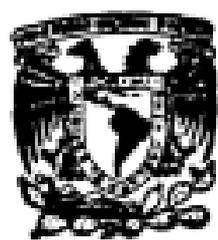


20 201



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

RADICLISIS DE SUCCINONITRILLO



DAVID...

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:
CARLOS JAVIER JUAREZ BAUTISTA

México, D. F.

1990.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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
CAPITULO I	
Objetivos	1
Introducción.....	2
1.1.- Química de radiaciones	3
1.2.- El LST	3
1.3.- Rendimiento radiolítico	3
1.3.1.- Definición de rendimiento radiolítico.....	3
1.3.2.- Productos radiolíticos primarios y secundarios.....	4
1.4.- Antecedentes	6
1.4.1.- Radiólisis del agua	6
1.4.2.- Cianuros y nitrilos en estudios de Evolución Química	7
1.4.3.- Radiólisis de cianuros y nitrilos	11
CAPITULO II	
Parte experimental	13
2.1.- Materiales	15
2.2.- Reactivos	15
2.2.1.- Agua tridestilada	15

2.3.2.-	Reactivos usados	16
2.3.-	Preparación de muestras	16
2.4.-	Irradiación	17
2.5.-	Dosimetría	17
2.6.-	Métodos analíticos	20
2.6.1.-	Determinación de succinonitrilo res- ante	21
2.6.2.-	Determinación de amoniaco libre	21
2.6.3.-	Determinación de dióxido de carbono	21
2.6.4.-	Determinación del pH de soluciones irradiadas de succinonitrilo	23
2.6.5.-	Determinación de uniones peptídicas	23
2.6.6.-	Determinación de espectro de infrarro- jo de los productos de la radiólisis del succinonitrilo	25
2.6.7.-	Análisis cualitativo de compuestos volátiles por cromatografía de gases	26
2.6.8.-	Determinación de algunos ácidos car- boxílicos formados por efecto de la irradiación del succinonitrilo	26

CAPITULO III

Resultados y discusión	28	
3.1.-	Descomposición del succinonitrilo	28
3.2.-	Determinación de amoniaco	30
3.3.-	Determinación de dióxido de carbono	33

3.4.-	Cambios en el pH de las soluciones de succinonitrilo irradiadas	34
3.5.-	Determinación de uniones peptídicas mediante el reactivo de Biuret	36
3.6.-	Espectroscopia de infrarrojo de de los productos no volátiles del succinonitrilo irradiado	38
3.7.-	Compuestos volátiles	42
3.8.-	Determinación de ácidos policarbo- xilicos de muestras irradiadas	43

CAPITULO IV

Conclusiones	51
Referencias	53

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

Este trabajo forma parte de un estudio sistemático sobre la radiólisis de nitrilos por lo que es de interés conocer:

- a).- La descomposición del succinonitrilo por radiación, en soluciones diluidas libres de oxígeno.
- b).- La caracterización y cuantificación de algunos de los productos radiolíticos formados.
- c).- Proponer algún mecanismo para la formación de estos productos.
- d).- Apoyar la idea de que la radiación ionizante participó ampliamente en la formación de moléculas de interés biológico, durante la etapa conocida como de evolución química en la Tierra primitiva.
- e).- Extender el estudio sistemático de la radiólisis de nitrilos.
- f).- Optimizar la metodología de análisis.

INTRODUCCION

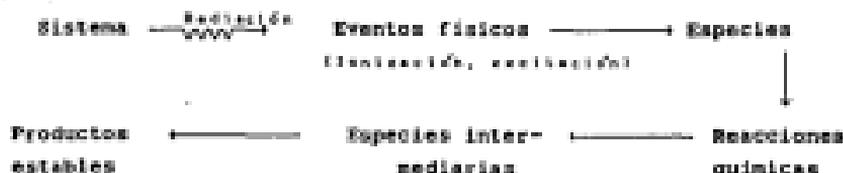
1.1.- Química de radiaciones.

La Química de Radiaciones se define como el estudio de los efectos químicos producidos en un sistema por la absorción de la radiación ionizante,⁽¹⁾ esta incluye a la radiación electromagnética (rayos X y γ), partículas (part. α , β , e^- , p^+ y n^0) y fragmentos de fisión⁽²⁾.

Al pasar la radiación ionizante a través de la materia, esta interacciona con los electrones de las moléculas causando excitación y/o ionización de estas, así como también forma radicales libres⁽³⁾.

El estudio fundamental de la Química de Radiaciones está dirigida a identificar las especies formadas, excitadas y/o ionizadas y radicales libres, producidas por efecto de la radiación en un sistema particular. Estas especies pueden posteriormente reaccionar entre sí, o con otros solutos, hasta llegar a producir los productos estables (productos radiolíticos), los cuales analizamos por técnicas convencionales.

Esquema de reacciones en Química de Radiaciones⁽²⁾



1.1.-El LET.

Un concepto importante en la Química de Radiaciones es la transferencia lineal de energía (LET). Este nombre se da a la energía depositada por unidad de longitud en el camino de la radiación ionizante, y es generalmente expresada en eV/Å. El LET es diferente para cada tipo de radiación.

1.2.-Rendimiento Radiolítico.

1.2.1.-Definición del rendimiento radiolítico.

Como ya se dijo las especies reactivas producidas por la acción de la radiación ionizante reaccionan entre sí o con otros sustratos del sistema para eventualmente dar los productos estables. La cantidad del producto o el rendimiento resulta de la acción de la radiación y dependerá de la cantidad de energía depositada al sistema. En principio, la cantidad de energía absorbida de la radiación ionizante por un medio puede ser medida

directamente y los rendimientos son expresados en términos del valor G, el cual es el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida⁽¹⁾ y se expresa de la siguiente forma:

$$G_{(x)} = \frac{\text{No. de moléculas transformadas}}{\text{Dosis absorbida}} \times 100$$

Así G_(x) se refiere a el número de moléculas de un producto "X" formado por efecto de la irradiación por cada 100 eV de energía absorbida y G_(y) se refiere de la misma forma a la destrucción de un material "Y" causado por la radiación⁽¹⁾.

El valor G' es el rendimiento radiolítico obtenido cuando la dosis tiende a cero, y se determina por la interpolación a dosis cero en una gráfica de G contra dosis.

1.3.3.- Productos radiolíticos primarios y secundarios.

Los productos finales los cuales son producidos por las reacciones entre las especies primarias (como ejemplo en el agua los radicales libres $\cdot\text{OH}$ ó $\cdot\text{H}$ y el e^-_{aq}) y el sustrato presente en el sistema irradiado son denominados productos primarios. Los productos primarios obtenidos alcanzan una concentración máxima y posteriormente compiten con los componentes originales por las especies primarias, dando origen a los productos secundarios.

Experimentalmente los productos primarios y secundarios pueden ser distinguidos representando en una gráfica la cantidad de productos formados contra la dosis recibida. El valor G puede ser calculado por la tangente a la curva (Fig 1.1.).

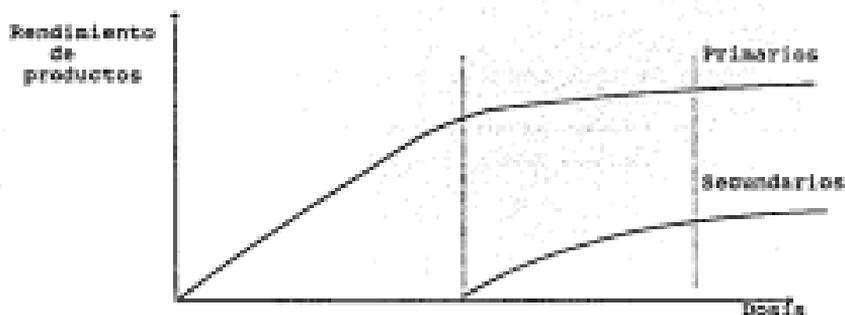


Fig 1.1.-Determinación del valor G de los productos primarios.

Inicialmente el rendimiento de los productos primarios es proporcional a la dosis de radiación, mientras que el rendimiento de los productos secundarios es proporcional al cuadrado de la dosis ⁽²⁾ (fig 1.2).

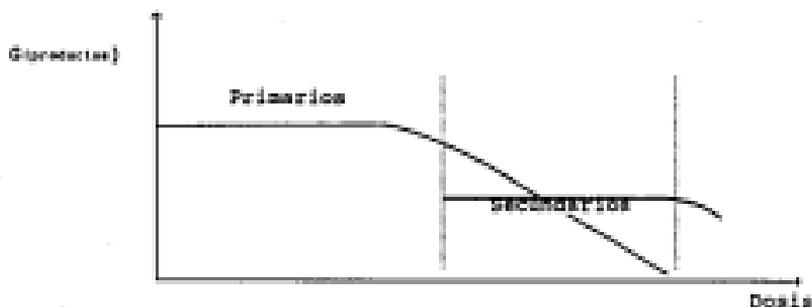


Fig. 1.2.-Determinación del valor G' de los productos primarios.

1.4.-Antecedentes.

1.4.1.-Radiólisis del agua.

En todos los procesos en que se producen cambios químicos por efecto de la radiación ionizante desde el momento en que esta interactúa con la materia, y en nuestro caso particular con el agua o con soluciones acuosas, hasta que se llega a un equilibrio químico, este proceso se realiza en las tres etapas siguientes⁽¹⁾:

a).-En la etapa física se transfiere la energía de la radiación al sistema ($\sim 10^{-16}$ s) produciendo directa o indirectamente ionización y/o excitación de las moléculas de agua.



b).-En la etapa fisicoquímica se alcanza un equilibrio térmico del sistema ($\sim 10^{-12}$ s). Llevándose a cabo la termalización (pérdida de energía del electrón) e hidratación del electrón.



También la disociación de las moléculas excitadas de agua:



c).-En la etapa química se realiza la difusión y las reacciones químicas de las especies primarias hasta alcanzar un equilibrio químico.

La expresión que resume la descomposición del agua inducida por la radiación es la siguiente:



y en presencia de solutos:



Son estas especies las que fundamentalmente se producen y reaccionan con el soluto en estudio. Nuestra investigación está basada en la interacción de las especies primarias del agua con el soluto que en este caso es el succinonitrilo:



1.4.3.-Cianuros y nitrilos en estudios de evolución química.

Los estudios de evolución química se refieren a la secuencia de eventos sobre la Tierra primitiva que llevaron de compuestos inorgánicos simples a formar moléculas orgánicas complejas y eventualmente a la materia viva⁽⁴⁾

Las ideas de Oparin⁽⁵⁾ fueron el punto de partida para el estudio de este tema.

En los años de 1920, A. I. Oparin publicó lo siguiente: "No existe diferencia fundamental entre el organismo vivo y la materia inanimada". La compleja combinación de manifestaciones y propiedades que caracterizan a la vida deben haberse llevado a cabo en el proceso de la evolución de la materia. Independientemente de Opa-

rim; Maldana publicó que la luz ultravioleta del sol fue una fuente de energía que actuara sobre la atmósfera primitiva de la Tierra para llevar a cabo la síntesis de compuestos orgánicos.⁽²¹⁾ Estos investigadores propusieron que procesos físicos y químicos naturales producidos en la Tierra primitiva pudieron haber conducido a la formación espontánea de compuestos orgánicos sencillos, tales como aminoácidos y azúcares entre otros, a partir de los componentes de la atmósfera primitiva que era muy diferente a la actual.

Posteriormente muchos experimentos se llevaron a cabo basándose en las ideas propuestas de Oparin y Maldana. Así S. L. Miller y H. C. Urey⁽²²⁾ simularon en el laboratorio el ambiente primitivo de la Tierra sometiendo una mezcla de gases (H_2 , CH_4 , NH_3 y vapor de agua) a descargas eléctricas entre un par de electrodos, para simular relámpagos, durante periodos de una semana o más prolongados, a continuación de este tratamiento se congeló el contenido del recipiente cerrado para condensar sus componentes solubles en el agua y se analizaron los productos. Se encontró que la fase gaseosa contenía CO , CO_2 , y H_2 que se formaron a partir de los gases introducidos. En el condensado de color oscuro se encontró cantidades significativas de sustancias solubles en agua, entre las cuales se identificaron aminoácidos protéicos, así como también ácidos orgánicos sencillos⁽²³⁾.

Otros experimentos de simulación se llevaron a cabo con varias mezclas de gases y aplicando diversas fuentes de energía, (tabla 1.1⁽²⁴⁾) un análisis químico demostró la formación de varios compuestos orgánicos en los cuales aparecen importantes moléculas, entre ellas algunos aminoácidos y bases nitrogenadas que figuran

TABLA 5.3.

FORMACION DE MOLECULAS SENCILLAS POR IRRADIACION DE COMPUESTOS DE LA QUIMICA ORGANICA			
Reactante	Producto	Fuente	Fase
CO_2	Formaldehido Acido fórmico	Iones He^{++} 40 MeV	Solida
CO_2, F_2^{2+}	Formaldehido	Rayos gamma	Solida
CH_4	Acetileno		Gas
$CH_4 + NH_3$	Acido cianhidrico	Electrones rapidos	Gas
$CH_4 + N_2$	Acido cianhidrico	Fragmentos de clion	
$NH_3 + CH_4 + H_2 + CO_2$	aminoácidos, aminas, ácidos carboxílicos	Rayos X	
$CH_4 + NH_3 + H_2O$	aminoácidos	Electrones 5 MeV	Gas
$CH_4 + NH_3 + H_2O$ $CH_4 + NH_3 + H_2 + H_2O$ $PH_3 + P_2H_6 + (NH_4)_2PO_4$	acido cianhidrico, glicina, alanina urea	Electrones 5 MeV	Gas
$CH_4 + H_2 + NH_3 + N_2$ $CH_4 + NH_3 + H_2 + N_2$	Glicina, alanina Glicinamida igual que arriba	Electrones 5 MeV	Gas
$CH_4 + NH_3 + H_2 + N_2S$	aminoácidos con azufre, cisteína, cistamína	Electrones	
CO_2 , aminas NH_3 , ácidos carboxílicos	aminoácidos aminoácidos	Rayos X Rayos X	
$CH_4 + NH_3 + H_2O$	Cianamida, dicianamida	Electrones	
$CH_4 + NH_3 + H_2O$	acetona, urea, acetamida	Protones 12 MeV	Solida
$NH_3 + CH_4 + H_2O$	adenina	Electrones 4.5 MeV	Solida
$NH_3 + CH_4 + H_2O + P_2$ $CH_4 + C_2H_2 + H_2 + H_2O +$ $N_2 + NH_3$	Productos que dan prueba (+) a la nitrógeno	Rayos X	Gas
$CO_2 + C_2H_6$	Acidos grasos de cadena larga	Rayos gamma	Gas
$CH_4 + NH_3 + H_2O$	Acido cianhidrico, aldehidos	Rayos gamma	Liquido

como sillares de ácidos nucleicos así como también varios ácidos orgánicos, azúcares y nitrilos.

Existen desacuerdos respecto a la naturaleza de la atmósfera primitiva en cuanto a su carácter reductor, neutral u oxidante pero en general se acepta que solo habían trazas de oxígeno libre.

Ahora se piensa que la atmósfera primitiva estaba constituida por CO_2 , vapor de agua y N_2 , con trazas o no de NH_3 , CH_4 o H_2 . Este modelo se apoya en consideraciones fotoquímicas,^[10] que indican que, una atmósfera reductora como la propuesta por Urey no pudo haber existido por mucho tiempo. Además, se han logrado obtener abióticamente compuestos amoniacales y NH_3 , así como HCN, CO_2 , y agua, a partir de una atmósfera no reductora.

Las fuentes directas de energía sobre la Tierra primitiva se piensa que fueron la luz solar, descargas eléctricas, energía térmica de volcanes, radiación cósmica, radiactividad y ondas de choque. Una estimación de la cantidad de energía disponible de estas fuentes se presenta en la tabla 1.2.^[11]

A la radiación ionizante se le considera poco relevante por ocurrir principalmente en la corteza y en la hidrósfera en lugar de la atmósfera de la Tierra primitiva.

Como ya se mencionó, en experimentos que simulan el ambiente primitivo de la Tierra se ha encontrado la formación de cianuros y nitrilos, los cuales ocurren independientemente del tipo de energía utilizado sobre diferentes modelos atmosféricos, así como también se han identificado como moléculas interestelares, por lo que se supone la existencia de los cianuros y nitrilos como materia prima para la síntesis abiótica en la Tierra primitiva y en el espacio interestelar y en otros cuerpos celestes.

TABLA 1.2.

ENERGÍA DISPONIBLE PARA SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS		
Fuentes	Energía (cal) cm ² año ⁻¹	Experimentos simulados
Radiación solar		
3 000 Å	3 400	Lámparas ultravioleta
2 500	570	
1 500	1.7	
Relámpagos	4	Descargas eléctricas
Radiactividad	0.8	Ciclotrón Fuentes gamma
Calor de volcanes	0.13	Hornos

1.4.3.-Radiólisis de cianuros y nitrilos.

En general los cianuros reaccionan vía adición nucleofílica al carbono del grupo ciano en un amplio intervalo de pH. Esto es debido a la polarización del triple enlace carbono-nitrógeno inducida por la mayor electronegatividad de nitrógeno comparada con la del carbono, lo que hace susceptible al ataque de especies nucleofílicas y radicales libres.



Donde el grupo R puede provocar cambios en la reactividad de la triple ligadura carbono-nitrógeno por efecto inductivo o estérico o por combinación de estos.

La Química de radiaciones de soluciones acuosas de moléculas del tipo RCH es poco conocida, sin embargo, la reactividad del grupo ciano ha sido demostrada en experimentos de radiólisis^(1,2-18)

La reactividad del grupo RCH con los radicales libres primarios producidos durante la radiólisis del agua muestran que el grupo ciano, en las moléculas del tipo de RCH estudiadas, es el principal punto de ataque de las reacciones de reducción de radicales libres primarios, originando los radicales libres secundarios, como se indica en las siguientes reacciones:



El radical libre $\text{R}\dot{\text{C}}(\text{H})\text{-H}$ ha sido identificado por resonancia de spin electrónico (esr), mientras que $\text{R}\dot{\text{C}}\text{-NH}_2$ y $(\text{RCH})\cdot^-$ por radiólisis de pulsos.

Se ha observado también que existe la reacción de abstracción de hidrógeno, ejemplo:



Donde se ha calculado^(1,2) que únicamente cerca del 5% de los radicales H^\cdot formados por efecto de la irradiación reaccionan por abstracción de hidrógeno del grupo H del succinonitrilo, con base en esta información se a puesto mayor atención a que el grupo

ciano es el principal punto de ataque de los de H' , $^{\circ}OH$ y de los radicales libres secundarios.

Los radicales libres secundarios pueden reaccionar con el soluto y presentan poca dependencia con la concentración del soluto.



También pueden darnos reacciones de desproporción:



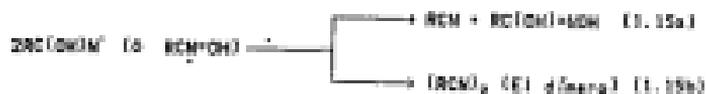
Se sabe con base en la observación de rendimientos que los aldehídos y el amoníaco son formados en base a la hidrólisis de la imina formada en la reacción [1.12].



Además la sustitución de la imina por un producto de la reacción de origen a aminas (1.10)



La desproporción o dimerización de los aductos OH :



En competencia con la reacción (1.15) se puede producir CO_2 en bajos rendimientos por la hidrólisis de HOCH .



Se sugieren además que ocurren reacciones de condensación:



Los productos de las reacciones (1.15b) y (1.17) son dímeros y productos de condensación formados, sin embargo estos últimos no han sido identificados, también se ha determinado que el rendimiento de CO_2 es bajo.

Las soluciones irradiadas de nitrilos producen una solución color amarillo que tiende a rojizo. Dan la reacción de Biuret positiva con algunos cianuros y nitrilos irradiados. Esto provee una posible evidencia de la presencia de oligómeros con carácter peptídico, los cuales rinden algunos aminoácidos al ser hidrolizados ^(14,17)

CAPITULO II

PORTE EXPERIMENTAL

2.1.-Materiales.

Para lograr obtener buenos resultados y confiables en Química de Radiaciones es muy importante la limpieza del material de trabajo el cual es principalmente de vidrio.

El material se lava con detergente y abundante agua, se escurre y se sumerge en una mezcla sulfocitrica caliente (3 partes de H_2SO_4 concentrado por cuatro partes de HNO_3 fumante) durante una hora, posteriormente se enjuaga con abundante agua de la llave, agua destilada y por último se enjuaga con agua tridestilada, se seca y se mete a una olla a 150°C por 30 minutos como mínimo⁽¹⁸⁾.

Las celdas de irradiación fueron ampollitas (16 ml) y jeringas de vidrio (50 ml.) las cuales fueron lavadas de la manera como se indicó arriba.

2.2.-Reactivos.

2.2.1.-Agua tridestilada.

El agua es el disolvente más común aún en Química de radiaciones y esta debe tener una pureza alta, ya que impurezas a

nivel de trazas, pueden competir con las especies reactivas durante la irradiación y alterar los resultados.

El agua tridestilada se prepara a partir de agua destilada comercial, la cual primero se destila en un matrás que contiene 1 g de permanganato de potasio y 1 g de hidróxido de sodio por litro de agua, esta es colectada en otro matrás que contiene 0,5 ml de H_2SO_4 al 98.04 y 1 g de dicromato de potasio por litro de agua recolectada, después se vuelve a destilar y se recibe en otro matrás, para posteriormente ser usada ⁽¹⁸⁾.

2.2.2.-Reactivos usados.

Se trabajó con succinonitrilo R.A. distribuido por Aldrich Chemical Co. sin posterior purificación, siendo este y todos los disolventes de la pureza más alta disponible en el mercado.

2.2.-Preparación de muestras.

Se prepararon soluciones de succinonitrilo 0.1 M con agua tridestilada a pH natural (6.2). Se eliminó el oxígeno por burbujeo con argón en el caso de jeringas ó haciendo vacío durante 30 minutos para las ampollitas. Las muestras se llevaron a irradiar inmediatamente después.

2.4.-Irradiación.

Para las muestras irradiadas del orden de kGy (1-200), se utilizaron jeringas de vidrio de 50 ml cuidadosamente cerradas. Las muestras para dosis bajas, menores a 0.05 kGy fueron irradiadas en ampollitas de vidrio.

Las muestras fueron expuestas a la radiación proveniente de una fuente de rayos γ de Co-60, dosis altas de radiación fueron obtenidas en una fuente tipo Gammabeam 550PT con una actividad nominal de 1.85×10^{15} Bq. Las dosis bajas se obtuvieron en una fuente tipo Gammacell 200 con una actividad nominal de 1.29×10^{14} Bq, las cuales se encuentran en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

2.5.-Dosimetría.

La radiación es una fuente de energía suficiente para provocar cambios físicos o químicos en un sistema expuesto a ella, estas transformaciones dependen de la cantidad de radiación absorbida, este efecto es aprovechado para medir la dosis aplicando un cambio químico bien definido.

En este trabajo se midió la dosis de irradiación por medio del dosímetro modificado de Fricke,⁽¹⁾⁽²⁾ el cual consiste en una solución acuosa ácida de sulfato ferroso - sulfato cúprico que por efecto de la radiación en presencia de oxígeno se oxida a la sal férrica (Fe^{3+}) la cual absorbe a 104 nm de longitud de onda y en la que no absorbe el Fe^{2+} .

Se preparó el dosímetro modificado de Fricke de la siguiente manera: 0.075 ml de H_2SO_4 conc. ($18 \times 10^{-3} M$), 0.010 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($10^{-3} M$), 0.425 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($10^{-3} M$) en 150 ml de agua tridestilada, la solución se puso en jeringas de vidrio de 50 ml sin émbolo y estas fueron colocadas en un soporte metálico en diferentes posiciones con respecto a la fuente de irradiación a 32.4 cm de altura, los cuales corresponden a la mitad de los lápices de los contenedores del Co-Co. Se dejaron irradiar períodos de tiempo de 15, 30 y 45 min, secadas las muestras se leyeron sus absorbancias a 304 nm con respecto a un blanco sin irradiar calculando la dosis con la siguiente ecuación^{15,16}:

$$D = \frac{N(OB)100}{c \cdot 10^3 \cdot \epsilon \cdot d \cdot f} = 6.73 \times 10^4 \text{ Rad (OB)}$$

N = Número de Avogadro (6.023×10^{23} molec./mol)

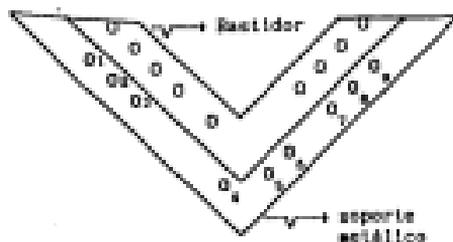
OB = Densidad óptica

c = Extinción molar = $2.197 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

d = Densidad de la solución = 1.025 g/cm

G = Rendimiento radioquímico del Fe^{2+} (Cu^+) = 0.66

f = Factor de conversión de rad a eV/ml ($1 \text{ rad} = 8.24 \times 10^{18} \text{ eV/ml}$)



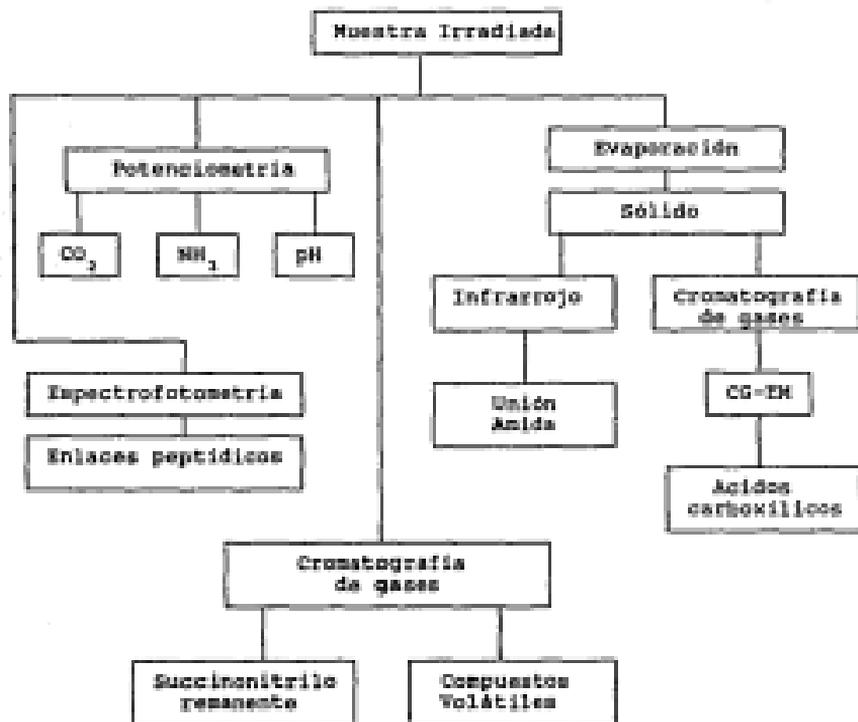
S_n = muestra (donde n es la posición)

\circ = fuentes de Co-60

Las posiciones que se usaron principalmente fueron las 2, 3, 7, 8 y la razón de dosis usada durante la parte experimental fué entre 9.5 a 8.8 kGy/h.

3.6.-Métodos analíticos.

La metodología usada para el estudio de la radiólisis del succinonitrilo se resume en el siguiente esquema:



ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO UTILIZADO

2.4.1.-Determinación de succinonitrilo remanente (Descomposición del succinonitrilo por efecto de la irradiación).

Para estudiar el cambio de concentración del succinonitrilo se realizó una curva de calibración (Área Vs. Conc) preparando varias disoluciones de succinonitrilo a diferentes concentraciones e inyectando 5 μ l de estas disoluciones a un cromatógrafo de gases, Varian Aerograph 2408, acoplado a un integrador de datos HP 3188A con detector de ionización a la llama. Se usó una columna de acero inoxidable de 182 cm de largo por 0.317 cm de diámetro interno empacado con Chromosorb 102 de 80/100 mallas, teniendo una temperatura constante de 200°C. Como gas acarreador se utilizó N_2 a un flujo de 30 ml/min. En estas condiciones se obtuvo el tiempo de retención del succinonitrilo, se hizo la gráfica de la concentración contra área integrada. Posteriormente se inyectaron al cromatógrafo de gases 5 μ l de las muestras irradiadas a diferentes dosis, registrándose el área integrada para el tiempo de retención del succinonitrilo y mediante la interpolación del área en la curva de calibración se calculó la concentración de succinonitrilo remanente.

2.4.3.-Determinación de amoníaco libre.

Se utilizó un electrodo para amoníaco (Orion modelo 95-12), el cual mide con precisión, fácil y rápidamente la cantidad de amoníaco libre en soluciones acuosas por ser un electrodo de ión selectivo.

Las siguientes reacciones se llevan a cabo al realizar la determinación:



La cantidad relativa de NH_3 y NH_4^+ se determinó según el pH. Inicialmente se calculó la pendiente del electrodo, la cual se define como el cambio en milivolta observado entre dos concentraciones que difieren una de la otra en un factor de 10, obteniéndose un cambio de potencial entre 54 y 60 mV entre las dos mediciones.

Se preparó la curva de calibración en el intervalo en el cual funciona el electrodo (10^{-4} - 10^{-7} M) ⁽²⁰⁾ y por último se determinó el valor de potencial a las muestras irradiadas haciendo diluciones o tomando alícuotas muy pequeñas para obtener resultados en el intervalo de los potenciales obtenidos en la curva de calibración y por interpolación se obtiene la concentración del NH_3 de las muestras problema.

2.6.3.-Determinación de dióxido de carbono.

Para la determinación del CO_2 se usó un electrodo de dióxido de carbono marca Orion modelo 95-02 ⁽²¹⁾.

De una forma similar que con el electrodo selectivo de NH_3 , también trabaja este electrodo, siendo las reacciones fundamentales las siguientes:

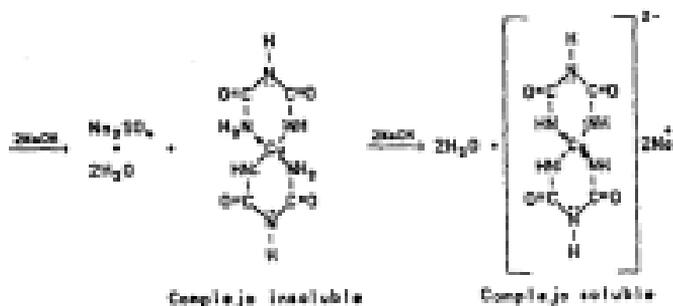
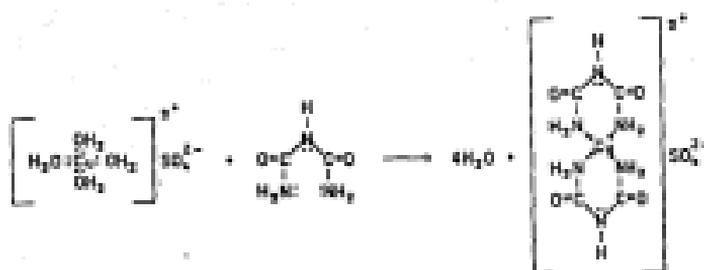


2.6.4.-Determinación del pH de soluciones irradiadas de succinonitrilo.

A las soluciones irradiadas a diferentes dosis se les determinó directamente el pH con un potenciómetro de marca Sargent-Walch modelo LSV. Se calibró este con soluciones amortiguadoras de pH 7 y 4, ajustándolo a la temperatura de la muestra. Posteriormente se realizó la gráfica dosis vs pH.

2.6.5.-Determinación de uniones peptídicas.

La determinación de las uniones peptídicas se llevó a cabo mediante la reacción de Biuret, la cual consiste en que al mezclar solución fuertemente alcalina conteniendo péptidos con una solución de sulfato de cobre, se desarrolla un color rosa violeta, que se debe a la presencia de un complejo coordinado con el ión cúprico, del que las moléculas de agua coordinadas con este ión se desplazan por efecto de los grupos aminos. El álcali separa dos protones de los grupos aminos coordinados para darnos un complejo neutro insoluble, y luego separa dos protones más con lo cual se forma la sal soluble en agua.



La reacción se produce por la estabilidad mayor que tiene lugar cuando se forman anillos. Como pueden formarse fácilmente anillos de cinco y seis miembros, por las limitaciones impuestas por los ángulos de enlace, solo forman complejos de este tipo cuando los grupos donadores de electrones como los grupos aminos, están debidamente separados en la molécula. Tres enlaces de péptido consecutivos en proteínas o péptidos pueden conducir a un complejo estable con el cobre, en cuyo complejo se forman tres anillos de cinco miembros y por eso las proteínas y los tetrapéptidos o péptidos superiores dan la reacción de Biuret.

Usando un espectrofotómetro (U.V./Vis.), marca Perkin-Elmer 553, se determinó el espectro de absorción de la albúmina de sangre de bovino que se usó como referencia. Obtenida la longitud de onda de máxima absorción para la albúmina (262 nm), se realizó la curva de calibración usando diferentes disoluciones de la albúmina con el reactivo de Biuret para su posterior lectura de absorción en el espectrofotómetro^(26,27).

Posteriormente las muestras irradiadas se hicieron reaccionar con el reactivo de Biuret (en algunas muestras irradiadas a altas dosis se hicieron diluciones) y se calculó el rendimiento radiolítico de acuerdo a la siguiente fórmula dada por Draganić y col⁽²⁸⁾, usando la dosis en Mrad.

$$G = 1.35 \frac{\Delta A}{\text{Dosis}}$$

En donde ΔA es el cambio de absorbancia entre la muestra y un blanco.

2.6.6.-Determinación del espectro de infrarrojo de los productos de radiólisis del succinonitrilo.

Las soluciones acuosas de succinonitrilo irradiadas se evaporaron hasta sequedad en un rotavapor a vacío y con el residuo acético se prepararon pastillas de KBr a las cuales se les determinó su espectro de absorción usando un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer 1600 serie FTIR, en la región 450 a 4000 cm^{-1} . En el caso del succinonitrilo puro que tenía un aspecto pegajoso, fue necesario agregarle un poco de metanol.

2.6.7.-Análisis cualitativo de los compuestos volátiles por cromatografía de gases.

Inmediatamente después de que las muestras fueron irradiadas, se tomó una alícuota de 5 µl y se inyectó en un cromatógrafo de gases (ya descrito en el párrafo 1) usando un programa de temperatura de 60°C hasta 200°C y a una velocidad de calentamiento de 6°C por minuto.

Se realizaron coinyecciones con algunos estándares volátiles como formaldehído, acetaldehído, metanol, etanol y acetona.

2.6.8.-Determinación de algunos ácidos carboxílicos formados por efecto de la irradiación del succinonitrilo.

Las muestras irradiadas se evaporaron a sequedad en un rotavapor a presión reducida y el residuo sólido fue tratado para su esterificación con metanol y ácido clorhídrico concentrado, después fueron puestos en baño María a 70°C por una hora, posteriormente la muestra se concentró por evaporación y se procedió a hacer la extracción con 3 porciones de benceno de 4 ml cada una, esta fracción se concentró (con aire) a un volumen conocido, del cual se tomaron 5 µl para inyectarse a un cromatógrafo de gases Varian serie 2400 con detector de ionización de llama acoplado a un integrador de datos M.F.3388A. La columna fue de acero inoxidable de 200 cm de longitud por 0.12 cm de diámetro interno. Esta columna fue empacada con 10% de Reoplex 400 sobre Chromosorb W de malla 80/100. El programa de temperatura fue 60°C inicial hasta 200°C incrementando el calentamiento a 4°C por minuto.

También los ésteres metílicos obtenidos se analizaron usando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 acoplado a un detector de masas HP-5970, operado a 70 eV. La separación de los ésteres metílicos se realizó usando una columna capilar HP-1 de 12 m X 0.25mm. El gas acarreador fue helio con un flujo de 2ml/min. El programa de temperatura varió de 70° a 210°C con una velocidad de calentamiento de 6°C/min.

La reacción por la cual los ácidos carboxílicos se transforman en sus ésteres metílicos es la siguiente¹²⁴:



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.-Descomposición del succinonitrilo.

La figura 3.1 muestra el porcentaje de descomposición del succinonitrilo por efecto de la radiación. La descomposición es función de la dosis de irradiación en el intervalo estudiado, obteniéndose una recta con pendiente de 3.17. Al irradiar a una dosis de 200 kGy se tiene una descomposición de - 70% .

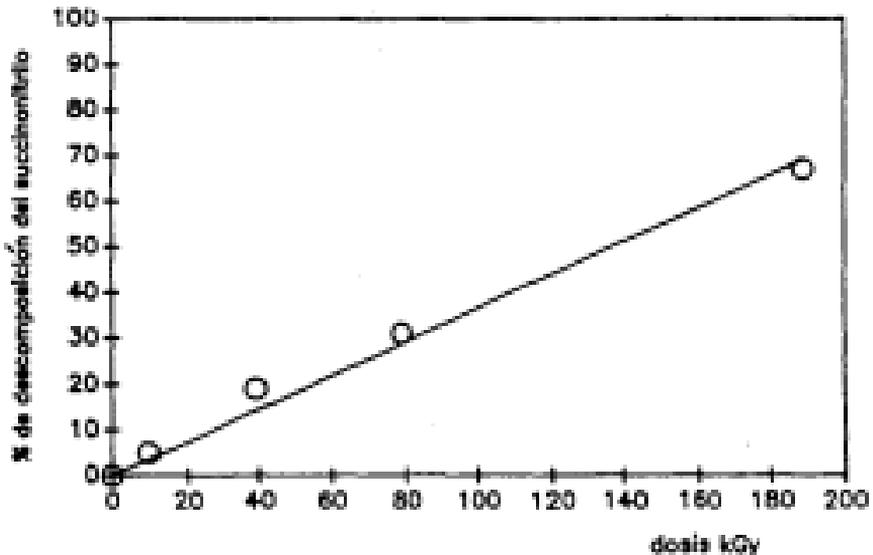


Fig. 3.1.-Descomposición de succinonitrilo por efecto de la dosis de irradiación.

La figura 3.2 nos muestra el valor G de descomposición del succinonitrilo siendo $G_{(1-100\% \text{ O}_2)}^0 = 5.3$. La principal vía de descomposición del succinonitrilo es el ataque a la triple ligadura del CN, por el e_{aq}^- , los radicales $\cdot H$ y $\cdot OH$ ~~formados~~ por la radiólisis del agua, este grupo es el más susceptible a tener varios tipos de reacciones como fue indicado por Draganić y col.^(10,12,25)

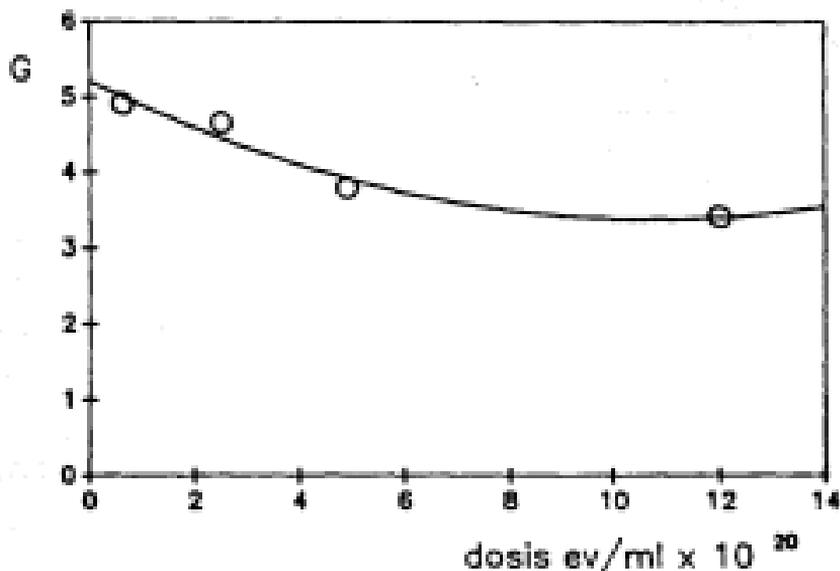


Fig. 3.2.-Determinación del valor G^0 de descomposición del succinonitrilo.

3.2.-Determinación de amoniaco.

El rendimiento radiolítico inicial del amoniaco, a partir de succinonitrilo irradiado, fue obtenido mediante la pendiente de la recta obtenida del número de moléculas de amoniaco formado contra dosis por cada 100 eV de energía absorbida (figura 3.3). El valor $G_{NH_3}^+$ = 0.99 es comparable con el publicado por Negron y col.¹²⁵ Draganić y col.¹²⁶ siendo de 1.0 y 1.01 respectivamente. Estos autores usaron el método de microdifusión para la separación de amoniaco y el reactivo Nessler para la cuantificación^{127,128}. Sin embargo, el método potenciométrico usado en este estudio, se considera que es más adecuado ya que las concentraciones encontradas de NH_3 fueron entre 10^{-6} a 10^{-7} mol/l, y este método funciona bastante bien en el intervalo 10^{-2} a 10^{-3} mol/l de NH_3 , el único problema es que se requiere de calibrar el electrodo cada vez que se va a usar.

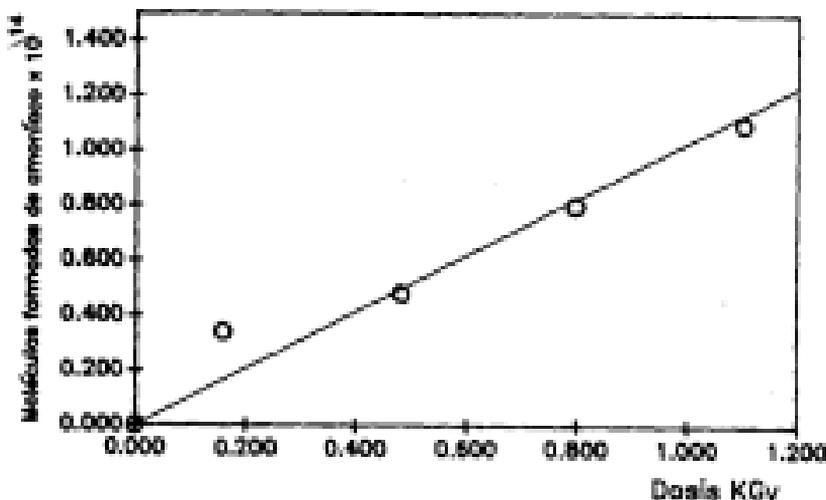


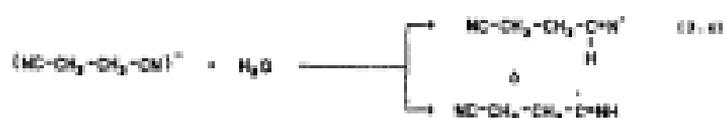
Fig.3.3.-Determinación del valor G^+ de formación de amoniaco.

Se piensa que el NH_3 es uno de los principales productos de la radiólisis del succinonitrilo ya que el valor G obtenido es el más alto de todos (Ver tabla 3.1) los productos radiolíticos obtenidos en el sistema.

Tabla 3.1

Rendimiento radioquímico de algunos productos de la radiólisis del succinonitrilo	
Especie	G
$\text{NCCN}_2\text{CH}_2\text{CN}$	8.3
NH_3	0.95
CO_2	0.106
Enlaces peptídicos	0.82

El mecanismo por el que probablemente se lleva a cabo la producción del NH_3 es mediante el ataque de los productos radiolíticos del agua hacia el succinonitrilo:



Por una reacción de desproporción:



Posteriormente mediante la hidrólisis de la isina se tiene:



Se tienen otros caminos por los cuales se pueda obtener NH_3 , sin embargo esta es la vía principal.

3.3.-Determinación de dióxido de carbono.

La figura 3.4 representa el rendimiento radiolítico inicial de dióxido de carbono proveniente de la radiólisis acuosa del succinonitrilo (G vs dosis), obteniéndose el $G_{CO_2}^0 = 0.106$, indicando que la formación de CO_2 no es una reacción importante en la radiólisis del succinonitrilo y que los radicales libres formados tienden a llevar a cabo otras reacciones que no favorecen la formación del CO_2 , como se indica en el mecanismo probable.

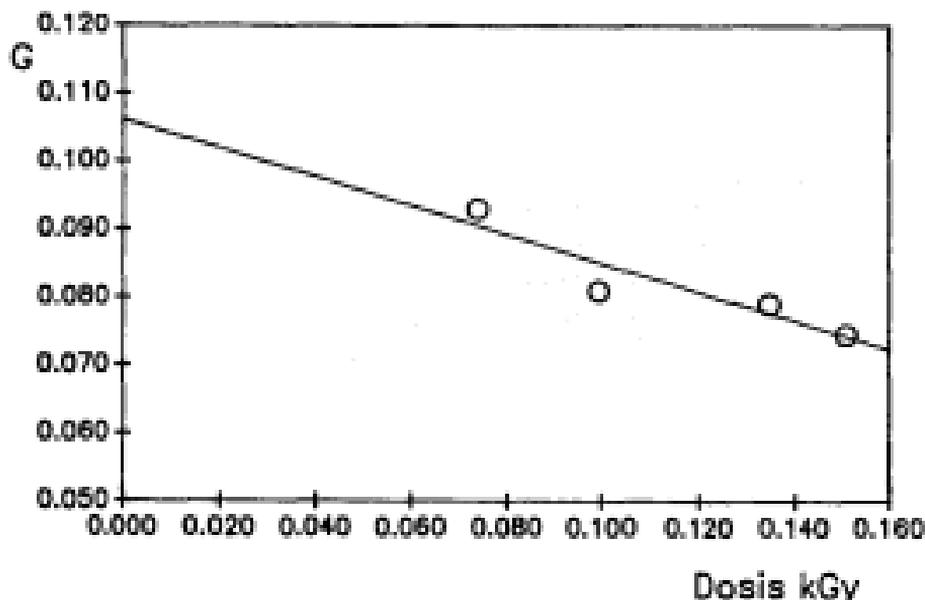


Fig. 3.4.-Determinación del valor G del de dióxido de carbono.

El mecanismo por el cual se piensa que se produce el CO_2 a partir de las soluciones acuosas del succinonitrilo irradiado son: A partir de la reacción (3.2).

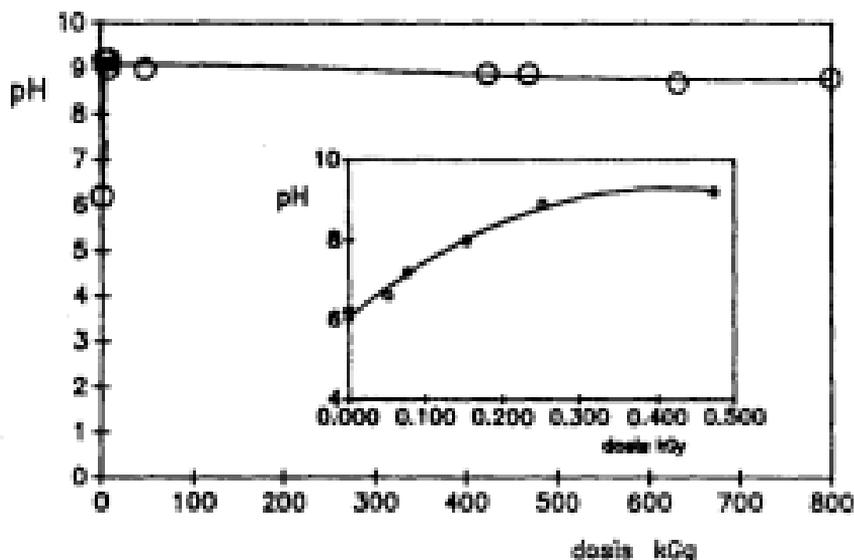


Fig. 3.5.-Cambios del pH del succinonitrilo a dosis altas.
En el recuadro se presenta a dosis bajas.

El comportamiento de aumento y después un ligero decremento de pH de las soluciones de succinonitrilo con la dosis de radiación es común en los nitrilos:^(13,54)

1.5.-Determinación de uniones peptídicas mediante el reactivo de Biuret.

El intervalo estudiado para determinación de uniones peptídicas fue entre 3 a aproximadamente 300 kGy, en todos los casos la prueba de Biuret fue positiva. La figura 3.6 indica que en el intervalo de dosis bajas hasta ~10 kGy el número de uniones peptídicas es aproximadamente lineal con respecto a la dosis de radiación. Sin embargo, a dosis mayores permanece casi sin mostrar cambio. El rendimiento radiolítico de la unión amida fue estimado de la parte lineal de la curva experimental usando la relación empírica dada en detalle por Draganić y col.¹¹³ El valor G^{*} determinado fue de 0.93 siendo este indicativo de que casi un 15% de nitrógeno de la muestra de compuestos radiolíticos no volátiles aparece en el material peptídico.

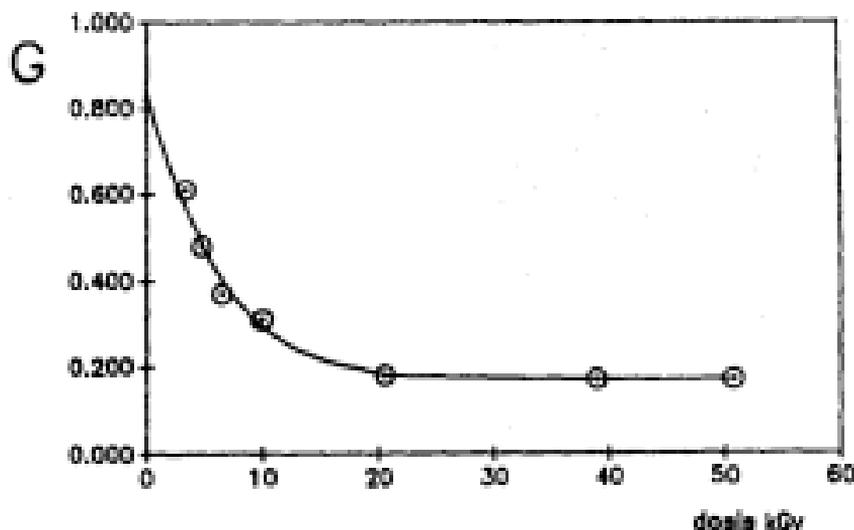
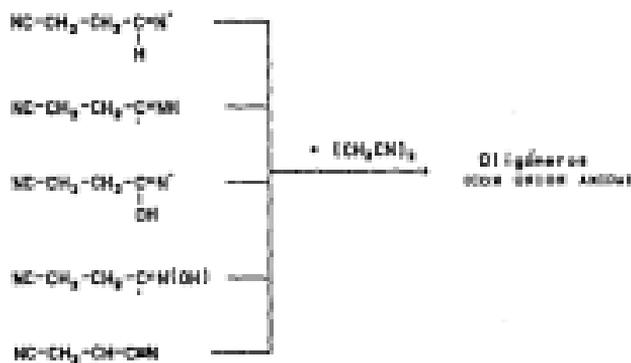


Fig. 3.6.-Determinación del valor G de las uniones peptídicas.

La producción de oligómeros o péptidos podría ser a partir de los radicales formados en las ecuaciones 3.1 a 3.4 y las reacciones de abstracción:



Estos radicales podrían actuar sobre otras moléculas de succinonitrilo y originar a los oligómeros y polímeros.



Terminándose la cadena al unirse dos radicales libres.

La prueba de Biuret es un indicativo importante de que existen uniones peptídicas ya que es una prueba específica para este tipo de unión acida, sin interferencias. Sin embargo, se requiere de otros tipos de análisis para lo cual utilizamos la espectroscopia de infrarrojo.

3.6.-Espectroscopia de infrarrojo de los productos no volátiles del succinonitrilo irradiado.

En este análisis no se obtienen los espectros de infrarrojo de un compuesto puro, para poder ser identificado, ya que en las soluciones acuosas irradiadas obtenemos una mezcla de muchos productos radiolíticos. Así que los espectros obtenidos son una mezcla de muchos compuestos que como se esperaba presentan varias bandas de absorción. La tabla 3.2 muestra las bandas de absorción en el IR^(20°) para los residuos sólidos obtenidos de las soluciones de succinonitrilo irradiadas a diferentes dosis, el succinonitrilo sin irradiar y la albúmina que se tomó como referencia de la unión péptidica (ácida). También se muestran algunos de los espectros de las muestras irradiadas en la figura 3.7, en esta se puede observar que hay aparición, distorsión o variación de intensidad en las bandas conforme aumenta la dosis de radiación.

El principal punto de observación es la aparición de una banda ancha entre 3300-3450 cm⁻¹ en las muestras irradiadas en todo el intervalo de dosis usado, esta banda se puede atribuir al grupo amida o -NH y NH₂, ya que aparece también de manera similar en la albúmina, otra banda que refuerza al grupo amida aparece en la región de 1680 cm⁻¹ esta banda corresponde a una absorción fuerte del grupo carbonilo y es causada por el estiramiento del enlace C=O para una amida primaria en 1665 cm⁻¹ y para una amida N-sustituida entre 1630-1680 cm⁻¹ comparando las bandas obtenidas con aquellas de las muestras irradiadas con las correspondiente a la albúmina se observa que son del mismo tipo, la banda de 1680 cm⁻¹ aparece desde los 9 kGy y se va definiendo más hasta 298.6 kGy donde se vuelve a deformar ensanchándose. Sin embargo, esta

TABLE 3.2

Frecuencia de las bandas de irradiación de soluciones de acetato de succinonitrilo a diferentes dosis.											
λ^{-1} (cm ⁻¹)	400 A	600 B	800 C	1000 D	1200 E	1400 F	1600 G	1800 H	2000 I	2500 J	3000 K
A	-	-	-	1000	1045 1088	1400 1500	1650	-	2110	2450	3120
SN*	478	488 740	810 918 962	1000	1031 1036	1427	1628 1708	-	2153	2453	-
SN 5*	480	488 740	810 918 962	1000	1032 1036	1428	1632	-	2153	2450	3142
SN 18*	480	488 740	810 917 962	1000	1032 1037	1428	1632	-	2153	2450	3142
SN 27*	478	482 740	810 918 962	1000	1030 1035	1424	1628	-	2153	2450	3131
SN 36*	477	483 741	810 918 962	1000	1030 1036	1424	1631	-	2153	2450	3140
SN 45*	480	483 742	817 918 962	1000	1032 1035	1426	1632	-	2153	2457	3138
SN 54*	478	483 743	817 920 962	1000	1031 1036	1426	1630	-	2153	2450	3138
SN 163.2*	480	484 743	818 918 962	1000	1030	1426	1631	-	2153	2450 2487	3140 3156
SN 238.6*	479	483 742	817 922	1000	1035	1426	1630	-	2153	2450	3138
SN 434.2	-	483	817 922	1000	-	1618	1628	-	2153	2450	3138

A = Albúmina

SN = Succinonitrilo

* = No irradiado

• = Dosis en Kcy

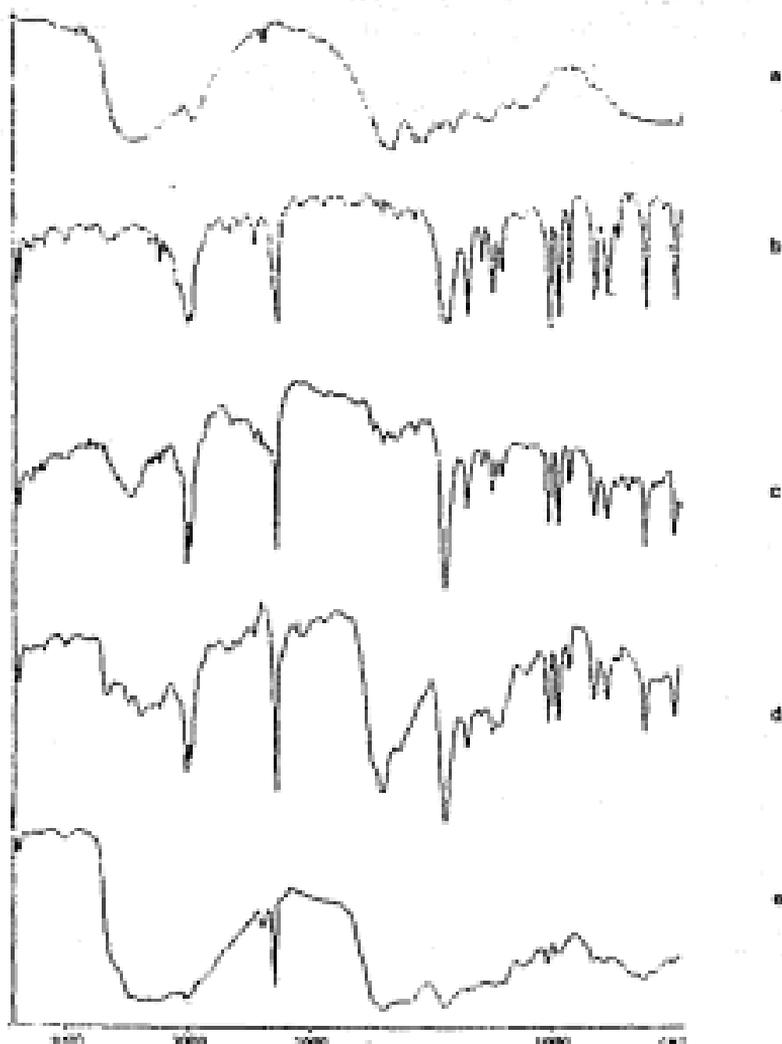


Fig. 3.7.-Espectros de infrarrojo del sistema estudiado:
 a) Albúmina de sangre de bobino, b) Succinonitrilo (SN) sin irradiar, c) SN 27 kGy, d) SN 54 kGy, e) SN 434 kGy.

pico se observa para la albúmina, está a diferente frecuencia 1624 cm^{-1} esto puede ser debido a la influencia de la estructura de la albúmina $[N-(NH-CO-N)]$ y la de las uniones peptídicas formadas como estructura primaria, probablemente el ensanchamiento sea debido a la vibración del grupo carbonilo que puede estar influenciado por cambios en la estructura del oligómero y la presencia de grupos adyacentes.

Tenemos otras bandas que corresponde a la absorción del grupo nitrilo, siendo causada por la vibración simétrica y asimétrica justamente abajo de 2000 cm^{-1} en el espectro del succinonitrilo irradiado se puede observar una banda en $(1950-1965\text{ cm}^{-1})$ que corresponde a este grupo. Otra banda por vibración asimétrica a 1450 cm^{-1} , que también la observamos aunque un poco desplazada (1425 cm^{-1}) . Para las muestras irradiadas esta se va achatándose conforme la dosis aumenta hasta casi desaparecer a dosis altas.

La banda presente en el succinonitrilo a 1360 cm^{-1} originada por el grupo ciano desaparece casi por completo a una dosis de 27 kGy lo cual indica que el grupo $-CN$ es muy reactivo y se va descomponiendo conforme aumenta la dosis.

Comparando los espectros de la albúmina y el succinonitrilo con la dosis mayor (434.2 kGy) tienen mucha parecido lo cual podría evidenciar la formación de oligómeros con uniones peptídicas, como se ha indicado en otros trabajos^[16,21].

Este análisis complementa el estudio de la formación de los enlaces peptídicos observados mediante la reacción de Biuret.

Otra prueba para enlaces peptídicos sería el someter los oligómeros formados a una hidrólisis enzimática.

3.7.-Compuestos volátiles.

La figura 3.8 muestra los picos del cromatograma obtenido a partir de soluciones acuosas de succinonitrilo irradiadas, sin embargo, el único identificado por coinyección fue el formaldehído ($t_R = 7.4$ bajo las condiciones usadas) los otros picos no fueron identificados, aunque, los tiempos de retención son cercanos a propionaldehído y acetona.⁽¹²⁾ Sin embargo el comportamiento de estos productos no fue observado. La cantidad de formaldehído obtenido a una dosis de 48.6 kGy fue del orden de $3 \times 10^{-6} M$ se piensa que la cantidad fue pequeña porque los aldehídos desaparecen en reacciones de radicales libres reaccionando con el radical $\cdot OH$ a dosis donde el grupo ciano es eficientemente descompuesto. Sin embargo, una posible explicación de la formación de aldehídos podría ser la hidrólisis de la imina y la subsecuente formación de aldehídos. Un mecanismo probable sería el siguiente partiendo de la ecuación (1.11).



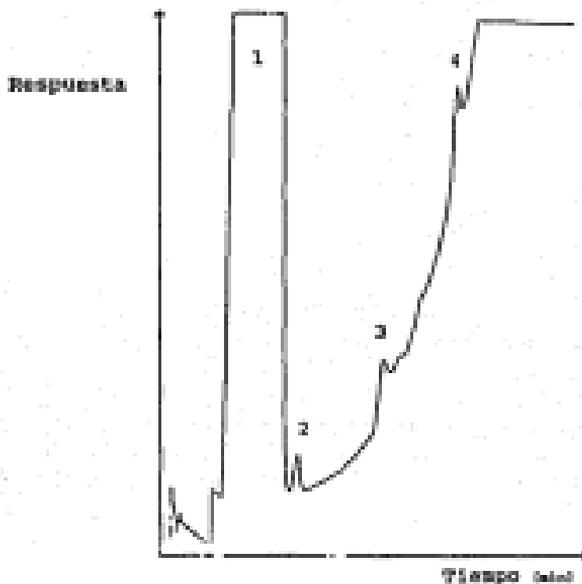


Fig. 3.8.-Cromatograma de gases para la identificación de compuestos volátiles (2 = formaldehído)

3.8.-Determinación de ácidos policarboxílicos de muestras irradiadas.

El análisis de muestras irradiadas de succinonitrilo nos muestra que contiene por lo menos nueve ácidos carboxílicos los cuales fueron identificados.

En la figura 3.9 se presenta un cromatograma típico de los ésteres metílicos observados a una dosis de 50 kGy. La mayoría de los ácidos policarboxílicos fueron identificados mediante la comparación de sus tiempos de retención y coinyección con estándares puros (CS), así como por el patrón de fragmentación de algunos de sus espectros de masas (CS-EM). Las figuras 3.10 y 3.11 muestran algunos de los ésteres de los ácidos carboxílicos observados.

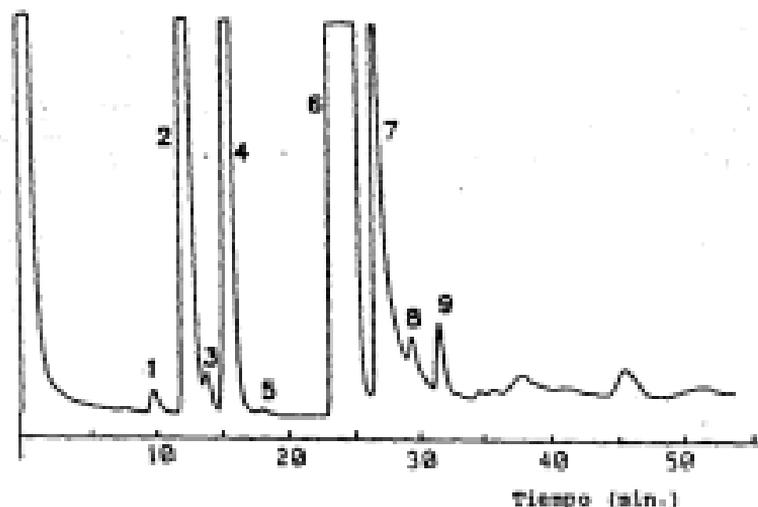


Fig. 3.9.-Cromatograma (C.G.) de los ésteres metílicos de los siguientes ácidos formados en la radiólisis del succinonitrilo: 1.-Glicóxico + oxálico, 2.-Succínico, 3.-Metilsuccínico, 4.-Cianopropílico, 5.-Carboxisuccínico, 6.-Succinonitrilo, 7.-Tricarbalílico, 8.- 1,2,4-butanetricarboxílico, 9.- 1,2,3,4-butanetetracarboxílico.

Siendo la técnica de CO-EM el mejor método para la identificación de los productos radiolíticos obtenidos, en particular para nuestro caso, se usó la técnica de impacto electrónico a 70 eV para identificar los ésteres de los ácidos carboxílicos obtenidos en la radiólisis del succinonitrilo, y se discutirá como ejemplo el ácido tricarbálico. En la figura 3.10a se muestra el patrón de fragmentación del éster del ácido puro y en la figura 3.10b se muestra el éster del ácido tricarbálico obtenido como producto de la radiólisis.

Se tiene con una abundancia -10% una señal a 218 m/e, que corresponde al ión molecular M^+ . Dos picos aparecen a 187 y 166 m/e que corresponden a la pérdida del grupo metoxi y de una molécula de metanol, respectivamente. Los picos a una m/e de 159 corresponden a una $(M - 59)^+$ y de 138 para $(M - 80)^+$ y tienen baja abundancia. El pico de m/e 127 es el pico base y corresponde a la porción del fragmento de $(M - 89 - MeOH)^+$ (aunque también se puede explicar por la pérdida del grupo formato de metilo del fragmento de 187) y este podría perder un grupo CO para formar el fragmento de m/e 99. Por último también se observa el pico de m/e de 145 que corresponde a la pérdida del grupo C_2COOH_2 del ión molecular.

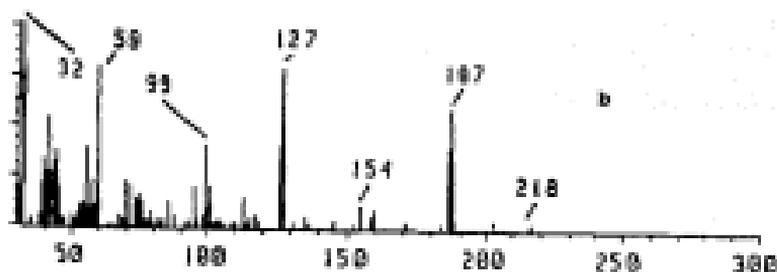
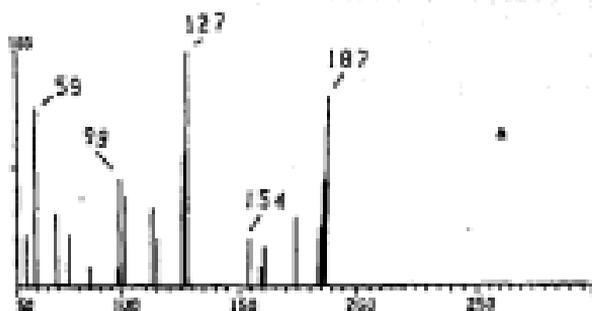
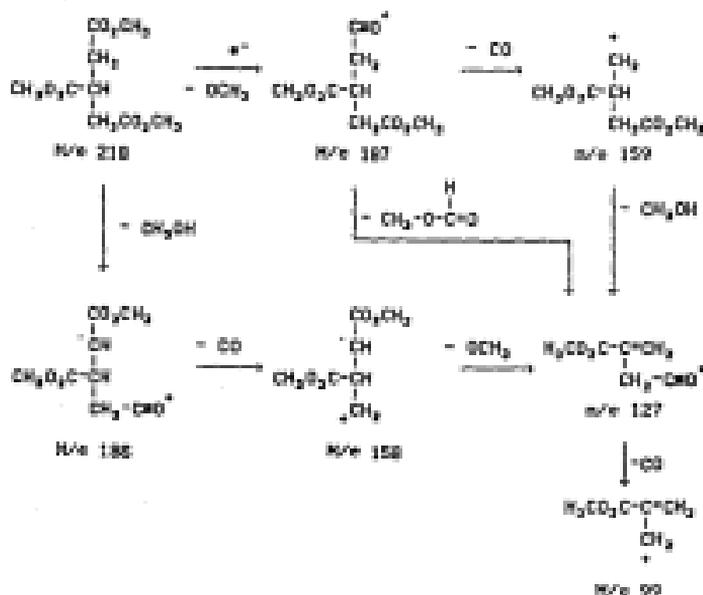


Fig 3.10a.- Patrón de fragmentación del éster metílico del ácido tricarbálico (CO-EM): a) estándar, b) producto radiolítico del succinonitrilo.

Las reacciones siguientes ilustran el mecanismo de fragmentación⁽¹²⁾ del éster del ácido tricarbálico:



En la figura 3.11a se tiene el espectro del éster del ácido 3-cianopropiónico al cual presenta un patrón de fragmentación igual al del estándar.

El éster del ácido succínico (figura 3.11b) presenta un patrón de fragmentación similar a los correspondientes al estándar más otros que son del éster del ácido 3-cianopropiónico ya que la columna HP1 usada no los separa eficientemente debido a que son producidos con mayor abundancia. El éster del ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico (figura 3.11c) es también idéntico al estándar y este es el dímero del ácido succínico.

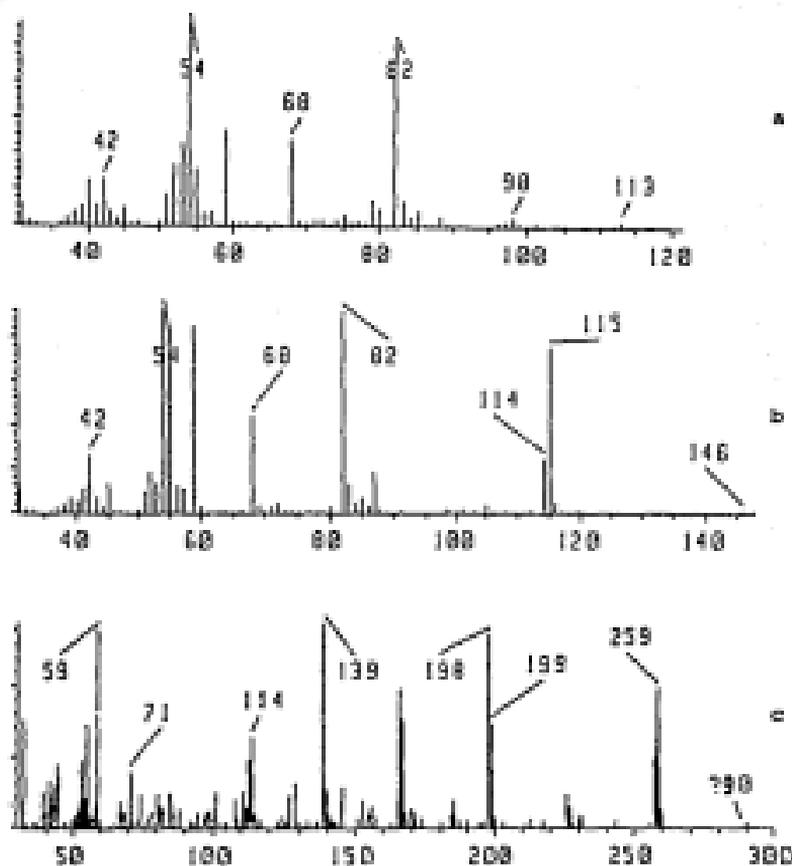


Fig 3.11.- Patrón de fragmentación de algunos de algunos de los ésteres metílicos producidos en la radiólisis del succinonitrilo (CS-CN): a) 3-cianopropiónico, b) succínico, c) 1,2,3,4-butantetracarboxílico.

TABLA 3.3

REPARTIDO RADIOLÍTICO DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS OBTENIDOS DE SOLUCIONES MUESTRAS IRRADIADAS DEL SACTOCRITRILEO.

Dosis (kGy)	Valores G					
	9.6	39.7	99.4	166	204	244
Oxálico + Gioxílico	0.009	0.016				
Cianopropiónico	0.15	0.32	0.74	1.2	1.58	1.85
Metilsuccínico		0.01			0.08	0.16
Succínico	0.34	0.71		0.78	0.67	1.3
Carboxisuccínico		0.005			0.008	0.046
Tricarballílico	0.55	0.87		1.49	1.59	
1,2,4-butan-tricarboxílico						0.23
1,2,3,4 butantetra-carboxílico			0.006		0.006	0.002
1,2,3,4-butantetra-carballílico			0.13			0.43

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Las soluciones acuosas diluidas de succinonitrilo y libres de oxígeno, expuestas a una dosis de radiación ionizante, conducen a la destrucción de este mediante el ataque de radicales libres del agua sobre el grupo CN, dando origen a una gran variedad de productos radiolíticos.

La descomposición del succinonitrilo origina la formación de diferentes moléculas, algunas pequeñas como CO_2 , NH_3 , etc., otras grandes como oligómeros con enlaces peptídico y polímeros. Además se pudo observar que la dosis de irradiación sobre las muestras tiene gran importancia para la formación y rendimiento de los productos, así como, en la descomposición del succinonitrilo mismo. El producto principal fue el NH_3 , el cual es el responsable de un cambio drástico del pH. Los oligómeros detectados por la reacción de Biuret fueron también abundantes, causados por la eficiencia de la radiación ionizante de depositar su energía en el agua, formando radicales libres y reaccionando estos con el soluto para conducir a un proceso de oligomerización en cadena. De esto aseveramos que los productos radiolíticos más abundantes del succinonitrilo son aquellos que contienen nitrógeno. En menor

porcentaje están los ácidos carboxílicos, aldehídos y CO_2 . De los ácidos identificados por CG-EM dos de ellos son monocarboxílicos, tres dicarboxílicos, tres tricarboxílicos y uno tetracarboxílico.

Por otro lado, se consiguió optimizar la cuantificación de NH_3 y CO , mediante potenciometría.

Con muchos los productos formados por efecto de la radiación sobre succinonitrilo y los investigados en este trabajo son apenas una pequeña parte de estos por lo que el balance de material no se realizó, por lo tanto, este compuesto requiere de un mayor estudio para la identificación de los principales oligómeros. Este trabajo es también una pequeña contribución al amplio estudio sobre evolución química, ya que la radiólisis del succinonitrilo induce a la formación de moléculas de interés biológico como algunas de las arriba mencionadas y fundamenta la idea de que la radiación ionizante pudo haber contribuido fuertemente como una de las fuentes de energía para la formación de moléculas orgánicas en la Tierra primitiva.

REFERENCIAS

- 1.- Spinks, J. W. T., Woods, R. J., *An Introduction to Radiation Chemistry.*, Second Edition., A John Wiley & Sons, 1976.
- 2.- O'Donnell, J. H., Sangster, D. F., *Principles of Radiation Chemistry.*, First Edition, American Elsevier Publishing Company Inc., 1970.
- 3.- Kenley, E. J., Johnson, R. E., *The Chemistry and Physics of High Energy Reactions.*, McGregor S. Werner, Inc., 1969 (USA).
- 4.- Denaro, A. R., Jayson, G. G., *Fundamentals of Radiation Chemistry.*, First Edition, Ann Arbor (USA), 1972.
- 5.- Draganid, I. G., Draganid, E. D., *The Radiation Chemistry of Water.*, Academic Press ES., (1971).
- 6.- Draganid, I. G., Draganid, E. D., *Journal Radiation Physics and Chemistry.*, 15, 195-201, (1980).
- 7.- Ponnampereera, G., *The Origins of Life.*, Thames and Hudson, London, (1972).
- 8.- Miller, S. L., Urey H. G., *Science.*, 130, 245-251, (1959).
- 9.- Neqrón-Mendoza, A., *Ciencia y desarrollo.*, 48, 44-47, (1982).
- 10.- Paragasaga-Ciscomani, L., *Importancia del ciclo de vida de aminoácidos en evolución química.*, Tesis licenciatura, Fac. de Ciencias-UNAM., (1989).

- 11.- Miller, S. L. and Orgel, L. E. *The Origins of Life on the Earth.*, Mc Elroy y Swanson Eds., New Jersey, (1974).
- 12.- Draganić, I., Draganić, I., Pathović, L., and Nicollić, A., *Journal American Chemical Society.*, 95, 21, 7193-7199, (1973).
- 13.- Draganić, I. D., Draganić, I. G., Borović, M., *Radiation Research.*, 66, 42-53, (1976).
- 14.- Draganić, I. G., Jovanović, S., Niketić, V., Draganić, I. D., *Journal Molecular Evolution.*, 18, 261-276, (1982).
- 15.- Jovanović, S., Bešković, S., Spirić, V., Draganić, I., Draganić I., *Journal Molecular Evolution.*, 18, 337-343, (1982).
- 16.- Draganić, I. G., Draganić, I. D., Shustarian, M. J., *Radiation Research.*, 66, 54-65, (1976).
- 17.- Draganić, I. G., Draganić, I. D., Niketić, V., *Radiation Research.*, 67, 223-229, (1977).
- 18.- Albarrán, G., Algunas técnicas de laboratorio en Química de radiaciones de soluciones acuosas., Informe técnico Q-06-82, Depto. de Química CEN-UNAH, (1982).
- 19.- García-Sosa, I. Ma. E., Dosimetría química de una fuente de irradiación de alta actividad de cobalto-60., Tesis licenciatura, Universidad Veracruzana, (1974).
- 20.- Orion, Manual de instrucciones del electrodo selectivo para NH₃, modelo 95-12 de Orion Research Incorporated, 1989.
- 21.- Orion, Manual de instrucciones del electrodo selectivo para CO₂, modelo 95-02 de Orion Research Incorporated, 1986.
- 22.- Ellman, G. L., *Analytical Biochemical.*, 1, 40-48, (1976).

- 23.- Azamar, J. A. B., Procedimientos para la determinación de compuestos nitrogenados por métodos de Biuret, ninhidrina y messler., Informe técnico Q-01-82, CEN-UNAM.
- 24.- Negrón-Mendoza, A., Navarro-Gonzales, R., Informe técnico 9-12-82., Depto de Química, Centro de Estudios Nucleares-UNAM, México D.F., 1982.
- 25.² Negrón-Mendoza, A., Draganid, I. G., Navarro-Gonzales, R., Draganid, I. G., Radiation Research., 95, 248-261, (1983).
- 26.- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., Treviño, C., Torres, J. L., Journal Radioanalítica Nuclear Chemistry., 124, 281-288, (1988).
- 27.- Stenly, C. A., Averell, P. R., Analytical Chemical of Nitrogen and its Compounds., Part 1 y 2, Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1969.
- 28.- Conway, E. J., Microdiffusion Analysis., Crosby Lockwood and Son, London, 1966.
- 29.-Creswell, C. L., Ranquest, O., Campbell, M. W., Spectral Analysis of Organic Compounds., second Edition., Burquer Publishing Company- Minneapolis Minn. USA., 1972.
- 30.- Barber-Gutiérrez, M. D., Algunos compuestos producidos por radiación ionizante en soluciones acuosas de HCN y MMCM., Tesis licenciatura, Universidad de la Salle, México, (1983).
- 31.- Draganid, I., Draganid, I., Jovanović, S., Ribnikar, S. V., Journal Molecular Evolution., 10, 103-109, (1977).
- 32.- Negrón-Mendoza, A., Patrones de fragmentación de ésteres metílicos de ácidos formados al irradiar ácido acético., Informe técnico Q-06-87., Depto de Química, CEN-UNAM, 1987.