiento del agua y de las soluciones acuosas bajo irradiación, podemos iniciar el estudio de un sistema en particular, tomando en cuenta que las especies reactivas formadas en la radiólisis del agua son las que van a interaccionar con el soluto, en este caso el ácido malónico para dar los productos que finalmente observamos.

## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de las muestras

A. *Material de Vidrio.*- El material de vidrio que se utiliza en química de radiaciones debe estar perfectamente limpio y libre de impurezas. Esto se logra lavándolo con mezcla sulfonítrica caliente y enjuagándolo abundantemente con agua destilada y finalmente tridestilada, se seca en una estufa a 400°C durante cuatro horas.

B. *Reactivos.*- Se utilizaron reactivos y disolventes de la mayor pureza existentes en el mercado (Sigma Chemical Co. y Baker Analyzed). El agua utilizada en la experimentación se purificó mediante una destilación triple: primero de una solución ácida de dicromato de potasio, segundo de una solución alcalina de permanganato de potasio y tercero sin agregar reactivos.

C. *Soluciones y celdas para irradiar.*- Se prepararon soluciones acuosas 0.1 M de ácido malónico a pH natural (1.8), con excepción de algunos experimentos de competencia que se realizaron con soluciones a pH = 1.0 ajustado con ácido perclórico. Para tener estas soluciones libres de oxígeno se utilizaron dos técnicas, dependiendo de las celda necesaria para la irradiación:

- a) degasamiento mediante vacío, para ampollitas de vidrio de 20 ml, y
- b) degasamiento con argón para jeringas de vidrio de 50 ml.

### 3.2 Fuentes Radiactivas

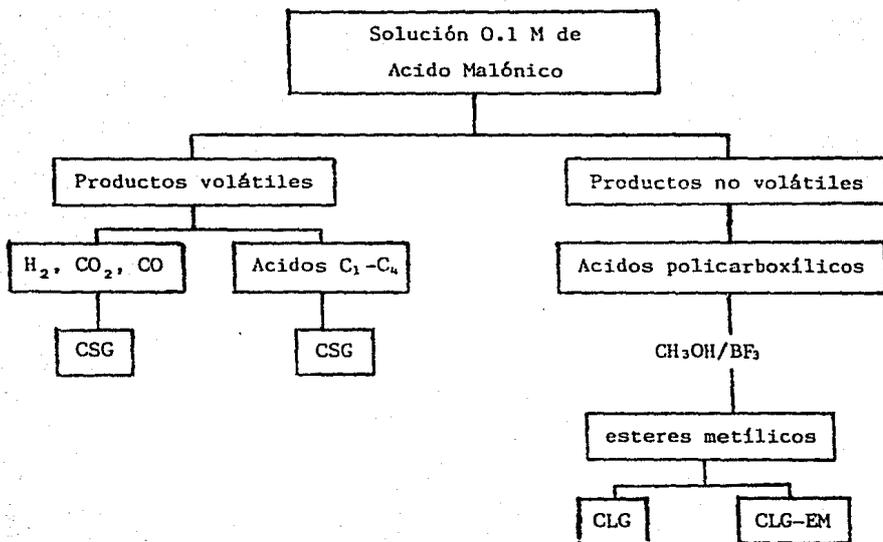
Para llevar a cabo las irradiaciones se utilizaron dos fuentes de  $^{60}\text{Co}$ , ubicadas en el Centro de Estudios Nucleares, UNAM:

- a) Gammacell 200. Que consta de una fuente fija de  $^{60}\text{Co}$  dentro de un contenedor de plomo y una cámara de irradiación móvil. Presentó en febrero de 1987 una intensidad de dosis de 405 Gy/hr.
- b) Gammabeam 651 PT. Que consta de nueve fuentes móviles de  $^{60}\text{Co}$  alojadas en un cuarto de irradiación y en una alberca con agua altamente purificada que funciona como blindaje. La intensidad de dosis que reciben las muestras depende de su ubicación dentro del cuarto de irradiación. La posición de irradiación principalmente utilizada en la experimentación daba una intensidad de dosis de 13 kGy/hora.

Las dosis de irradiación que recibieron las soluciones de ácido malónico fluctuaron desde 0.03 kGy hasta 295 kGy y se realizaron a temperatura ambiente.

### 3.3 Análisis

A continuación se presenta un esquema general del análisis seguido con las muestras irradiadas:



CSG = Cromatografía sólido-gas

CLG = Cromatografía líquido-gas

EM = Espectrometría de masas

#### A. *Determinación de productos volátiles*

A.1 Gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Aerograph serie 1400 equipado con un detector de conductividad térmica, usando una columna de gel de sílice (mallas 40/60) de acero inoxidable de cuatro metros de largo por 3.2 mm de diámetro. Para lograr la inyección de la muestra se utilizó una bomba Toeppler modificada, mediante la cual es posible extraer los gases que contiene la solución recién irradiada.<sup>18</sup>

### Condiciones Cromatográficas

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> y CO
Temp. inyector	240°C	240°C
Temp. detector	200°C	200°C
Temp. columna	isoterma 40°C	isoterma 40°C
Gas acarreador	Ar (30 ml/min)	He (30 ml/min)
Corriente del detector	75 mA	200 mA
Vel. papel	1.0 cm/min	0.25 cm/min
Atenuación	4	1

A.2 Acidos carboxílicos de cadena corta. Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Aerograph serie 2400 equipado con un detector de ionización de flama, usando una columna Chromosorb 102 de acero inoxidable de 2.05 m de largo por 3.2 mm de diámetro. Se inyectaron 5 microlitros de cada muestra recién irradiada.

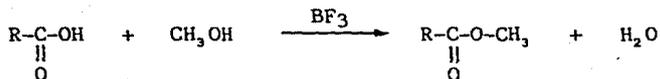
### Condiciones Cromatográficas

Temp. inyector	240°C
Temp. detector	220°C
Temp. columna	programa 60-200°C (6°C/min)
Gas acarreador	nitrógeno 30 ml/min
Flujo de aire	300 ml/min
Flujo de hidrógeno	30 ml/min
Vel. de papel	0.5 cm/min
Atenuación	4 x 10 <sup>-11</sup>

Por este método se determinó principalmente ácido acético.

B. *Determinación de productos no volátiles (ácidos policarboxílicos)*

Se identificaron y cuantificaron los ácidos carboxílicos mediante cromatografía de gases, pero para ello fue necesario transformarlos en sus correspondientes ésteres metílicos:



Para mantener el equilibrio de la reacción hacia la derecha, se debe usar un exceso de alcohol y evitar la presencia de agua.

Procedimiento de esterificación: se toma una alícuota de la solución recién irradiada y se evapora a sequedad en rotavapor a aproximadamente 30°C. El residuo sólido se transfiere a un tubo de cultivo mediante su disolución con aproximadamente cuatro mililitros de CH<sub>3</sub>OH/BF<sub>3</sub> y se calienta durante una hora en baño María a 80°C. Al terminar el tiempo de calentamiento, la mezcla de reacción se deja enfriar y posteriormente se reduce su volumen (aproximadamente 1 ml) mediante una corriente de aire. A esta solución se le agrega 1 ml de agua y 4 ml de benceno para extraer el éster (esta operación se repite cuatro veces) el extracto orgánico se filtra a través de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua presente. Finalmente la cantidad de benceno se reduce con una corriente de aire a un volumen conocido y adecuado.

Los ésteres así preparados se analizaron en Cromatógrafo de gases Varian Aerograph serie 3700 equipado con un detector de ionización de flama, usando una columna Reoplex 400 e inyectando cinco microlitros de cada muestra.

#### Condiciones Cromatográficas

Temp. inyector	250°C
Temp. detector	250°C
Temp. columna	programa 60-200°C (4°C/min)
Gas acarreador	nitrógeno 30 ml/min
Flujo de aire	300 ml/min
Flujo de hidrógeno	30 ml/min
Vel. papel	0.5 cm/min
Atenuación	64 x 10 <sup>-11</sup>

En todas estas determinaciones cromatográficas se utilizó un integrador Hewlett-Packard terminal 3388 A.

Los esteres también se analizaron mediante la técnica acoplada de Cromatografía de gases-Espectrometría de masas\*, con una aparato Hewlett-Packard 5988 A usando una columna 5 % fenil silicón (SE54) de 25 metros de largo por 0.32 mm de diámetro.

#### Condiciones Cromatográficas

Temp. inyector	250°C
Temp. detector	275°C
Temp. columna	programa 50-275°C (8°C/min)
Gas acarreador	Helio 2 ml/min
Split	1 a 30

\* Agradezco a Adolfo García Ozuna las facilidades brindadas para la realización de este análisis en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

### C. Curvas de Calibración

Para lograr la cuantificación de los productos obtenidos en la radiólisis, se construyeron curvas de calibración utilizando estándares a diferentes concentraciones e inyectándolos en las mismas condiciones cromatográficas seleccionadas.

La figura 3.1 muestra algunas de las curvas de calibración obtenidas.

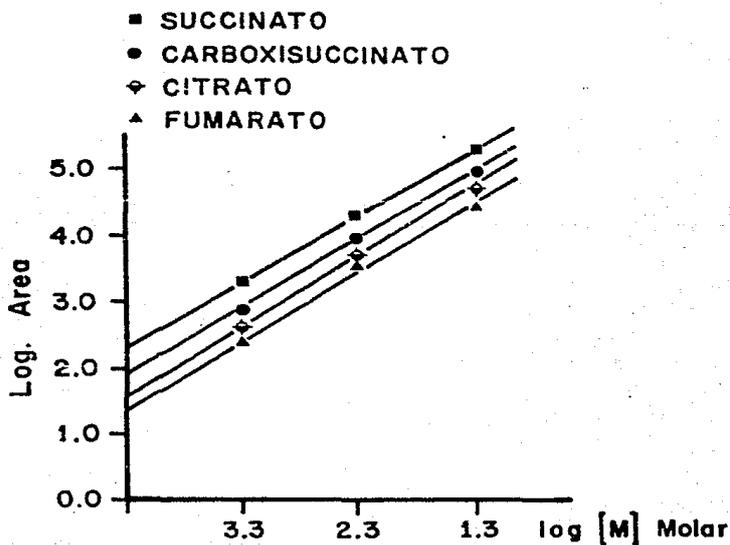


Figura 3.1  
Curvas de Calibración

### 3.4 Cálculos

Con el objeto de tener un balance de material, a todos los productos identificados se les determinó su valor de G inicial ( $G^{\circ}$ ), mediante la construcción de gráficas de valor G contra dosis.

El valor de la concentración de cada uno de los compuestos fue calculado mediante las curvas de calibración, se transformó este dato a moléculas por mililitro, tomando en cuenta para cada caso las diluciones y finalmente la dosis de irradiación, se obtuvo el valor G del compuesto en cuestión para cada dosis estudiada.

## CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 Resultados

En la tabla 4.1 se presenta en forma resumida los resultados obtenidos en la radiólisis de soluciones acuosas de ácido malónico 0.1M libres de oxígeno y a pH natural (1.8). Se indica el rendimiento radioquímico inicial (G°) de cada producto, así como la técnica mediante la cual fue identificado.

TABLA 4.1 Compuestos Formados en la Radiólisis de Acido malónico

Compuesto	G°	Técnica de identificación	
H <sub>2</sub>	2.15	+	
CO	0.03	+	
CO <sub>2</sub>	2.9	+	
Ac. acético	2.97	+	
Ac. pirúvico	0.01	+	
Ac. succínico	0.10	+	*
Ac. carboxisuccínico	1.60	+	*
Ac. tricarbálico	0.03	+	*
Ac. cítrico	0.08	+	*
Ac. 1,2,3,4, butante-tricarboxílico	0.03	+	*
Ac. malónico (descomposición)	6.0	+	*

+ Cromatografía de gases

\* Cromatografía de gases-Espectrometría de masas

Como se observa se identificaron tres gases, sin embargo, el CO estuvo presente únicamente a nivel de trazas. En el caso de cetonas, aldehídos y ácidos de cadena corta, sólo se detectó ácido acético, otros compuestos de este tipo en caso de que se formen, estarían en concentraciones menores a  $10^{-5}$  M. La mayor parte de los productos identificados (73 %) son ácidos pòlicarboxílicos.

Las figuras 4.1 y 4.2 representan la variación del valor G con respecto a la dosis de algunos de los compuestos identificados. Mediante la construcción de estas gráficas, es posible calcular el valor del rendimiento radioquímico inicial ( $G^{\circ}$ ) del compuesto en cuestión, interpolando la curva obtenida hasta el valor de dosis igual a cero.

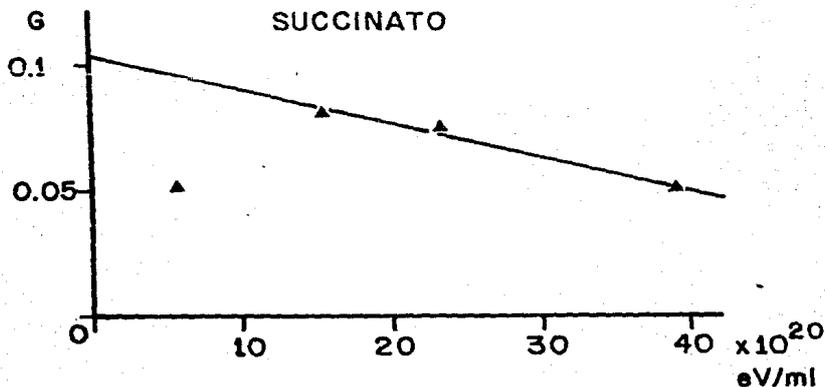
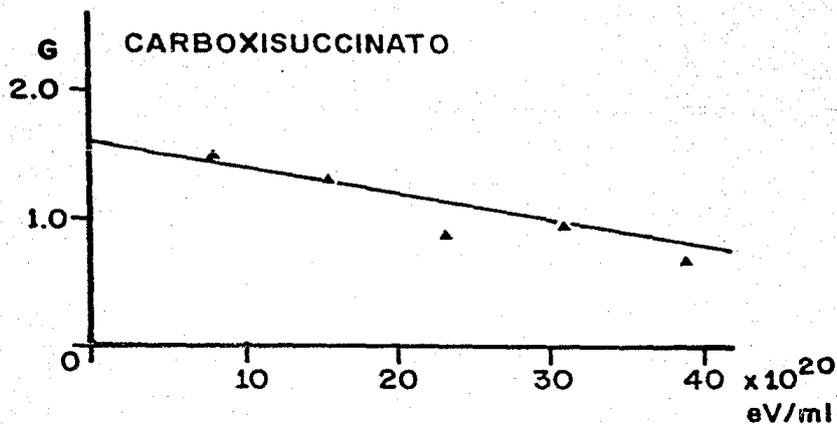


Figura 4.1  
Variación de G con respecto a la dosis



Figrua 4.2  
Variación de G con respecto a la dosis

A continuación se presentan dos de los cromatogramas obtenidos durante el análisis de los productos no volátiles en la descomposición radiolítica del ácido malónico, cada uno representa una dosis de irradiación diferente. (Figura 4.3)

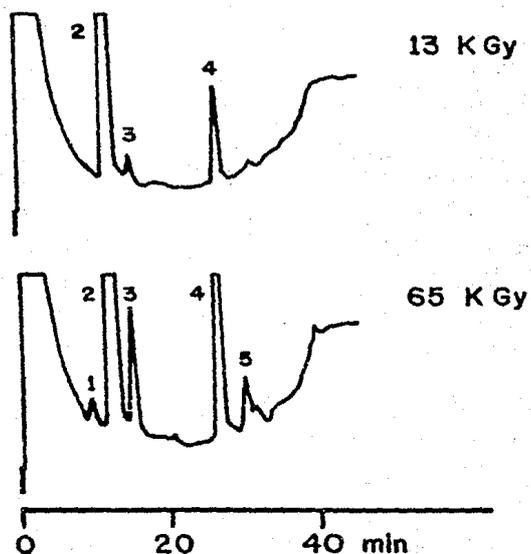


Figura 4.3

Cromatogramas

1. piruvato, 2. malonato, 3. succinato  
 4. carboxisuccinato, 5. tricarballylato

La Figura 4.4 representa la variación de la concentración (moléculas por mililitro) con respecto a la dosis de irradiación de algunos de los ácidos policarboxílicos más abundantes encontrados en el sistema en estudio.

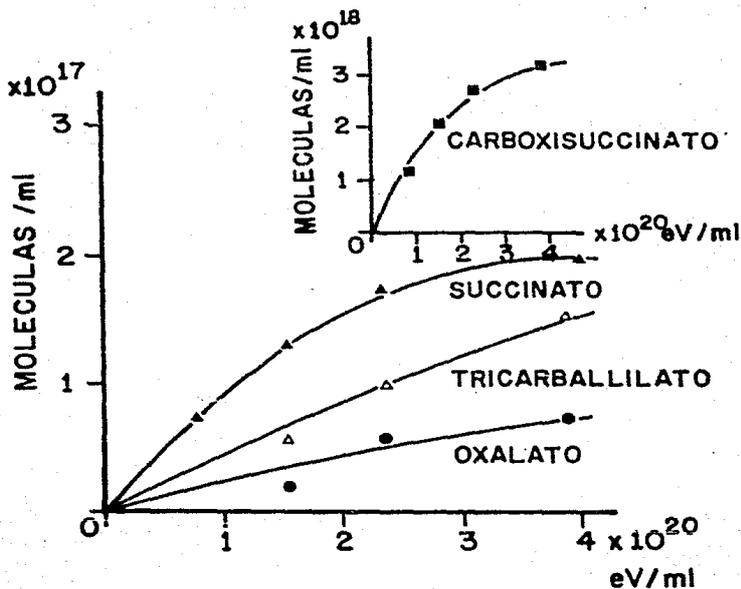


Figura 4.4

Variación de la concentración con respecto a la dosis

La identificación de los productos principales obtenidos en la radiólisis se realizó por cromatografía de gases, comparando tiempos de retención de muestras conocidas y por coinyección con estándares. Además se utilizó la técnica acoplada de Cromatografía de gases - Espectrometría de masas, para así confirmar la estructura de los compuestos identificados.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran algunos de los espectros de masas obtenidos.

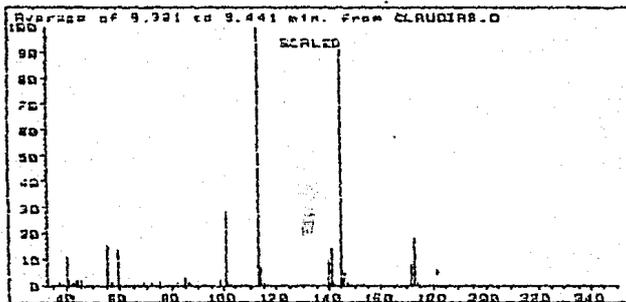
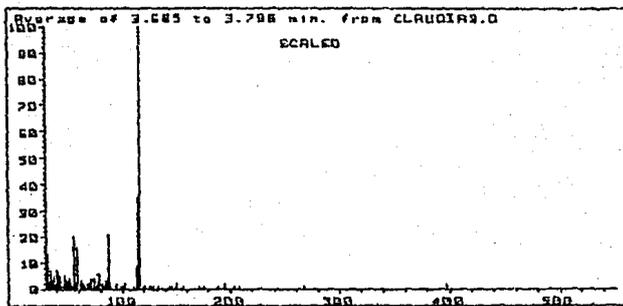


Figura 4.5  
Espectro de masas  
correspondiente al carboxisuccinato



Se realizaron algunos experimentos de competencia para determinar que caminos de reacción podría tener el radical  $H^{\bullet}$ , y así contar con algunas bases para la proposición de un posible mecanismo de formación de los productos identificados. Para ello se determinó el valor  $G_{H_2}$  a diferentes pH y se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.2:

TABLA 4.2 Resultados de los Experimentos de Competencia

pH	Competidor	$G_{H_2}$
1	$HClO_4, 10^{-1}M$	3.5
1.8	—	2.15

Con estos datos es posible calcular el porcentaje de radicales  $H^{\bullet}$  que reaccionan mediante una reacción de abstracción o una de adición<sup>19</sup>. Para esta radiólisis se encontró que un 87% de los radicales reaccionan por abstracción de hidrógeno, contribuyendo de esta forma al rendimiento  $G^{\circ}_{H_2} = 3.56$ . La constante de velocidad de la reacción de abstracción es  $K_{M+H} = 4.2 \times 10^5$  y para el caso de reacciones de adición se estima que es de  $0.6 \times 10^6 M^{-1} \text{seg}^{-1}$ .

#### 4.2 Discusión de los Resultados.

En las gráficas que representan la variación de las moléculas/ml en función de la dosis de irradiación, podemos apreciar que la concentración de los productos aumenta con la dosis recibida por el sistema, en diferente proporción dependiendo del compuesto formado. Para el

caso de  $H_2$ ,  $CO_2$  y el ácido tricarbálico, el incremento es lineal en el intervalo estudiado.

En todos los casos se observa que el valor G es función de la dosis de irradiación.

Es importante señalar que a pesar de que se hicieron irradiaciones a muy altas dosis (295 kGy) para poder apreciar la destrucción del ácido malónico, las concentraciones del mismo no diferían apreciablemente con respecto a la inicial, es por esto que el valor G indicado para este compuesto es estimado de sus productos de descomposición y de algunos otros valores experimentales. Este resultado puede conducirnos a pensar en un posible mecanismo de regeneración del ácido malónico. Por otra parte, se debe mencionar que no fueron identificados y cuantificados la totalidad de los productos obtenidos en la radiólisis, únicamente se trabajó con los más importantes y abundantes encontrados en las condiciones de estudio.

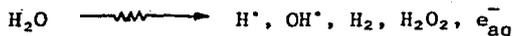
La estructura de los compuestos formados que fueron identificados tentativamente por tiempos de retención en Cromatografía de gases, fue confirmada para algunos de ellos por los espectros de masas obtenidos durante el análisis con la técnica acoplada de Cromatografía de gases-Espectrometría de masas.

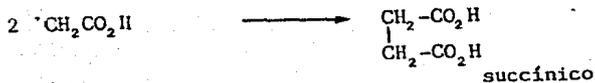
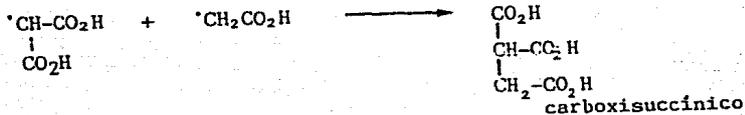
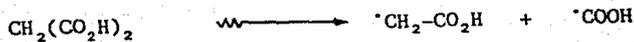
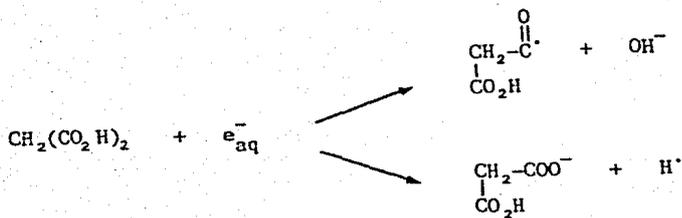
Los resultados obtenidos en los experimentos de competencia, nos indican que parte de los radicales  $H^{\bullet}$  que reaccionan entre sí para dar el máximo rendimiento de hidrógeno posible ( $G = 3.5$ ) a  $pH = 1$ , en las condiciones de trabajo  $pH = 1.8$ , están reaccionando de otra manera, ya que el rendimiento de hidrógeno disminuye ( $G = 2.15$ ). En base a esto, se piensa que estos radicales interaccionan directamente

con el ácido malónico, para dar origen a las especies finalmente observadas.

#### 4.3 Posibles Mecanismos de Formación

El mecanismo de formación de los compuestos identificados es muy complejo, y el presente trabajo no reúne los elementos necesarios para establecerlo con certeza. Sin embargo, teniendo en consideración que se trabajó con soluciones acuosas diluidas y que de esta manera la radiación gamma se deposita principalmente en el agua, cuyo mecanismo de descomposición se comentó brevemente en el capítulo II, sabemos de ahí el tipo de especies y radicales formados en el agua, y que van a ser éstos los que interaccionen con el soluto, en este caso el ácido malónico, para dar los productos de descomposición, además tomando en cuenta los resultados experimentales obtenidos y el hecho de que se han observado algunos radicales al irradiar cristales de ácido malónico<sup>20</sup>, tal es el caso de los radicales  $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  y  $\text{HO}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ , se propone el siguiente mecanismo de formación para algunos de los compuestos más abundantes en este sistema:





#### 4.4 Comentarios Finales

- Debido a que el 73 % de los productos identificados corresponde a ácidos carboxílicos, podemos decir que son éstos los productos principales de descomposición en la radiólisis del ácido malónico. Entre los más abundantes encontramos a los ácidos acético, carboxisuccínico y succínico.
- Con los experimentos de competencia y el análisis de los compuestos observados, se logra proponer un mecanismo de reacción congruente con los resultados experimentales.
- Entre los compuestos formados encontramos algunos ácidos que están ligados a vías metabólicas importantes para todos los seres vivos, como es el ciclo de Krebs, tal es el caso del ácido acético, succínico y cítrico.
- Al observar la gran variedad de productos formados en la radiólisis del ácido malónico, se puede pensar que éste, si pudo estar ligado a los procesos de evolución química que condujeron al surgimiento de la vida, sirviendo este ácido como precursor en la síntesis de moléculas orgánicas cada vez más complejas.
- Como lo demuestran los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, la radiación ionizante como una fuente energética en la tierra primitiva, merece mayor atención de la que hasta ahora se le ha brindado. Es por esto, que dentro de este campo de investigación aún queda mucho por realizarse.

## BIBLIOGRAFIA

- Albarrán, G. Algunas Técnicas de laboratorio en química de radiaciones de soluciones acuosas. Informe Técnico Q-06-82. Departamento de Química CEN-UNAM (1982).
- Allen, A. The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions, D. Van Nostrand Company, New York (1961).
- Box, C. Radiation Effects ESR and ENDOR Analysis, Academic Press, New York (1977).
- Calvin, M. Chemical Evolution, Clarendon Press, Oxford (1969).
- Castillo, S. Radiólisis de Acido Málico en Solución Acuosa, Tesis de Maestría, Facultad de Química, México, D.F. (1983).
- Castillo, S., A. Negrón-Mendoza, Z.D. Draganić and I.G. Draganić, The Radiolysis of Aqueous Solutions of Malic Acid, Radiat. Phys. Chem. 26, 4, 437-443, (1985).
- Denaro, A., G. Jayson. Fundamentals of Radiation Chemistry, Ann Arbor Science Publishers Inc., London (1972).
- Draganić, I. and Z.D. Draganić. The Radiation Chemistry of Water, A Series of Monographs, Volume 26 of Physical Chemistry, Academic Press, New York, (1971).
- Fox, S. and K. Dose. Molecular Evolution and the Origin of Life, Marcel Dekker Inc, New York, (1977).

- Gordon, H. Radiation Chemistry, Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, (1973).
- Haldane, J.B.S. The Origin of Life. The Ratioanalist Annual 148, 3-11 (1929). in Bernal, J.D. The Origin of Life (World Publ. Co. Cleveland) 242-249, (1967).
- Hartman, H. Search of the Universal Ancestors, NASA Scientific and Technical Information Branch, Morrison Editor, Washington, D.C. (1985).
- Hart, E., E.M. Fielden and M. Anbar. Reactions of Carboxylic Compounds with Hydrated Electrons, The Journal of Physical Chemistry, 71, 12, (1967).
- Henley, E. and E.R. Johnson. The Chemistry and Physiscs of High Energy Reactions, University Press, Washington, D.C., (1969).
- Kenyon, D.H. and G. Steinman. Biochemical Predestination, Mc. Graw Hill, New York, (1969).
- Miller, S.L. A Production of Aminoacids under Possible Primitive Earth Conditions. Science 117, 528-529, (1953).
- Miller, S.L. Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2351-2361, (1955).
- Miller, S.L. and L. Orgel. The Origins of Life on Earth, Prentice Hall, Inc., New Jersey, (1974).
- Navarrete, M., y L. Cabrera. Introducción al estudio de los Radioisótopos, C.F.E., México, D.F., (1979).

- Negrón-Mendoza, A., S. Castillo y J.L. Torres. Microdeterminación de gases disueltos en solución acuosa por cromatografía de gases, Rev. Soc. Quim. Mex., 28, 21, (1984).
- Negrón-Mendoza, A., R. Graff and C. Ponnampuruma. Irradiation of Malic Acid in Aqueous Solution, Origins of Life, 10, 353-341, (1980).
- Negrón-Mendoza, A. y R. Navarro-González. Determinación de ácidos carboxílicos por cromatografía de gases. Informe Técnico Q-12-82, Depto. de Química, CEN-UNAM, (1982).
- Oparin, A.I. El Origen de la Vida, Editorial Grijalbo, S.A., México, D.F., (1958).
- Orgel, L.E. Los Origenes de la Vida, Moléculas y Selección Natural, Alianza Editorial, Madrid, (1975).
- Ponnampuruma, C. The Origins of Life. E.P. Dentton, New York, (1972).
- Price, J. The Origin and Evolution of Life, The English Universities Press LTD, London, (1971).
- Ramírez, R.C. y C. Aguilar. Radiólisis del ácido succínico y del succinato de amonio bajo condiciones de la Tierra Primitiva, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, México, D.F., (1982).
- Spinks, J. and R. Woods. An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Saskatoon, (1975).
- Torres, J.L., A. Negrón-Mendoza y S. Castillo. Microdeterminación de gases disueltos en soluciones acuosas por cromatografía de gases. Informe Técnico Q-11-82, Depto. de Química, CEN-UNAM, (1982).

- Torres, J.L. y A. Negrón-Mendoza. Calibración de los gases CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> por cromatografía de gases. Informe Técnico Q-07-83, Depto. de Química CEN-UNAM, (1983).
- Treviño, C., A. Negrón-Mendoza, L. Pedraza y G. Albarrán. Dosimetría de la Unidad Gammabeam 651 PT. Informe Técnico Q-03-87, Depto. de Química CEN-UNAM, (1987).
- Urey, H.C. On the Early Chemical History of the Earth and the Origins of Life, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 38, 351-363, (1952).
- Walker, J.G.C. Evolution of the Atmosphere, Macmillan Publ. Co., New York, (1977).
- Witter, R. and P. Netta. On the Mode of Reaction of Hydrogen Atoms with Organic Compounds in Aqueous Solutions, J. Org. Chem, 38, 3, (1973).

## CITAS

1. Miller, S.L. A Production of Aminoacids under Possible Primitive Earth Conditions, *Science* 117, 528-529 (1953).
2. Ponnampertuma, C. The Origins of Life, E.P. Dentton, New York, (1972), pag. 44-45.
3. Fox, S. and K. Dose. Molecular Evolution and the Origin of Life, Marcel Dekker Inc., New York, (1977), pag. 47.
4. Walker, J.G.C. Evolution of the Atmosphere, Macmillan Publ., New York, (1977), pag. 56.
5. Urey, H.C. On the Early Chemical History of the Earth and the Origins of Life, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA* 38, 351-363, (1977).
6. Fox, S. and K. Dose. Molecular Evolution and the Origin of Life, Marcel Dekker, Inc., New York, (1977), pag. 43.
7. Haldane, J.B.S. The Origin of Life, *The Ratioanalist Annual*, 148, 3-11 (1929), *in* Bernal, J.D., *The Origin of Life* (World Publ. Co. Cleveland) 242-249, (1967).
8. Kenyon, D.H. and G. Steinman. Biochemical Predestination, Mac Graw Hill, New York, (1969). pag. 127.
9. Orgel, L.E. Los Origenes de la Vida, Moléculas y Selección Natural, Alianza Editorial, Madrid, (1975), pag. 117-118.
10. Fox, S. and K. Dose. Molecular Evolution and the Origin of Life, Marcel Dekker Inc, New York, (1977), pag. 36.

11. Kenyon, D.H. and G. Steinman. Biochemical Predestination, Mac Graw Hill, New York, (1969), pag. 113.
12. Orgel, L.E. Los Origenes de la Vida, Moléculas y Selección Natural, Alianza Editorial, Madrid, (1975), pag. 123.
13. Ramírez, R.C. y C. Aguilar. Radiólisis del Acido Succínico y del Succinato de Amonio bajo condiciones de la Tierra Primitiva, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, México, D.F. (1982). pag.31.
14. Negrón A., Z.D. Draganić, R. Navarro and I.G. Draganić. Aldehydes Ketones and Carboxylic Acids formed Radiolitically in Aqueous Solutions of Cyanides and Simple Nitriles. Radiation Research 95, 248-261, (1983).
15. Draganić, I. and D. Draganić. The Radiation Chemistry of Water, y A Series of Monographs, Volume 26 of Physical Chemistry, Academic Press, New York, (1971), pag. 60-63.
16. Henley, E. and E.R. Johnson. The Chemistry and Physics of High Energy Reactions, University Press, Washington, D.C., (1969), pag. 268.
17. Negrón-Mendoza, A., S. Castillo y J.L Torres. Microdeterminación de gases disueltos en solución acuosa por cromatografía de gases Rev. Soc. Quim. Mex., 28, 21, (1984).
18. Witter, R. and P. Netta. On the Mode of Reaction of Hydrogen Atoms with Organic Compounds in Aqueous Solutions, J. Org. Chem., 38, 3, (1973).
19. Box, C. Radiation Effects ESR and ENDOR Analysis, Academic Press, New York, (1977), pag. 39.