



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA

DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

COMPORTAMIENTO DEL FORMALDEHIDO (CH_2O) BAJO IRRADIACION Y SUS
IMPLICACIONES EN LA EVOLUCION QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

B I O L O G O
P R E S E N T A
JUAN CARLOS LANDEROS ALVARADO

MEXICO D.F.

1990

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

	PAG.
CAPITULO 1	
Introducción	1
1.1 Origen del Universo	3
1.2 Medio Interestelar	4
1.3 Evolución Nuclear o Atomica	5
1.4 Moléculas Orgánicas Interestelares	5
1.5 Los Cometas	6
1.6 Las Condritas Carbonosas	9
1.7 Condiciones de la Tierra Primitiva	11
1.8 Fuentes de Energía	14
1.9 Síntesis de Monómeros Bioquímicos	15
1.10 El Formaldehído	16
CAPITULO 2	
Radiación Ionizante	20
2.1 Acción de la Radiación Ionizante en el Agua	20
2.2 Objetivos	25
CAPITULO 3	
Procedimientos Experimentales	26
3.1 Preparación del Material de Vidrio	26
3.2 Purificación del Agua	26
3.3 Reactivos Químicos	26
3.4 Preparación de las Muestras para Irradiar	27
3.5 Procedimiento para la Irradiación	28
3.6 Procesamiento para el Análisis	30
3.6.1 Fase Gaseosa	31
3.6.1.1 Análisis de Hidrógeno	31

	PAG
3.6.1.2 Análisis de Bióxido de Carbono	32
3.6.2 Fase Líquida	33
3.6.2.1 Descomposición del Formaldehído	33
3.6.2.2 Determinación de Peróxido de Hidrógeno	35
3.6.2.3 Identificación Cualitativa de Aldehídos y Cetonas	36
3.6.2.4 Identificación Cualitativa de Ácidos Carboxílicos	39
3.6.3 Fase Sólida	40
3.6.4 Modelo de Simulación por Computadora	43
CAPITULO 4	
Resultados	44
4.1 Fase Gaseosa	45
4.1.1 Hidrógeno	45
4.1.2 Bióxido de Carbono	45
4.2 Fase Líquida	47
4.2.1 Descomposición del Formaldehído	47
4.2.2 Peróxido de Hidrógeno	48
4.2.3 Aldehídos y Cetonas	48
4.2.4 Ácidos Carboxílicos	50
4.3 Fase Sólida	53
CAPITULO 5	
Discusión	56
CAPITULO 6	
Conclusiones	61
Bibliografía	63

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El Origen de la Vida es uno de los temas fundamentales que más ha interesado al hombre desde el principio de la historia. Su estudio se puede enfocar desde dos puntos de vista: histórico-biológico y experimental-químico.¹

La teoría de Evolución Biológica de Darwin y Wallace ofrecía ya en el siglo pasado una base lógica para el planteamiento serio del estudio del Origen de la Vida. Hasta ese momento, las ciencias biológicas no habían entrado en su fase molecular y debido a esto, no se podían comprender los mecanismos de transformación de un ser sencillo en un ser altamente desarrollado.

Darwin elaboró su teoría de la evolución al margen de la solución del problema de la esencia del Origen de la Vida. No obstante, consideraba que el principio de continuidad hacía probable que el origen físico de los seres vivos pudiese llegar a ser conocido en un tiempo posterior.

El planteamiento seguido por Darwin fue arreglado en la forma siguiente: "Si se sigue el árbol filogenético que relaciona los seres más complejos con los más simples, yendo hacia atrás, de organismo en organismo, se llegará eventualmente a un punto en el que se encontrará la célula más simple y primitiva, la cual sería el ancestro de todos los seres vivos".²

Llegando a este punto y tomando en cuenta un proceso de continuidad, se debe extrapolar el proceso y llegar a niveles subcelulares e inclusive moleculares. De esta manera se inicia un proceso de atrás para adelante, buscando moléculas que sean capaces de interactuar y reaccionar entre si, conduciendo así a un "autoensamblaje" de una entidad viviente de tipo celular.

A través de este razonamiento, el problema del Origen de la Vida se reduce principalmente a un problema de química prebiológica y evolución precelular.³

Darwin también se cuestionó el problema del Origen de la Vida, y aún cuando sus notas al respecto fueron meramente especulativas, se le puede considerar como un pionero del concepto de Evolución Química.

El primer estudio completo y sistemático sobre la aparición de la vida en la tierra por procesos de evolución química, lo realizó el científico ruso A.I. Oparin⁴ y fue publicado en 1924. Líneas semejantes de razonamiento fueron presentadas por el británico J.B.S. Haldane en 1928.⁵

Estos dos científicos abrieron un nuevo campo de investigación en el cual participan actualmente diversas disciplinas como la astronomía, la geología, la química y la biología, entre otras.

La idea fundamental de la hipótesis Oparin-Haldane, es que el Origen de la Vida fue un proceso lento y escalonado de Evolución Química a partir de sustancias inorgánicas y

orgánicas simples altamente reducidas, que ocurrió en forma natural durante la formación y desarrollo de la tierra primitiva. Oparin intentó demostrar como los compuestos más simples de carbono, los hidrocarburos pudieron ser formados en nuestro planeta. Del mismo modo consideró que la evolución de estos compuestos dió lugar a la formación de moléculas semejantes a proteínas y luego a sistemas coloidales que sufrieron una gradual diferenciación de su organización interna como un resultado de la selección natural.⁶

Sin embargo, la hipótesis de Oparin se basa en cuestiones de mayor envergadura las cuales consideran un contexto que se inicia con el Origen del Universo.

1.1 Origen del Universo

Muchísimo tiempo antes de que existiera nuestro Sistema Solar, el universo ya tenía mucho tiempo de haber iniciado su marcha.

El Sol es solo una estrella entre muchísimas que existen en el universo y ocupa una región alejada del centro de la Vía Láctea, nuestra galaxia. Como la Vía Láctea hay muchas otras galaxias en el universo y se alejan unas de otras, pero en algún tiempo estuvieron juntas. Eso ocurrió hace unos 15 mil millones de años . En ese momento existía un núcleo muy compacto y la enorme fuerza gravitacional interna provocó una gran explosión, expulsando todo el material. Del gas resultante, que era más o menos homogéneo fueron formándose las

galaxias y dentro de ellas, estrellas. Esta es la hipótesis del Big-Bang o de la gran explosión.⁷

1.2 Medio Interestelar

De las observaciones hechas sobre las estrellas jóvenes situadas en las nebulosas contiguas a alguna supernova, se ha demostrado que juegan un papel importante en la formación de nuevos elementos que enriquecen el material interestelar.⁸

La formación de un sistema estelar (con o sin planetas) se puede dar por la interacción y condensación de nubes interestelares de gas y polvo en ciertas regiones del espacio, un ejemplo claro lo es la nebulosa de Orión. Cuando la cantidad de materia de estas nubes llega a una masa crítica suficiente para producir un colapso gravitacional con ayuda del tren de ondas que fluyen de una supernova, se llega a formar un cuerpo estelar, que puede ir acompañado de otros cuerpos luminosos como estrellas secundarias ó no luminosos como los planetas, asteroides y meteoritos.⁹

El orden de los sistemas gravitacionales se manifiesta con esplendor en los sistemas planetarios como el sistema solar, donde varios cuerpos celestes, no luminosos con una masa inferior al 1% de la masa total, giran alrededor de la estrella central.

En el Sistema Solar, cada uno de los nueve planetas que lo conforman presentan características diferentes que los enmarcan en dos grupos: los planetas terrestres y los planetas jovianos.

Los primeros son los planetas interiores: Mercurio, Venus, Tierra y Marte. Son pequeños, ricos en metales y silicatos densos tienen una velocidad de rotación baja y presentan pocos satélites.¹⁰

Por lo que respecta a los planetas jovianos o exteriores, Jupiter, Saturno, Urano, Neptuno y Plutón, son grandes, ricos en compuestos hidrogenados, tienen baja densidad y suelen tener muchos satélites.

1.3 Evolución nuclear o atómica

Aproximadamente el 87 % de la materia estelar e interestelar está constituida por hidrógeno, el 12 % por helio y menos del 1% por otros elementos entre los que están neón, carbono, nitrógeno y oxígeno.

El hidrógeno es el elemento químico más abundante y primordial del universo, a partir del cual se forman todos los otros elementos químicos. Los elementos de mayor interés para la Evolución Química y el Origen de la Vida son el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el fósforo, el azufre y ciertos metales como el magnesio, el hierro, etc., que junto con el hidrógeno constituyen los llamados elementos biogénicos. La formación de todos estos elementos ocurre en el interior de las estrellas a temperaturas de millones de grados por reacciones de fusión termonuclear.¹¹

1.4 Moléculas orgánicas interestelares.

Los elementos biogénicos se combinan originando moléculas

simples. En las nubes interestelares está comprobada la presencia de estas moléculas.¹² Con la ayuda de radiotelescopios, se encontró en 1968 por primera vez en la Vía Láctea moléculas de amoníaco (NH_3) y agua (H_2O). En 1969 también se descubrieron moléculas de formaldehído. Desde entonces, se han seguido encontrando otras moléculas que a la fecha suman un número considerable, más de sesenta.

1.5 Los cometas

Dentro del sistema solar, los cometas son sin duda los cuerpos más interesantes para su estudio desde el punto de vista de la Evolución Química y el Origen de la Vida. Algunas de las razones son que contienen grandes cantidades de compuestos orgánicos que han sido detectados en distintos observatorios, por sus espectros de emisión óptica y de microondas.¹³

Las órbitas de algunos cometas, durante su aproximación al sol, pasan cerca de la tierra e incluso pueden cruzarla.¹⁴ Por lo tanto, una cierta cantidad de material cometario, originado por colisiones directas ha debido ser adquirido por nuestro planeta durante su historia. Los cometas se caracterizan por tener un núcleo sólido y una atmósfera o coma, constituida por radicales y moléculas gaseosas y una cauda de varios millones de kilómetros de longitud que contiene un gas rarificado muy ionizado. Los núcleos cometarios son pequeños cuerpos con diámetros de uno a varios kilómetros, con una masa del orden de

10^{18} g y una densidad aproximada de 1.5 g/cm^3 . Están constituidos por hielos de H_2O , CO_2 , H_2CO y otras moléculas orgánicas, mezcladas con silicatos y otros compuestos inorgánicos.¹⁵ Sus temperaturas oscilan alrededor de 11 K.¹⁶

Los cometas han despertado un creciente interés científico, no solo por el hecho de que contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos, semejantes a las moléculas del espacio interestelar y a la de los planetas jovianos, sino también al hecho de que ellos aportaron una gran cantidad de materia orgánica a la Tierra Primitiva.¹⁷

Haciendo estudios estadísticos de las colisiones de cometas con la Tierra Primitiva, se ha calculado que aproximadamente 10^{22} g de materia orgánica en la forma de compuestos de carbono, con hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, etc., fueron añadidos a la superficie de la Tierra Prebiótica. De esta forma, los cometas contribuyeron a generar la composición requerida para la síntesis orgánica de los compuestos bioquímicos necesarios para la vida en la Tierra. Por lo tanto, el estudio de los cometas es esencial para un mejor entendimiento del origen y evolución del Sistema Solar y de la vida en la Tierra.¹⁸

Teniendo en cuenta la semejanza de las moléculas descubiertas en el espacio interestelar con la de los cometas, puede decirse que estos cuerpos son la conexión del Sistema Solar y la vida en el Universo.¹⁹

La incidencia en el pasado de este proceso de captura de

materia cometaria por la Tierra es apoyado por los siguientes datos: a) Cálculos relativamente recientes muestran que la generación primaria de compuestos volátiles, al formarse la tierra primitiva hace 4,600 millones de años, es unas 10,000 veces menor que la necesaria. b) Estudios sobre los cráteres lunares y los planetas terrestres indican que hace unos 4000 millones de años tuvo lugar la fase final de un proceso de bombardeo interplanetario a saturación. c) Observaciones fotográficas de los meteoros que caen en la tierra muestran que solo el 5 % de ellos son producidos por cuerpos sólidos y compactos y el 95 % deben ser producidos por materia frágil, como sería en el caso de fragmentos de cometas o de algunas de las condritas carbonosas.²⁰ d) Se ha observado desde hace algunos años, la colisión de algunos cometas con el sol. e) Se piensa que el fenómeno que ocurrió en la región de Tunguska (Siberia), en 1908 fue causado por la explosión de un fragmento bastante grande (10^{10} g) del cometa Encke. El fragmento estalló al entrar en la atmósfera a una altitud de unos 8 km. La energía liberada fue de más de 10^{23} ergios y arrasó un gran bosque de alrededor de 50 km de diámetro.²¹

En resumen, los cometas son los cuerpos celestes que ofrecen uno de los mejores ejemplos para la formación y evolución de las moléculas orgánicas en el sistema solar. Además de las moléculas orgánicas identificadas en ellos, no es difícil que estos cuerpos celestes posean en su inventario cantidades considerables de aminoácidos, purinas,

pirimidinas y otros compuestos bioquímicos como los que se han encontrado en las condritas carbonosas.

1.6 Las condritas carbonosas

Estas rocas que caen del cielo se distinguen de los otros meteoritos rocosos y metálicos, por tener una matriz de color oscuro, donde se encuentran sustancias ligeras y volatilizables además agua absorbida, azufre y principalmente materia carbonosa que los hace menos densos y mucho más frágiles que los otros meteoritos.

La importancia de las condritas carbonosas ha sido reconocida desde principios del siglo pasado, cuando la primera de estas rocas celestes analizada por Thenard, en 1806, indicó la presencia de materia orgánica. Estos estudios fueron continuados con éxito principalmente por J.J. Berzelius, F. Wöhler y P. Berthelot. Otros investigadores dieron lugar a controversias científicas, una vez en el siglo pasado y dos más en este, cuando equivocadamente creyeron haber encontrado organismos extraterrestres en varias condritas carbonosas que cayeron a la Tierra.

Después de los resultados obtenidos durante las tres décadas pasadas, no hay duda de que las condritas carbonosas contienen cantidades importantes de compuestos orgánicos en un grado de complejidad o evolución química más avanzado que el de las moléculas orgánicas del espacio interestelar. Es decir, se han hallado en ellas hidrocarburos complejos y muchos de los

compuestos bioquímicos que forman parte de los seres vivos, como aminoácidos, hidroxilácidos, purinas y pirimidinas. En el meteorito Murchinson se han encontrado unos 52 aminoácidos, de tipo proteico (glicina, alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, prolina, valina, leucina e isoleucina), de tipo no proteico o totalmente diferentes a los que existen en los seres vivos.

Algunos de estos últimos tienen grupos metilo (por ejemplo isovalina) o alquilo en lugar de hidrógeno que normalmente existe en el carbono α de los aminoácidos biológicos.

Los análisis realizados independientemente por tres laboratorios, al poco tiempo de haber caído el meteorito Murchinson en Australia, muestran que dichos aminoácidos existen en forma de mezclas racémicas, es decir, 50 % D y 50 % L. Esto indica que debieron ser el producto de procesos de síntesis química que tuvieron lugar hace unos 4,600 millones de años en la nebulosa solar o bien en el cuerpo celeste de donde provienen los meteoritos.²²

Sin embargo, se han encontrado diferencias en las mezclas, con cierta tendencia a una mayor proporción de forma L, lo cual se ha explicado como resultado de una posible contaminación por organismos terrestres. En cuanto al origen de estos meteoritos hay dos hipótesis razonables: proceden de los asteroides oscuros o de los cometas.

Los datos que se han obtenido recientemente por espectrometría de reflexión y el cálculo de las órbitas

sugieren que la mayor parte de los meteoritos proceden del cinturón asteroide. Sin embargo, dichos resultados no son incompatibles con el hecho de que ciertos meteoritos carbonados puedan proceder de algunos cometas. De ahí la importancia de intensificar los estudios sobre los cometas, los asteroides y las condritas carbonosas.

Finalmente, no hay duda que en las condritas carbonosas existe materia orgánica semejante a la presente en los seres vivos y que muchos de los cuerpos celestes del Sistema Solar como Júpiter, Saturno, Titán, cometas, ciertos asteroides, etc. contienen enormes cantidades de materia orgánica.

Por tanto, es probable que la superficie y atmósfera de una proporción sustancial son compuestos orgánicos procedentes de cometas, asteroides y condritas carbonosas.

1.7 Condiciones de la Tierra Primitiva

La Tierra se formó hace 4.6×10^9 años y es el único planeta del Sistema Solar que tiene tres fases bien diferenciadas: la litósfera, la hidrósfera y la atmósfera. Asimismo, la regularidad de la órbita terrestre alrededor del sol permite la existencia de una temperatura relativamente moderada en la mayor parte del planeta, condiciones favorables para la aparición y Evolución de la Vida. Sin embargo, las condiciones de la Tierra Primitiva durante sus primeros 700 millones de años son totalmente desconocidas debido al hecho de que no han quedado huellas de esta época del registro

geológico, ya que las rocas más antiguas que se conocen tienen la edad de 3.9×10^9 años.²³

Una de las cuestiones más importantes sobre las que no se tiene evidencia directa es la composición de atmósfera primitiva. El debate sobre el estado de oxidación de los gases de la atmósfera de la Tierra Prebiótica es tan antiguo como la misma hipótesis de la Evolución Química. Aunque Darwin no se había pronunciado sobre este particular, en sus notas dejaba vislumbrar una suposición de la existencia de un estado de oxidación intermedio, (con sales de amoníaco y de fósforo) mientras que Oparin y Urey influenciados por las ideas químicas favorecían una atmósfera más reducida, (con grandes cantidades de CH_4 , NH_3 , H_2O). Por otra parte, Calvin y Haldane inducidos por conceptos más biológicos presuponían una atmósfera más oxidada, rica en CO_2 .^{24, 25}

A la luz de las consideraciones teóricas y conocimientos actuales parece ser que un estado intermedio de oxidación, o una mezcla de gases parcialmente reducidos y oxidados, pero en ausencia de oxígeno libre, donde se favorece una atmósfera abundante en CO_2 , proporciona el modelo más apropiado de la atmósfera de la Tierra Primitiva. Así pues, estudios comparativos de los planetas terrestres indican que sus atmósferas primitivas resultaron de la expulsión de CO_2 y de otras moléculas volátiles parcialmente oxidadas como N_2 y CO y algunas reducidas como H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , semejantes a las producidas por los volcanes hoy en día. Sin embargo, cálculos

recientes indican que las cantidades de volátiles primarios producidos por este proceso inicial fueron insuficientes para formar la masa de la atmósfera e hidrósfera terrestres. Por lo cual, como se anotó anteriormente, al hablar de los cometas, una gran parte de los elementos biogénicos fueron probablemente incorporados a la superficie, atmósfera e hidrósfera prebiótica por la colisión de cometas, meteoritos y otros cuerpos celestes con la Tierra durante los primeros 700 millones de años de su existencia. Es probable que parte de las moléculas presentes en los núcleos de los cometas fuesen descompuestas por las altas presiones y temperaturas generadas por las ondas de choque de las explosiones resultantes.

Sin embargo, en las condiciones anóxicas que prevalecían en la atmósfera prebiótica, los radicales y moléculas excitadas producidas por la colisión debieron dar lugar a la formación de compuestos orgánicos de mayor complejidad, por ejemplo HCN, CO, H₂S, H₂CO, etc.^{26, 27}

Tanto si los volátiles producidos por la expulsión primaria de la Tierra fueron suficientes o no, las pruebas generadas durante los últimos años indican que durante la fase secundaria de la formación de la tierra, la superficie de la misma debió recibir una enorme cantidad de materia volátil. Algunos autores han llegado a calcular que durante los primeros 700 millones de años los cometas aportaron aproximadamente una masa de 10^{23} g a la tierra primitiva, lo que corresponde a unos 10^{22} g de materia carbonada. La Tierra Primitiva debió contener

cantidades más que suficientes de elementos biogénicos para poder dar lugar a la generación de la vida en nuestro planeta.

1.8 Fuentes de energía

Como ya se indicó anteriormente, la Tierra Primitiva tenía cantidades suficientes de moléculas simples de carbono y de otros elementos biogénicos. Aunque ya en ese momento podían existir moléculas de interés biológico, era necesario disponer de fuentes adicionales de energía para poder continuar con la síntesis de compuestos bioquímicos durante un período de tiempo suficientemente largo (de 100 a 500 millones de años. Entre las fuentes de energía más importantes se pueden citar las siguientes: La radiación solar, las descargas eléctricas y las ondas de choque producidas por colisiones cometarias. Otra fuente de energía muy importante fue la radiación ionizante proveniente del sol y de los reactores nucleares naturales terrestres. El hecho de que la radiación ionizante haya tenido una participación activa en la síntesis de moléculas orgánicas en una etapa de la Evolución Química, es el tema principal de la presente tesis, por lo tanto se profundizará con más detalle posteriormente.

Las descargas eléctricas y las ondas de choque, tienen la habilidad de producir un incremento muy alto de la temperatura, seguido de un rápido enfriamiento. En una primera fase, las moléculas se ionizan y transforman en radicales libres y en una segunda fase, los radicales y los iones se recombinan formando

especies químicas nuevas que son muy reactivas como el ácido cianhídrico, cianoacetileno, aldehidos, etc. Estas moléculas pueden reaccionar entre sí, en una tercera fase dando lugar a la formación de compuestos orgánicos y bioquímicos más complejos. Estas moléculas reaccionan sin necesidad de una fuente de energía adicional, basta con que interaccionen entre sí en la fase acuosa de los lagos primitivos o lagunas costeras donde se acumularon con el tiempo para dar lugar a la formación de monómeros bioquímicos.²⁸

1.9 Síntesis de monómeros bioquímicos.

Los resultados obtenidos durante las tres décadas pasadas en la síntesis de compuestos bioquímicos en las condiciones prebiológicas de la nebulosa solar o de la Tierra Primitiva han proporcionado un fuerte apoyo experimental a la teoría de la Evolución Química. Se han propuesto dos fases de síntesis para la moléculas orgánicas: durante la primera se sintetizaron los monómeros bioquímicos, en tanto que en la segunda fueron sintetizados las moléculas oligoméricas y poliméricas. Los monómeros bioquímicos se han podido sintetizar en el laboratorio y en ciertos casos como en los aminoácidos e hidroxiaácidos, los productos obtenidos son prácticamente idénticos a los que se han encontrado en los meteoritos carbonados. Por lo que respecta a los tipos de energía utilizados en estos experimentos se incluyen descargas eléctricas, ondas de choque, luz ultravioleta, radiación ionizante y energía térmica.

La síntesis prebiótica de monómeros bioquímicos se logró antes que el descubrimiento de las moléculas interestelares, cuando se puso a prueba experimental la hipótesis de la evolución química propuesta por Oparin. La hipótesis recibió su primer apoyo científico con el clásico experimento de S.L. Miller que demostró la formación de varios aminoácidos proteicos y no proteicos por la acción de descargas eléctricas sobre una mezcla de metano, amoníaco y agua. Estos experimentos fueron continuados por otros laboratorios. Puede decirse que, con excepción de ciertos problemas que todavía existen sobre la formación de azúcares y nucleósidos, la mayor parte de los monómeros y compuestos bioquímicos más importantes se han sintetizado en varios laboratorios en condiciones que fueron posibles en la Tierra Primitiva.

La validez científica de estos experimentos con relación al principio de continuidad evolutiva de la materia queda demostrada cuando se observa que a partir de unas 12 moléculas interestelares se pueden obtener en el laboratorio, prácticamente todos los monómeros bioquímicos fundamentales.

Una de estas moléculas bioquímicas es el formaldehído. Su presencia en cuerpos estelares como los cometas y las condritas carbonosas, ha hecho que se le considere como precursor de otras moléculas orgánicas que fueron sintetizados en condiciones prebióticas.²⁹

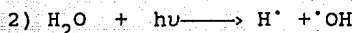
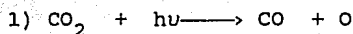
1.10 El Formaldehído

La oxidación fotoquímica del metano en la atmósfera

primitiva proveyó de una gran aporte de formaldehído a la tierra prebiótica. Aunque hubo seguramente otras aportaciones de este material por colisiones con cometas y condritas carbonosas.³⁰

La desgasificación de compuestos volátiles debido a las erupciones volcánicas pudo dar como resultado un incremento de hidrógeno y de monóxido de carbono mayor del que se encuentra actualmente.

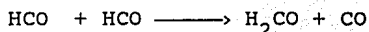
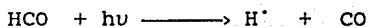
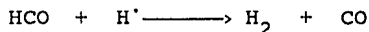
Sin la capa protectora de oxígeno, el CO₂ y el H₂O son fotolizados en la tropósfera de acuerdo a las siguientes reacciones:



Como se observa, los átomos de hidrógeno se forman en la reacción 2); se conjugan más tarde para producir radicales formilo (HCO), por:



Los radicales formilo pueden reaccionar con radicales hidrógeno, radiación ultravioleta, o entre si, representado por las siguientes ecuaciones:



La producción de H₂CO a partir de CO₂ puede describirse a

partir de las siguientes reacciones:



Las cuatro reacciones podrian quedar resumidas asi:



La mayor parte de formaldehído (~ 99%) es destruido por fotólisis, sin embargo, una pequeña fracción es incorporada dentro de gotas de lluvia y al precipitarse, depositada en los océanos. Así se puede calcular que el total de H_2CO por precipitación pudo ser de 2.8×10^8 moléculas $\text{cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$.³⁰

El incremento de formaldehído pudo haber disminuido al aumentar la producción de O_2 debida a la fotosíntesis, no obstante, en condiciones prebióticas se puede pensar en cantidades medibles de formaldehído en los océanos y el tipo de reacciones de éste en solución acuosa con fuentes de energía como la radiación ionizante, los estudios en este aspecto son muy pocos a la fecha, de ahí la importancia de este trabajo, pues se sabe que el formaldehído es una molécula muy reactiva por naturaleza, y que desde el momento que se forma comienza a interactuar consigo misma, formando primero el dímero a continuación el trímero y así sucesivamente hasta formar un polímero que es más estable, estos polímeros reciben el nombre de polioximetilenos.³¹

En solución acuosa el formaldehído se presenta en forma de hidrato con la siguiente fórmula química: $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.³¹

Sin embargo, si se mantiene a temperatura baja es posible controlar su polimerización sin necesidad de agregarle un estabilizante, lo cual sucede en condiciones cometarias y en el laboratorio al mantener la muestra en un baño. Miller y Urey en su experimento realizado en 1953 descubrieron que se formaban azúcares, así como otros compuestos en condiciones prebióticas.

Posiblemente esos compuestos y quizá otros puedan ser sintetizados utilizando la radiación ionizante.³²

CAPITULO 2

RADIACION IONIZANTE

2.1 Acción de la Radiación Ionizante en el Agua.

La química de radiaciones es la ciencia que se encarga de estudiar los efectos químicos ocasionados por la radiación ionizante en su paso a través de la materia. El principal efecto de la absorción de cualquier tipo de radiación ionizante por la materia es la formación de especies excitadas o ionizadas. En las moléculas que presentan uniones covalentes, los efectos químicos de la radiación ionizante pueden ser descritos generalmente como: ionización, excitación y disociación. Se conoce como radiólisis de un compuesto a su descomposición causada por la radiación ionizante.

Para la radiación electromagnética comprendida entre energías de 0.01 a 100 MeV, en el proceso de absorción, se pueden presentar 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 solo electrón orbital. La energía del electrón 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.³³

2.Efecto Compton.- También se ha llamado dispersión Compton y ocurre 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 es el efecto más importante en la radiólisis de compuestos orgánicos y en el agua.

3.Formación de pares.- Es un efecto poco frecuente pues el fotón incidente debe tener un mínimo de energía de 1.02 MeV y de esta forma interactúa con el campo eléctrico del núcleo o con un electrón produciendo un par electrón-positrón. Cualquier exceso de energía cinética que se le reste a este fotón incidente, se transforma 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.

La radiólisis de agua y soluciones acuosas ha sido ampliamente estudiada desde principios de este siglo, Duane y Scheuer en 1913, encontraron que el agua se descomponía produciendo hidrógeno, oxígeno y peróxido de hidrógeno.

Fricke en 1927 intentó establecer un posible mecanismo de descomposición del agua cuando era sometida a la radiación ionizante. Actualmente se conoce más acerca del comportamiento que presenta el agua en estas condiciones.

Radicales libres y su acción con otros solutos.- En la irradiación de soluciones acuosas existe un efecto directo y otro indirecto. El primero es cuando la radiación ionizante transfiere energía que es absorbida por las moléculas del soluto causando su excitación y produciendo iones; el indirecto es cuando las especies producidas sobre el disolvente reaccionan con el soluto. Si el soluto se encuentra muy diluido, el efecto directo va a ser muy poco en comparación con el indirecto.

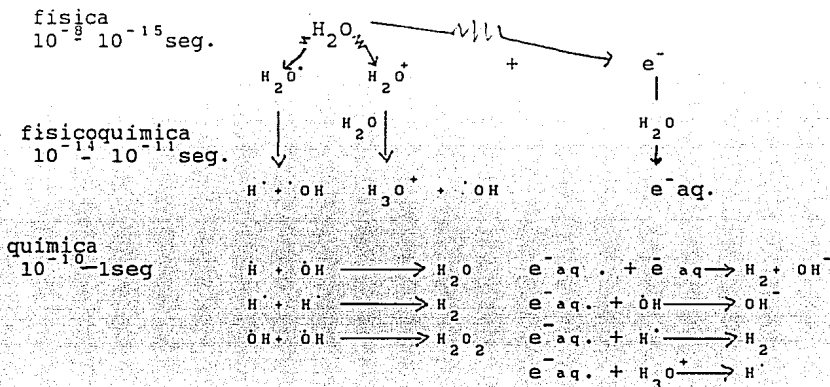
El efecto primario de la radiación ionizante al interaccionar con el agua, produce la formación de iones, electrones y estados excitados. Estas especies reaccionan subsecuentemente y dan como resultado la producción de radicales libres.³⁴

Los radicales libres pueden reaccionar de diversas formas entre ellos mismos y el soluto. Entre las reacciones conocidas se encuentran las de rearreglo, disociación, adición, abstracción, combinación polimerización, desproporción y transferencia de carga.

Los cambios producidos por la radiación ionizante pueden ser considerados dentro de tres etapas mostrados en la tabla 2.1.²⁸

En la etapa física entra la energía al sistema, en la fisicoquímica, las moléculas excitadas se liberan del exceso de energía y en la química, las especies activas reaccionan entre ellas o con otras moléculas.

La primer etapa se lleva a cabo en un periodo de tiempo muy pequeño y aunque depende del tipo de radiación utilizada, puede variar de 10^{-14} a 10^{-16} segundos. Las dos etapas siguientes no pueden ser separadas fácilmente una de otra, pero la etapa físico-química puede ser del orden de 10^{-11} segundos o incluso menor y la tercera etapa, la cuál es denominada química es en donde interactúan los radicales libres con los solutos, produciéndose especies intermedias, que finalmente darán origen a moléculas de mayor tamaño y estabilidad.



En presencia de solutos:

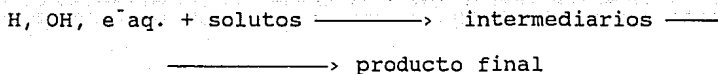


Tabla 2.1 Acción de la Radiación Ionizante en el Agua
 (Tomado de Draganic, 1978)²⁸

Actualmente se conocen alrededor de cincuenta reacciones producidas al interactuar la radiación con el agua. Sin embargo, aunque no se pueden enumerar todas aquí, se debe reconocer la importancia de tal hecho.³⁴

Cuando alguna solución acuosa diluida de cualquier compuesto es expuesta a la radiación ionizante, la energía es prácticamente depositada en las moléculas de agua, de esta manera los productos radiolíticos del agua atacan al soluto, generando una gran variedad de compuestos. La acción directa de la radiación sobre el soluto parece tener entonces poca relevancia, sobre todo cuando se trabaja con soluciones de concentraciones muy bajas.

2.2 Objetivos.

Como ya se mencionó anteriormente son pocos los estudios efectuados respecto a los productos que pueden originarse cuando el formaldehído en solución acuosa, es sometido a radiación ionizante. La gran diversidad de moléculas que pudieron originarse a partir de formaldehído en condiciones prebióticas es todavía poco conocida, por ello la razón de este proyecto. De aquí se desprenden los siguientes objetivos:

- A) Identificar los productos radiolíticos formados en soluciones acuosas de formaldehído 1.0 M libres de oxígeno sometidas a diferentes intervalos de irradiación proveniente del decaimiento radiactivo de ^{60}Co .
- B) Determinar el grado de descomposición de formaldehído 1.0 M, en solución acuosa, después de ser sometido a diferentes intervalos de irradiación.
- C) Proponer los posibles mecanismos de radiólisis del formaldehído en solución acuosa.
- D) Determinar la importancia de los resultados obtenidos y su aportación a los estudios de evolución química.

3.1) PREPARACION DEL MATERIAL DE VIDRIO.

El material de vidrio fue tratado mediante los procedimientos recomendados para la química de radiaciones.

Este método consiste en sumergir el material de vidrio en una mezcla caliente (alrededor de 50°C) de ácidos nítrico y sulfúrico, seguida por un enjuague con agua de diferentes grados de pureza: potable, destilada y tridestilada. Después el material fue colocado en una mufla a 300°C durante media hora.

3.2) PURIFICACION DEL AGUA.

El agua utilizada para la preparación de las muestras fue destilada sucesivamente de una solución alcalina de permanganato de potasio, luego de una solución ácida de dicromato de potasio y finalmente sin agregar algún reactivo.³⁵

3.3) REACTIVOS QUIMICOS

Se prepararon soluciones 1.0 M de formaldehído libre de estabilizadores, pues lo que interesa conocer es la generación de compuestos a partir de éste en solución acuosa.

La razón por la cual no se utilizó el formaldehído comercial, es que presenta aproximadamente un 18 % de metanol

como inhibidor de la polimerización. El metanol al ser sometido a la radiación ionizante formaría productos ajenos a los que son originados por la descomposición del formaldehído, por lo cual sería muy difícil discernir cuales compuestos se forman a partir de uno u otro.

Por ello, con el fin de simplificar el problema, se decidió partir de soluciones acuosas de formaldehído puro.

El formaldehído fue generado a partir de paraformaldehído. Para obtener la solución acuosa de formaldehído 1.0 M se llevó a cabo el siguiente procedimiento: En un matraz de fondo plano de 250 ml se colocaron 3.7 g de paraformaldehído (Sigma, Co.) y 97 ml de agua tridestilada. El matraz se puso en un baño de agua caliente durante 20 - 25 minutos, agitando vigorosamente hasta que el color blanco intenso disminuyera y se alcance una tonalidad transparente.³⁶ Después de haber realizado lo anterior se tituló potenciométricamente para verificar su concentración molar. En algunos experimentos el agua fue sustituida por D₂O.

3.4) PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA IRRADIAR

Se colocaron 50 ml de solución acuosa de formaldehído -1.0 M en jeringas adaptadas y fueron burbujeadas en argón durante 30 minutos con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en el agua. Se taparon con un émbolo y tapón de vidrio y se llevaron a la fuente de irradiación. Siempre fueron utilizadas

soluciones recién preparadas para evitar que se produjera algún tipo de reacción antes de ser sometidas a la acción de la radiación ionizante.

3.5) PROCEDIMIENTO PARA LA IRRADIACION

Fueron utilizadas radiaciones gamma de cobalto-60 (^{60}Co), usando para ello dos fuentes ubicadas en el Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.:

- 1) La unidad Gammacell 200, la cual consta de una fuente fija de ^{60}Co dentro de un contenedor de plomo y una cámara de irradiación móvil. Esta fuente fue utilizada para las dosis menores de 1 kGy.

La fuente presentó en diciembre de 1989 una intensidad de dosis de 320 Gy/hr.

- 2) La unidad Gammabeam 651 PT, que consta de nueve fuentes móviles de ^{60}Co alojadas en una alberca con agua altamente purificada que funciona como blindaje dentro de un cuarto de irradiación.

La intensidad de dosis que reciben las muestras depende de su ubicación dentro del cuarto de irradiación.

Debido al decaimiento radiactivo del cobalto-60, la intensidad de dosis disminuye con el tiempo. Por esta razón se utiliza la ley del decaimiento radiactivo para calcular la dosis de la fuente en un momento determinado. Esta fórmula se expresa como sigue:³³

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

donde:

N_0 = Número de núcleos radiactivos presentes inicialmente.

N = Número de núcleos presentes en determinado tiempo.

t = Tiempo en meses.

λ = Constante de decaimiento radiactivo (meses⁻¹).

El decaimiento radiactivo del cobalto-60 es de 0.01096 o de 1.1 % por mes.

Se utilizó esta fórmula para calcular la dosis experimentada por las muestras durante el proceso de irradiación en la dos fuentes usadas.

Para la fuente Gammabeam las dosis utilizadas tuvieron un intervalo entre 0 y 1000 kGy.

3.6) PROCESAMIENTO PARA EL ANALISIS

El proceso que se siguió para el análisis de las muestras obtenidas de la irradiación a diferentes dosis de formaldehído 1.0 M en solución acuosa se ilustra en la figura 3.1.

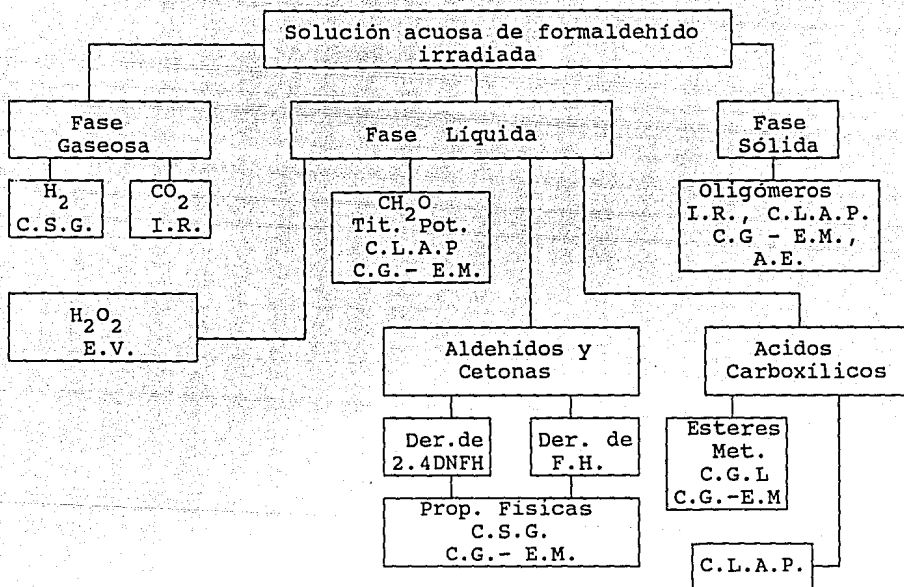


Fig. 3.1 Analisis de las muestras irradiadas de formaldehído.
 (C.S.G.= Cromatografía Solido-Gas; I.R.= Infrarrojo; Tit.Pot.= Titulación Potenciométrica; C.L.A.P. Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia; G.C.-E.M. Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas; E.V. Espectroscopia Visible; C.G.L. Cromatografía Gas-Líquido; A.E. Análisis Elemental; 2.4.DNFH Dinitrofenilhidrazina; F.H. Fenilhidrazina).

3.6.1) FASE GASEOSA

3.6.1 1) ANALISIS DE H_2^{37}

A) Instrumento

Se utilizó el cromatógrafo de gases Varian Serie 2400 con detector de conductividad térmica y una columna de acero inoxidable de cuatro metros de longitud por 3.2 cm, de diámetro interno, empacada con gel de sílice de 40/60 mallas.

B) Condiciones Cromatográficas

Temperatura del Inyector: 240°C.

Temperatura del Detector: 200°C.

Temperatura de la Columna: Durante todo el proceso de análisis se mantuvo a 40°C.

Corriente del Detector: 75 mA.

Gas Acarreador: Argón con un flujo de 30 ml/min.

La introducción de los gases se realizó con una bomba Toepler modificada adaptada al cromatógrafo. Las ampollas irradiadas conteniendo 20 ml de solución se colocaron en el extremo de la bomba de donde ingresaría a un compartimento libre de aire por acción de vacío, siendo inyectadas posteriormente al cromatógrafo.

C) Curva de Calibración

Se usaron los siguientes sistemas para elaborar la curva de calibración:

1) $NaNO_3$ 1×10^{-4} M ; Atm = vacío ; $G^0 = 0.45$

2) $NaNO_2$ 1×10^{-4} M ; Atm = vacío ; $G^0 = 0.45$

Estos sistemas fueron irradiados con dosis en el intervalo comprendido entre 20 y 100 Gy. Se trazó gráfica una concentración de H_2 en función de la altura del pico obteniéndose un valor de pendiente de $1.34 \times 10^{-5} \pm 3 \%$ mol g $dm^{-3} cm^{-1}$.

3.6.1.2) ANALISIS DE CO_2

De las muestras irradiadas a 60 kGy de formaldehído en jeringas de 50 ml, se colectó el gas, aproximadamente unos 30 ml en un tubo para gases mediante vacío.

Se trasvasó en una celda de infrarrojo especial para gases utilizando ventanas de AgBr. (ver fig. 3.2)

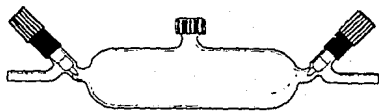
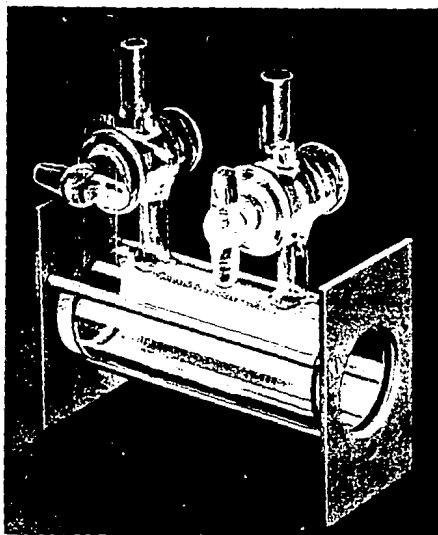


Figura 3.2 Celdas utilizadas para la inyección de gas en el espectrofotómetro de infrarrojo

3.6.2) FASE LIQUIDA

3.6.2.1) DESCOMPOSICIÓN DEL FORMALDEHIDO

Para cuantificar la descomposición del formaldehido después de ser sometido a diferentes intervalos de dosis de irradiación, fueron utilizadas las siguientes técnicas analíticas: titulación potenciométrica, cromatografía de líquidos de alta eficiencia y cromatografía de gases - espectrometría de masas.

i) Titulación Potenciométrica

Se llevó a cabo una titulación del anión de un ácido débil (Base Brønsted) con un ácido fuerte, son las llamadas titulaciones de desplazamiento en la que está involucrada una base fuerte como el ión hidroxilo.³⁹

Son titulaciones de sales hidrolizadas y dan como resultado el desplazamiento del ácido débil por el ácido fuerte.

a) Se tituló potenciométricamente el formaldehido con ácido clorhídrico.³¹

ii) Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia

Se utilizó un Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia marca Varian Serie 5000 .

a) Condiciones de la columna y fase móvil

Se usó una columna de intercambio catiónico, Aminex HPX-87X (Bio-Rad) de acero inoxidable de 300 x 7.8 mm.de diámetro. La columna se mantuvo a temperatura ambiente. La fase móvil

empleada fue una solución amortiguadora de ácido sulfúrico 1×10^{-3} M (0.45 ml de H_2SO_4 en 1000 ml de H_2O desionizada). Se utilizó un flujo de 0.6 ml/min.

b) Detector

Se usó un detector ultravioleta marca Varian UV-50, ajustado para leer en el intervalo de 210 nm.

c) Integrador y Graficador

Se utilizó un integrador Varian serie CDS L111, acoplado al cromatógrafo y con una atenuación $\times 1$.

El graficador de marca Varian mod. 9176, fue usado con una velocidad de papel de 0.25 cm/min.

d) Curva de calibración

Se inyectó la muestra directamente sin agregar reactivos al cromatógrafo de líquidos. Se inyectaron 10 μ l en una jeringa adaptada. Los intervalos de dosis fueron de 0 a 1200 kGy. Para la curva de calibración se trazó en el eje de las abscisas, la dosis y en las ordenadas la concentración de formaldehído. El valor de la concentración se obtuvo relacionando la altura del pico, el valor calculado por el integrador y comparado con valores de diluciones de formaldehído 1.0 M libre de estabilizantes las concentraciones inyectadas fueron 0.5, 0.1 y 0.01 molar.

iii) *Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas.*

Se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas, marca Hewlett- Packard modelo 5890.

a) Condiciones de la columna

Se utilizó una columna capilar (Crosslinked Methyl-Silicone Gum) H.P. de 12 m x 0.2 mm x 0.33 μ m de espesor de película. Se utilizó helio como gas acarreador, con un flujo de 2 ml/min. El programa de temperatura usado fue de 30^o - 210^oC, manteniéndose durante 10 min, isoterma a 30 grados y luego se incrementó la temperatura a razón de un grado por minuto.

d) Curva de calibración

Se inyectaron alícuotas de 2 μ l de la solución recién irradiada y sin efectuar ningún tratamiento.

No se logró elaborar una curva de calibración con este método pues la integración del pico correspondiente al formaldehído estaba mezclado con la del pico del agua y los valores no fueron reproducibles.

3.6.2.2 Determinación de Peróxido de Hidrógeno

Se realizó la determinación de peróxido de hidrógeno utilizando el método del yoduro.⁴⁰

Se preparó el siguiente reactivo: Se mezclan volúmenes iguales de a) una solución conteniendo 0.5 g de NaOH, 16.5 g de KI, 0.05 g de $N_4H_6 Mo_7O_{24} \cdot 4(H_2O)$ en 250 ml de agua destilada y b) 5 g de ftalato ácido de potasio en 250 ml de agua destilada.

Se hicieron las lecturas en un espectrofotómetro Perkin - Elmer SP 500 de soluciones que contenían diferentes volúmenes de peróxido de hidrógeno, 1 ml de formaldehído irradiado, 5 ml de la mezcla del reactivo y agua necesaria para completar un

volumen de 10 ml. Se utilizaron celdas cuyos pasos de luz eran de un centimetro, midiendo la densidad óptica contra una muestra blanco. La figura 3.3 muestra la gráfica obtenida para la curva de calibración.

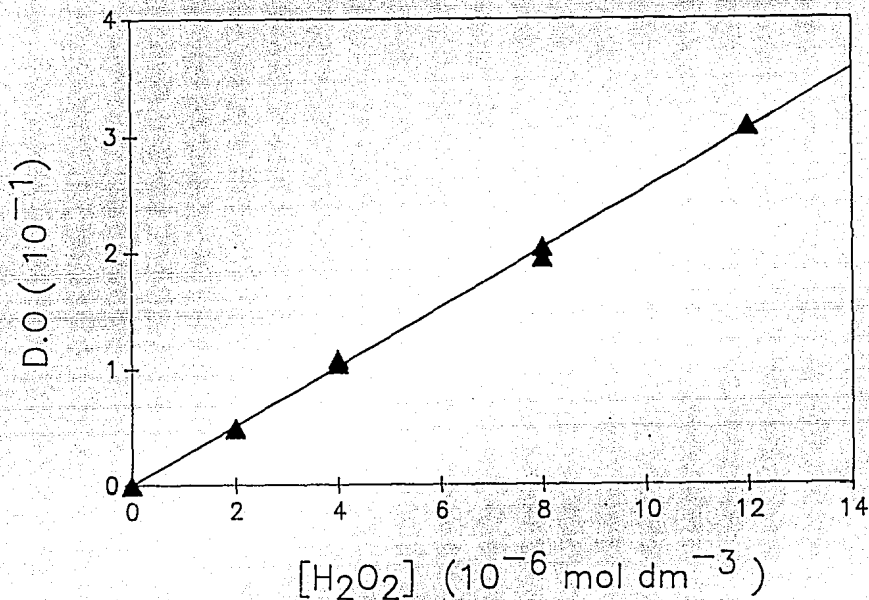


Fig 3.3 Curva de Calibración para la determinación de Peróxido de Hidrógeno en presencia de Formaldehído

3.6.2.3 Identificación Cualitativa de Aldehidos y Cetonas

Se utilizó la técnica de cromatografía de Gas- Líquido en la determinación cualitativa de aldehidos y cetonas.

i) Derivados de 2.4. Dinitrofenilhidrazinas. (2.4.DNFH)

Se prepararon los derivados de la 2.4 DNFH, siguiendo esta

técnica: Se disolvieron 1.98 g de 2.4 DNFH en ácido perclórico al 30 %.⁴¹

Para preparar los derivados estándar se tomaron cantidades equimoleculares de la solución arriba mencionada y de los compuestos carbonílicos con concentraciones 0.1 M. Los estándares utilizados fueron: Formaldehído al 35 % de pureza estabilizado con metanol; glioxal; gliceraldehído; propionaldehído, acetaldehído y formaldehído ausente de estabilizadores. Todos de la pureza más alta.

Para las muestras irradiadas el procedimiento fue el siguiente: Se tomaron 5 ml de solución recién irradiada y se agregaron 5 ml de la solución de 2.4 DNFH. Se dejó reposar durante 30 minutos y después se lavó varias veces con agua tridestilada el precipitado obtenido. Finalmente se puso a secar en una estufa a una temperatura de 50°C.⁴²

A todos los precipitados obtenidos se les tomó su punto de fusión, comparándose con los valores reportados en tablas.

ii) Derivados de Fenilhidrazina

Los compuestos derivados de la 2.4 DNFH, como glioxal y gliceraldehído, tienen puntos de fusión elevados, por lo tanto, son imposibles de ser identificados por cromatografía de gases, dadas las condiciones de análisis. Por esta razón se prepararon derivados de fenilhidrazina, los cuales presentan puntos de fusión menos elevados y por ello, son detectables por C.G. utilizando las condiciones cromatográficas disponibles.

La preparación de los derivados de la fenilhidrazina fue la siguiente: A 5 ml de agua tridestilada se le añadió 0.5 ml de fenilhidrazina, se agregó después, ácido acético, hasta disolver la fenilhidrazina completamente. Posteriormente se agregó 0.5 ml del aldehído, la cetona estándar o de la muestra irradiada. El precipitado formado, se lavó con agua tridestilada y se secó en una estufa a 50°C.⁴³

iii) Análisis de los derivados

A) Cromatografía de Gases

El análisis que se describe a continuación fue hecho tanto para las fenilhidrazonas como para la 2.4 DNFH.

a) Se disolvieron en acetato de etilo

b) Cromatógrafo de Gases

Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Varian serie 2400, equipado con un detector de ionización de flama.

c) Columna y condiciones utilizadas

La columna utilizada fue de acero inoxidable empacada con 3 % de OV - 17 sobre chromosorb W, lavado con ácido y silanizado y con un tamaño de malla de 80/100, con una longitud de 1.2 m y un diámetro de 3.2 mm. Se usó nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 30.0 ml/min. La temperatura del inyector y del detector fueron conservadas a 300°C. Se usó un programa de 150°C con incrementos de 6°C por minuto, hasta llegar a una temperatura de 300°C.

d) Integrador

Se usó un integrador Hewlett - Packard serie 3388 A con una atenuación de 3 y una velocidad de papel de 0.5 cm/min.

e) Se hicieron inyecciones tomando alícuotas de 5 μ l de los precipitados de fenilhidrazona y de 2.4 DNFH diluidos en acetato de etilo.

B) Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas.

Se utilizó el cromatógrafo de gases con detector de masas ya referido previamente. Las condiciones cromatográficas empleadas fueron las siguientes: La temperatura inicial fue de 70°C manteniéndose durante 10 minutos, se incrementó 5 grados por minuto hasta llegar a 210°C.

3.6.2.4 Identificación Cualitativa de Ácidos Carboxílicos

Para la determinación de ácidos carboxílicos se hicieron metodologías por cromatografía de líquidos de alta eficiencia, inyectando directamente la solución después de irradiar sin hacerle algún tratamiento previo. Se utilizó también la cromatografía de gas - líquido y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, mediante la preparación de ésteres metílicos correspondientes.⁴⁴

a) Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia⁴⁵

Se utilizó la columna (Bio Rad) que fue usada para la determinación de formaldehído, con iguales condiciones cromatográficas.

b) Cromatografía Gas - Líquido

Se utilizó el cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama de la serie Varian 2400.

La columna empleada fue de acero inoxidable, empacada con 10 % de reoplex 400 sobre chromosorb W, lavado con ácido y silanizado y un tamaño de malla de 80/100. La temperatura programada inicial fue de 60°C con un incremento de cuatro grados por minuto hasta 200°C. se uso nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 30 ml/min.

Se inyectaron alícuotas de 5 µl de los ésteres metílicos, estándares y derivados de soluciones irradiadas.

c) Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas.

Se usó el cromatógrafo de gases con detector de masas, utilizando las mismas condiciones cromatográficas que se emplearon para el análisis de los derivados de las hidrazinas.

3.6.3 FASE SOLIDA

El material que precipitó después de irradiar las soluciones acuosas de formaldehído por más de 800 kGy, fue analizado por distintas técnicas con el fin de determinar su estructura y composición.

3.6.3.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia

Se utilizó el cromatógrafo de líquidos para determinar el peso molecular de los compuestos que formaban el material que precipitó. Se usó la técnica de exclusión en gel.

a) Columnas

Se usaron los siguientes cuatro tipos de columnas:

(1) TSK - 1000 SW (Toyo Soda, Japón) de tubo de acero inoxidable de 300 x 7.5 mm de diámetro, empacada con gel de sílice de esferas rígidas con un tamaño de partícula de $16 \pm 3 \mu\text{m}$; (2) Del mismo tipo, pero con una longitud de 600 x 7.5 mm de diámetro; (3) TSK - 2000 SW, de las mismas dimensiones que la primera y empacada con gel de sílice de esferas rígidas con un tamaño de partícula de $10 \pm 2 \mu\text{m}$; (4) TSK - 4000 SW con las mismas dimensiones y tamaño de partícula que la anterior.

Se utilizó una fase móvil que consistió en una solución de fosfatos de pH 7, KH_2PO_4 6.1×10^{-2} M y Na_2HPO_4 3.9×10^{-2} M.

Se usó un flujo de 1 ml/min para todas las columnas empleadas.

b) Detector

Se empleó un detector UV - 50 ajustado en el intervalo de 210 nm.

c) Integrador y Graficador

Se utilizó un integrador Varian serie CDS L111, acoplado al cromatógrafo y con una atenuación x 1.

El graficador de marca Varian mod. 9176, fue usado con una velocidad de papel de 0.25 cm/min.

d) Curva de Calibración

Para la evaluación del peso molecular por cromatografía de exclusión en gel, es necesario calibrar la columna cromatográfica, analizando compuestos de pesos moleculares conocidos. Se determinan entonces los volúmenes de retención que se obtiene multiplicando el tiempo de retención por el

flujo del eluyente. También se puede calcular k que es el coeficiente de distribución. Con los datos que se obtienen se traza una gráfica de logaritmo del peso molecular vs coeficiente de distribución. Finalmente se comparan los valores de la muestra problema para determinar su peso molecular, haciendo interpolaciones.

3.6.3.2 Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas

Se disolvió el precipitado en 0.5 ml de acetona y se inyectó una alícuota de 2 μ l en un cromatógrafo de gases con detector de masas. Las condiciones de análisis fueron semejantes a las que se utilizaron para las inyecciones de los derivados de fenilhidrazinas.

3.6.3.3 Espectrofotometría de Infrarrojo ⁴⁶

Se utilizaron celdas de bromuro de potasio y se leyó en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer 1600, Serie FTIR.

3.6.3.4 Análisis Elemental

El proceso experimental para preparar las muestras a las cuales se determinó su composición total de carbono, hidrógeno y oxígeno fue el siguiente:

- a) Se prepararon 200 ml de formaldehído 1.04 M
- b) Se llenaron 4 jeringas de vidrio de 50 ml cada una y se burbujearon en argón durante media hora.

- c) Se irradiaron a dosis de 0, 4, 8 y 12 Mrad
- d) Se tomó una alícuota de 25 ml y se evaporaron hasta casi sequedad, utilizando un rotavapor Buchi R.
- e) Se trasvasó a frascos de vidrio esterilizados, pesados y marcados previamente
- f) Se liofilizaron durante 8 días en un liofilizador Labconco, después de lo cual se mandaron a un laboratorio que se dedica exclusivamente a hacer análisis elemental.
- g) Se mandó hacer análisis elemental de los dos precipitados que se forman después de 800 kGy de irradiación.

3.6.4 Modelo de Simulación por Computadora ⁴⁷

Se utilizó un programa diseñado para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales, describiendo el comportamiento temporal de reacciones químicas, multicomponentes, espacialmente homogéneas e isoterma. (Acuchem, de NIST U.S.A). En el apéndice 1 se muestran las reacciones que fueron utilizadas para los procesos de simulación por computadora.

CAPITULO 4

RESULTADOS

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de la radiólisis de formaldehído, las G^0 de descomposición y de formación para otros productos como el hidrógeno, el peróxido de hidrógeno y el ácido fórmico.

Compuesto	G^0	Técnica analítica
Hidrógeno	0.88-0.04	Cromatografía de Gases
Peróxido de Hidrógeno	0.0	Espectrofotometría Óptica
Formaldehído**	26.3-1.2	Cromatografía de Líquidos
Acido fórmico	53.6-0.4	Medición directa de pH

Tabla 4.1 Valores de G^0 para las moléculas cuantificadas

* Se atribuye toda la acidez al ácido fórmico

** El cálculo fue hecho para la G^0 de descomposición

En la tabla 4.2, se resumen los compuestos identificados, así como la técnica analítica empleada para su detección.

Compuesto	Técnicas Analíticas empleadas
Bióxido de Carbono	Espectrofotometría de Infrarrojo
Metanol	Cromatografía de Líquidos de Alta Ef.
Etilenglicol	" "
Acido Glicólico	Crom. de Gases-Espectrometría de Masas
Acido Glioxílico	" "
Acido Metil Malónico	" "
Acido Succínico	" "
Acetaldehído	" "
Glioxal	" "
Glicolaldehído	" "
Gliceraldehído	" "
Material Oligomérico	Análisis Elemental, Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, Crom. de Líquidos

Tabla 4.2 Productos obtenidos de la radiólisis de formaldehído

4.1 FASE GASEOSA

4.1.1 Hidrógeno

En la figura 4.1 se ilustra la gráfica de formación de hidrógeno después de irradiar soluciones de formaldehído libre de estabilizantes. En la gráfica también se muestra la curva teórica, calculada mediante simulación de computadora.

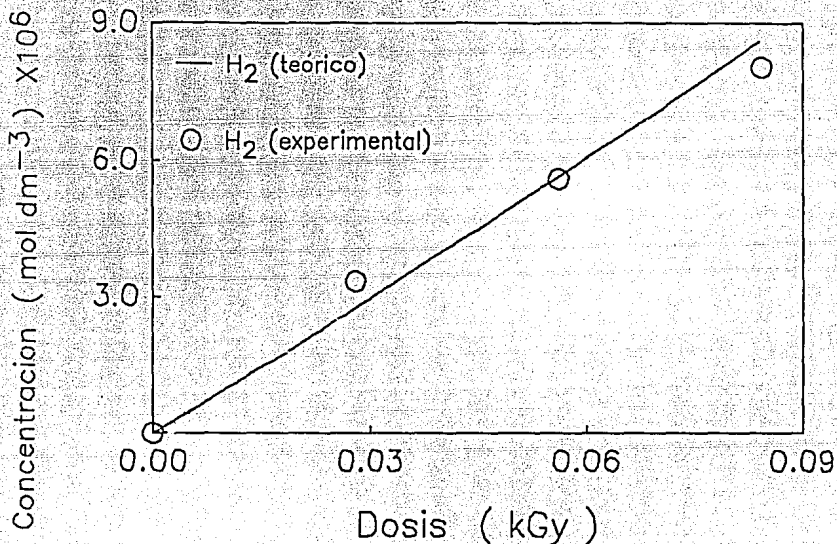


Figura 4.1 Gráfica de la formación de Hidrógeno con los valores teóricos y experimentales.

4.1.2 Bióxido de Carbono

La figura 4.2 muestra los espectros de infrarrojo

obtenidos para las celdas con gas obtenido de la irradiación de formaldehído a 60 kGy. En (a) se puede observar el espectro del gas irradiado y en (b) se puede ver sobrepuesto el de la línea base. La banda en la región de 2200 cm^{-1} se incrementa de una manera notable.

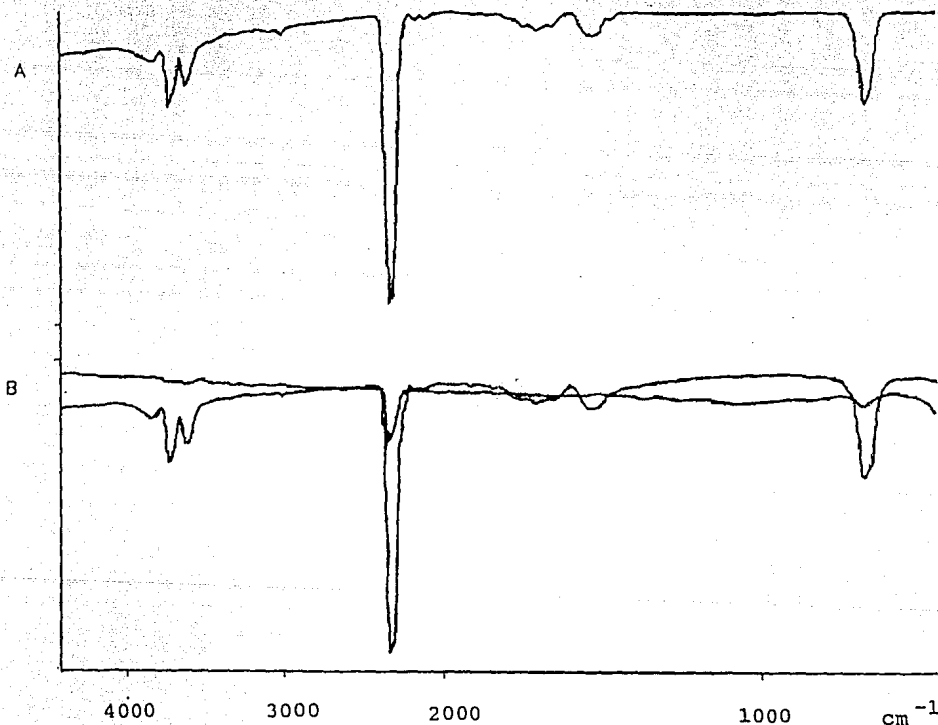


Figura 4.2 Espectros de Infrarrojo del gas obtenido a partir de la irradiación de formaldehído libre de estabilizantes. En a) se observa el espectro de la muestra problema y en b) se sobrepone la de la línea base

4.2 FASE LIQUIDA

4.2.1 Descomposición del Formaldehído

La curva obtenida de la descomposición del formaldehído después de ser sometido a diferentes intervalos de radiación se muestra en la figura 4.3. Se presentan también los valores obtenidos por simulación en computadora. En la figura 4.4 se graficaron dosis más altas con los valores obtenidos por cromatografía de líquidos de alta eficiencia.

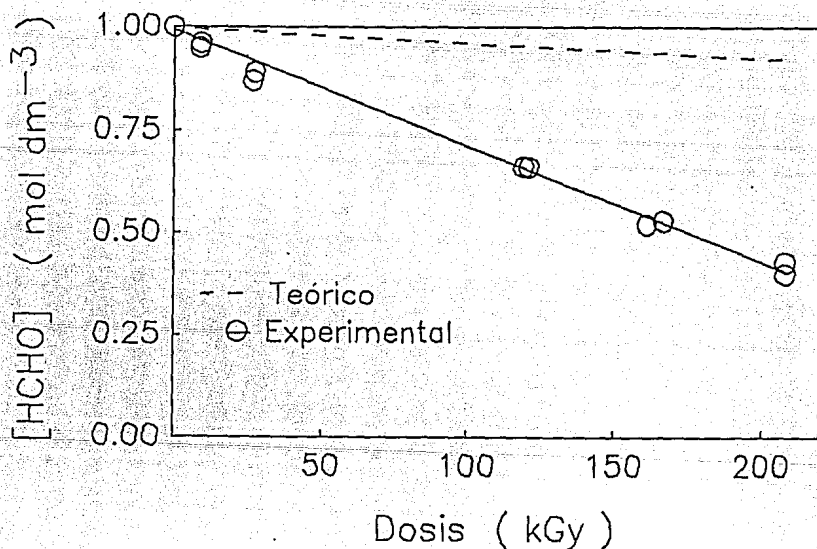


Figura 4.3 Descomposición del formaldehído al ser sometida a radiación ionizante. Los datos fueron obtenidos a partir de titulación potenciométrica

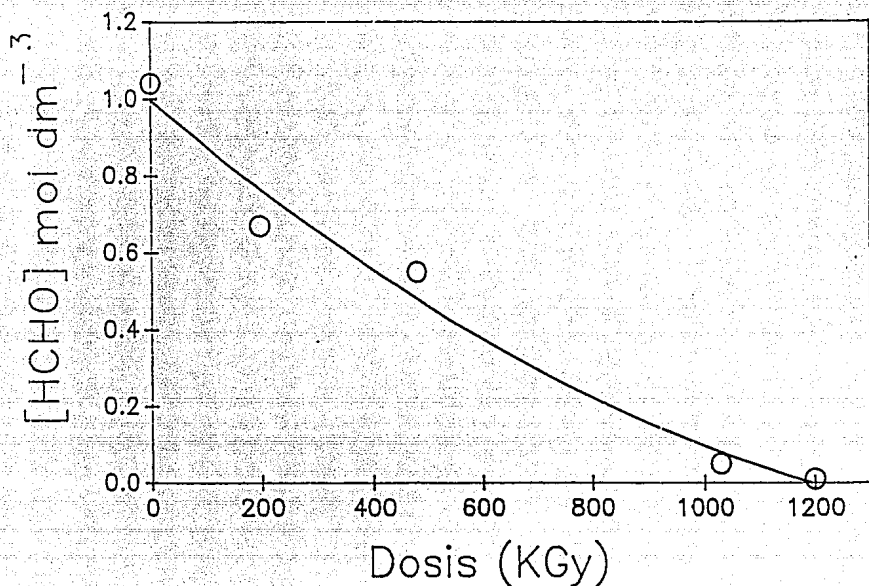


Figura 4.4 Descomposición de formaldehído al ser sometido a la radiación ionizante. Los datos fueron obtenidos por cromatografía de líquidos de alta eficiencia y la línea sólida es la regresión obtenida por computadora

4.2.2 Peróxido de Hidrógeno

No se detectó peróxido de hidrógeno en ninguna de las muestras analizadas después de ser sometidas a la acción de la radiación ionizante.

4.2.3 Aldehídos y Cetonas

Se detectaron cuatro aldehídos y no se identificó ninguna

cetona, de las técnicas analíticas usadas, la cromatografía de gases acoplada a un detector de masas, fue la que más ayudó en la determinación cualitativa. La figura 3.5 muestra un cromatograma de uno de los derivados de fenilhidrazina, así como también el patron de fragmentación que presenta el acetaldehido estándar y el que se encontró en la muestra irradiada a 590 kGy.

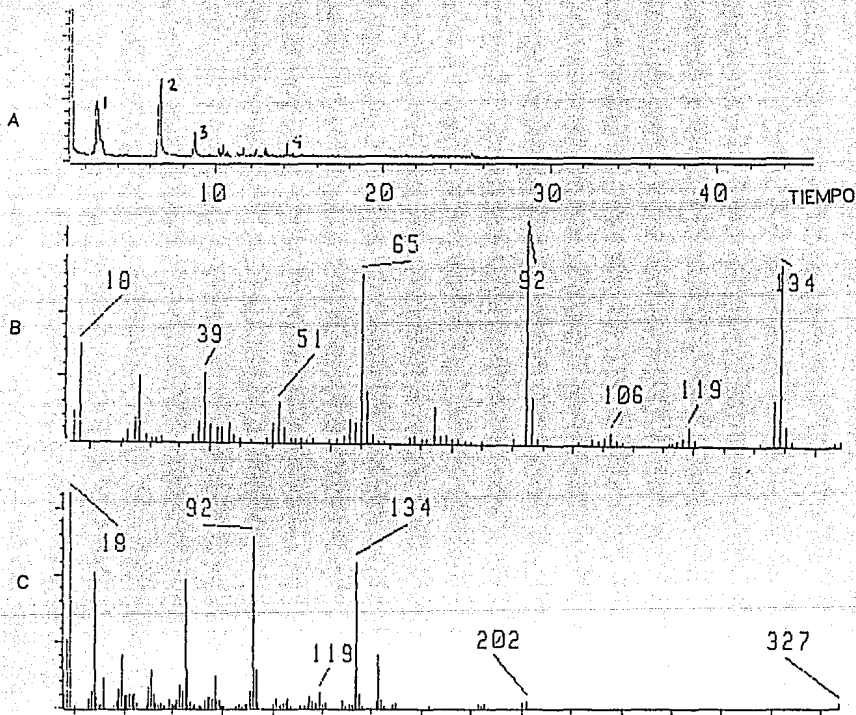


Figura 4.5 En a) se muestra el cromatograma de los derivados de fenilhidrazona de la solución acuosa de formaldehído irradiada a 59 Mrad; en b) el patron de fragmentación que presenta el acetaldehído; y en c) el patron de fragmentación que corresponde a ese tiempo de retención en la solución problema, el cual se puede identificar como acetaldehído. 1) Glicoxal, 2) Acetaldehído, 3) Formaldehído, 4) Gliceraldehído

4.2.4 Ácidos Carboxílicos

Se identificaron cinco ácidos carboxílicos, producidos por la irradiación del formaldehído (ver tabla 4.2). El ácido fórmico fue detectado por cromatografía de líquidos de alta eficiencia y por cromatografía de gases acoplada a un detector de masas, sin embargo, al utilizar esta técnica de análisis, se presentaron problemas con respecto a la cuantificación, ya que en la integración de los picos, salían muy cerca del de agua y por lo tanto, los valores obtenidos, no resultaron ser reproducibles. En la figura 4.6 se muestra un cromatograma de líquidos, en donde el pico que corresponde al formaldehído sale junto al del ácido fórmico, por lo tanto, tampoco se pueden obtener datos con respecto a la concentración de este ácido. Sin embargo se midió el pH en las muestras después de ser irradiadas y en base a la caída de este se pudo calcular la concentración de ácido fórmico (tomando en cuenta que la mayor parte de la acidez generada se le atribuye a la formación de ácido fórmico).

1. Glicolaldehído,
2. Formaldehído
3. Acido Fórmico
4. Etilenglicol
5. Metanol

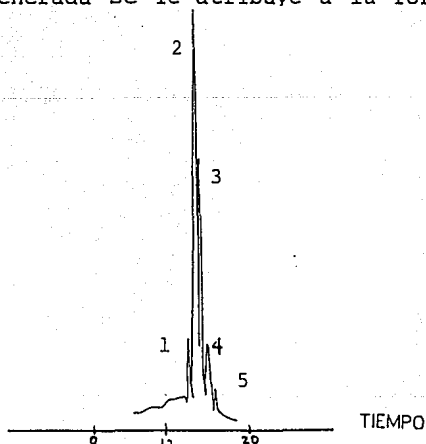


Figura 4.6 Cromatograma de Líquidos de una muestra irradiada de formaldehído a 30 Mrad.

En la figura 4.7 se muestra la gráfica de la caída del pH con respecto a la dosis. En ella, se realizó un proceso de simulación por computadora y los valores obtenidos son los que representan en la línea sólida de la gráfica.

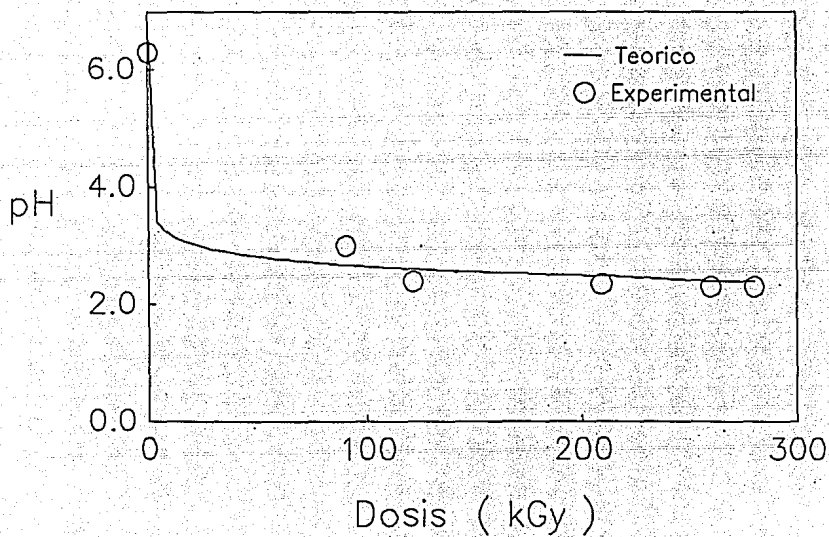


Figura 4.7 Gráfica de la variación del pH con respecto a la dosis

Los otros cuatro ácidos carboxílicos fueron identificados mediante cromatografía de gases acoplada a detector de masas. La figura 4.8 muestra en a) el cromatograma de los ésteres metílicos de una muestra de formaldehído irradiado a 59 Mrad; en b) se muestra el patrón de fragmentación del éster metílico del ácido succínico y en c) el identificado en el cromatograma.

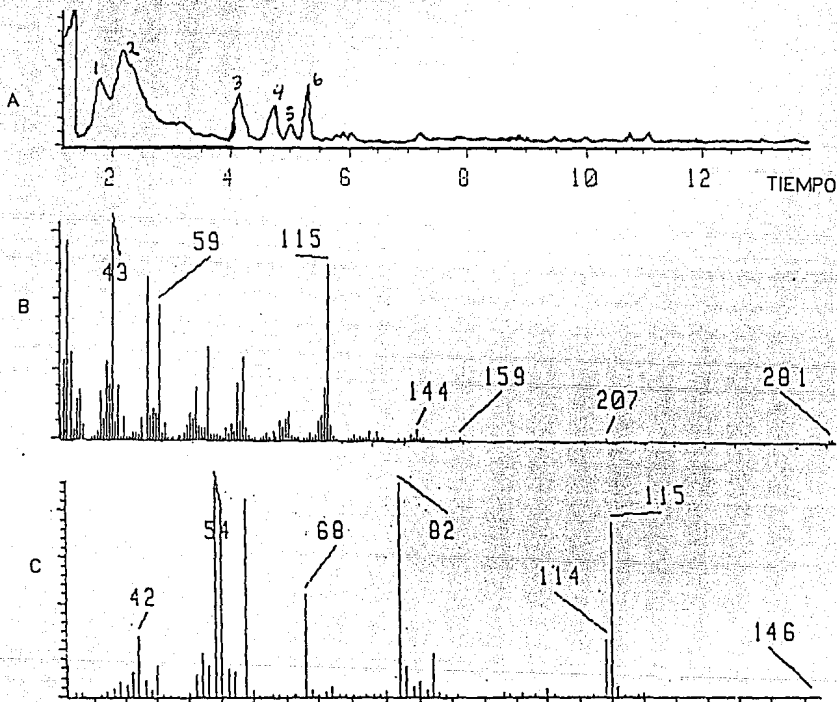


Figura 4.8 En a) se muestra el cromatograma de los derivados de ésteres metílicos de la solución acuosa de formaldehído irradiada a 59 Mrad; en b) el patrón de fragmentación que presenta el ácido succínico; y en c) el patrón de fragmentación que corresponde a ese tiempo de retención en la solución problema, el cual se puede identificar como el ácido succínico. 1) Ac. Glutárico, 2) Metilmalónico + Malónico, 3) Succínico, 4, 5, 6) No identificados

4.3 FASE SOLIDA

4.3.1 Material Oligomérico

El material que precipitó después de dosis de 800 kGy, fue analizado por diversas técnicas como ya se expuso en la sección de procedimientos experimentales.

4.3.1.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia

En la figura 4.9 se muestra un cromatograma de líquidos en el cual aparecen los picos que corresponden a una inyección del precipitado disuelto en acetona. Estos picos son de pesos moleculares de 600 y 1200 Dalton.

- 1. Polímero Pm.-1200
- 2. Polímero Pm.- 600
- 3. Acetona

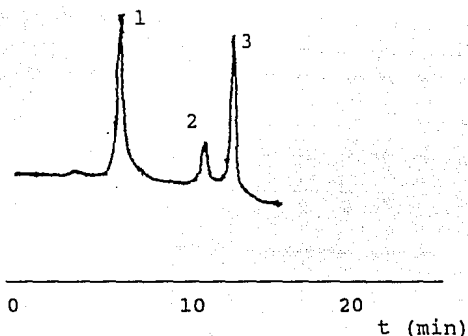


Figura 4.9 Cromatograma de líquidos del precipitado obtenida a 800 kGy de irradiación del formaldehído, se observan los picos que corresponden a 600 y 1200 Dalton.

4.3.1.2 Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas

No se obtuvieron resultados de esta técnica analítica, pues no se pudo diluir lo suficiente el precipitado para que pudiera ser analizado sin ensuciar la columna, por lo tanto las

inyecciones realizadas detenian automáticamente el análisis, como seguro del equipo.

4.3.1.3 Espectrofotometria de Infrarrojo

En la figura 4.10 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el precipitado. Se presenta una fuerte banda en 3400 cm^{-1} que es característica para la vibración del grupo -OH , se presentan otras bandas en 1720 y 1100 cm^{-1} que se asignan a la vibración de los grupos carbonilo y éter, respectivamente.

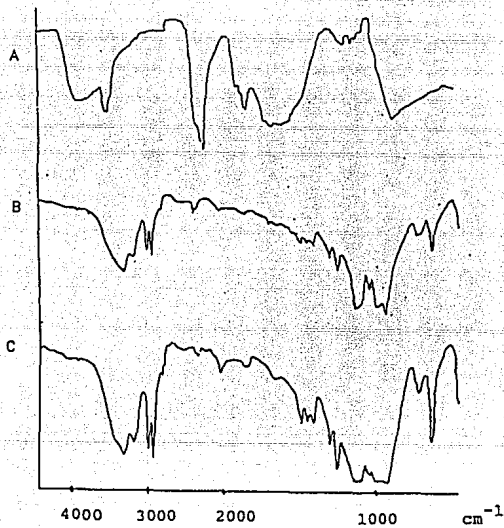


Figura 4.10 Espectros de infrarrojo del precipitado obtenidos de A) La solución acuosa de formaldehído irradiada a 800 kGy . Se observa una fuerte banda en 3400 cm^{-1} que se asigna a la vibración del grupo -OH . También se observan las bandas asignadas a los grupos carbonilo y éter en 1720 y 1100 , respectivamente; B) La solución de formaldehído sin irradiar; y C) El Formaldehído comercial estabilizada con metanol

4.3.1.4 Análisis Elemental

El Análisis Elemental que se realizó con las muestras irradiadas a pequeñas dosis, (40, 80, 120 kGy) no presentó diferencias significativas en cuanto a su composición, comparándolo con el testigo. Sin embargo, los precipitados obtenidos después de 800 kGy dieron la composición siguiente: Polímero 1 (Características: Color blanco insoluble en agua y de densidad menor que el agua).

Elemento		No. de átomos
% Carbono	57.35	2
% Oxígeno	36.14	1
% Hidrógeno	6.51	3

Polímero 2 (Características: Color amarillo, soluble en acetona, insoluble en agua y con densidad mayor que el agua).

Elemento		No. de átomos
% Carbono	57.37	2
% Oxígeno	36.08	1
% Hidrógeno	6.55	3

Testigo (Formaldehído sin irradiar)

Elemento		No. de átomos
% Carbono	36.37	1
% Oxígeno	56.73	2
% Hidrógeno	6.90	1

Aunque la composición que presentan los dos oligómeros es la misma, no pueden ser considerados como el mismo compuesto,

pues sus propiedades físicas son diferentes. Sin embargo, se debería hacer un examen más cuidadoso con el fin de determinar claramente su estructura.

CAPITULO 5

DISCUSION

El hidrógeno es uno de los gases que se produce en mayor cantidad despues de irradiar muestras de formaldehido en solución acuosa. Tambien se detectó bióxido de carbono, pero en cantidades menores.

El formaldehido presenta una G^0 de descomposición muy alta, lo cual explica la amplia gama de compuestos que se generan despues de la irradiación, principalmente a través de reacciones de polimerización.

En las gráficas que muestran la descomposición del formaldehido se observa una curva más pronunciada a dosis altas que a dosis bajas, la razón por la que esto ocurre, es que se comienza a formar material oligomérico, que no fue considerado en la simulación. Posteriormente fueron incluidas las reacciones que se ilustran al final de este capitulo, realizandose nuevamente la simulación y obteniendose valores más cercanos a los experimentales.

A dosis muy altas aún se pueden detectar cantidades pequeñas de formaldehido, lo cual muestra que se puede estar generando nuevamente durante la irradiación o que al presentarse más especies dentro de la solución, existan reacciones de competencia y por lo tanto sea cada vez más difícil que participe activamente.

No se logró detectar peróxido de hidrógeno en las muestras irradiadas y la razón puede ser que se mantiene interactuando

con otros radicales para generar nuevas moléculas. Por procesos de simulación se piensa que en realidad si se está formando y para comprobar esto, se podrían realizar algunas reacciones de competencia, protegiendo al peróxido de hidrógeno, para evitar que reaccione, para posteriormente cuantificar su producción. Sin embargo, esto iría más allá de los límites de la presente investigación.

Aunque no se realizó ninguna técnica especial para la detección de alcoholes, se pudieron identificar dos por cromatografía de líquidos de alta eficiencia: Metanol y Etilenglicol, sin embargo, no se pudo cuantificar su producción, pues se encontraron solo a nivel de trazas.

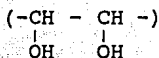
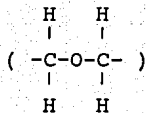
El ácido fórmico es el principal ácido carboxílico que se produce, por esta razón, se le atribuye el incremento en la acidez en las muestras después ser irradiadas y por ello, se intentó cuantificar su producción indirectamente. Este ácido es de origen primario de la radiólisis del formaldehído, pero se está formando continuamente durante el proceso incluso a dosis altas. Los demás ácidos identificados, probablemente son de origen secundario. Esto se observa claramente por que comienzan a aparecer en muestras cuyas dosis son mayores de 500 kGy y desaparecen en las que tienen dosis mayores de 800 kGy. Probablemente son utilizados como materia prima para generar el material oligomérico que aparece en esas dosis.

Se detectaron cuatro aldehídos y ninguna cetona, sin embargo, esto no quiere decir que no se produzcan, sino que no

pudieron ser identificadas y quizá un estudio más fino pudiese contribuir a verificar si se presentan después de la radiólisis. Los aldehidos identificados se presentan en concentraciones pequeñas y no se cuantificaron.

Por lo que respecta al material oligomérico, se forma a dosis muy altas, y no son producto directo de la radiólisis del formaldehído, sino compuestos de segundo o tercer orden quizá, para los cuales contribuyeron moléculas formadas directamente de la radiólisis del formaldehído. Este material oligomérico es una mezcla de varios oligómeros, uno con un peso molecular alrededor de 600 Dalton, el otro no menor de 1200, otros por ser insolubles no se determinó su peso molecular.

Las fórmulas moleculares no se pudieron identificar, sin embargo, se piensa que son monómeros repetidos de las siguientes secuencias:

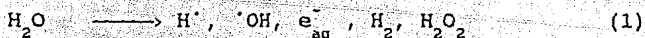


Estos monómeros fueron deducidos a partir de la información obtenida de las diferentes pruebas analíticas que les fueron aplicadas.

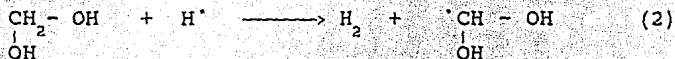
Los posibles mecanismos de reacción de algunos de los compuestos obtenidos se presentan a continuación:

En las soluciones diluidas, el efecto de la radiación es principalmente en la molécula del disolvente y la reacción con los solutos es un ataque secundario de los productos de la

descomposición del agua:



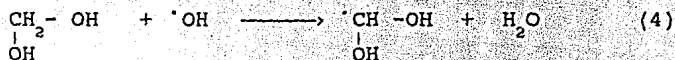
El formaldehído puede sufrir una reacción de abstracción con radicales H^\cdot dando lugar a la formación de hidrógeno molecular y la siguiente especie,



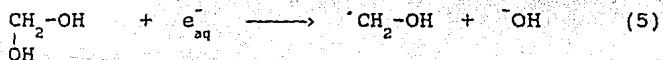
O dar lugar a agua por la siguiente reacción:



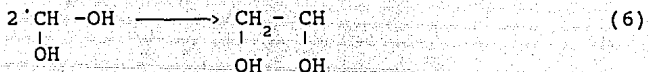
A semejanza de las primeras dos reacciones el radical $\cdot\text{OH}$ actúa abstrayendo hidrógenos metilénicos para dar lugar a la formación de agua y el siguiente radical.



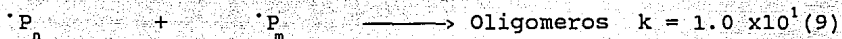
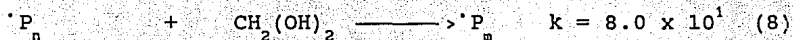
El electrón hidratado puede atacar al grupo OH originando grupos hidroxilo.



Los radicales que se forman pueden reaccionar entre sí, para dar lugar a toda la gama de compuestos que se detectaron en la radiólisis. Un ejemplo de esta reacción es la siguiente: En ella participan dos radicales formados en (4):



Algunos de los posibles mecanismos de reacción para explicar la formación del material oligomérico se presentan a continuación.



En donde P_n y P_m son los oligomeros detectados, m y n varían de 2 a 10. Se considera como P_2 a la suma de los oligomeros que se encontraron. Las constantes que se anotan fueron las que se consideraron en la simulación por computadora.

CONCLUSIONES

La radiólisis del formaldehído en solución acuosa libre de estabilizantes da como resultado la generación de varias especies orgánicas e inorgánicas, las cuales son consideradas relevantes dentro del contexto de la hipótesis de la Evolución Química.

Los compuestos que se identificaron, ácidos carboxílicos, alcoholes y aldehídos son solo una muestra de la versatilidad que puede producir esta molécula tan sencilla al ser sometida a la acción de la radiación ionizante.

El gliceraldehído es considerado uno de los compuestos que participaron durante los procesos de evolución química para dar lugar a la formación de azúcares, utilizando soluciones con pH básico.^{48,49}

Otro de los aldehídos que se formaron, el glicolaldehído, es utilizado por algunos autores para explicar la presencia de compuestos semejantes a la ribosa, que pudieron participar en la fabricación de moléculas parecidas al RNA.⁵⁰

El formaldehído es considerado como una molécula que tuvo una gran participación en los procesos de Evolución Química, al combinarse con el ácido cianhídrico, se forman las llamadas cianhidrinas, que son precursores de varias especies químicas, entre ellas, los α aminoácidos. Varios autores le atribuyen al formaldehído la formación de azúcares en condiciones prebióticas. Ponnampereuma pudo sintetizar monosácaridos a

partir de formaldehído utilizando un medio básico y como fuente de energía la radiación ionizante. Irie publicó en 1989 la producción de monosácaridos utilizando una fuente radiactiva de cobalto-60, partiendo de una solución acuosa de formaldehído.

El material oligomérico, que se formó después de dosis elevadas de irradiación, no es producto directo de la descomposición del formaldehído, sin embargo, su presencia indica la alta reactividad de este compuesto y que su participación en la Tierra Primitiva, o en cometas es muy alta para la generación de especies de mayor tamaño.

Por otra parte, la radiación ionizante como fuente de energía participó activamente en la formación de compuestos orgánicos complejos, a partir de moléculas simples como la del formaldehído en las condiciones de la Tierra Primitiva y el presente trabajo contribuye a enfatizar su importancia en los estudios de Evolución Química.

La presente investigación forma parte de un proyecto de radiólisis de formaldehído en condiciones cometarias. Este estudio contribuye con un modelo simplificado con temperatura de 298 K y será usado como referencia cuando se elabore la radiólisis a temperatura de 11 K.

Finalmente, la utilización de un programa de computación que realiza simulaciones de las reacciones químicas, ayuda enormemente en la fase de predicción de que compuestos se van a generar y en qué proporción.

- 1- Oró, J. 1986, *Chemical Evolution and the Origin of Life in: Molecular Biology and Biochemistry*, Salvat, Barcelona, pp. 554-572.
- 2- Darwin, Ch. 1973, *El Origen de las especies*, Limusa, México
- 3- Royal Society, 1961 *Charles Darwin, Life and Letters Vol 3: 18 Notes and Memoirs of the Royal Society*, 14, 1 London.
- 4- Oparin, A.I., 1938 *The Origin of Life*, Dover, New York.
- 5- Haldane, J.B.S., 1929 *The Origin of Life in The Rationalist Annual*, 148: 3-11.
- 6- Oparin A.I., 1980 *Evolution of Self Assembly of Protobionts in Biosystems 12: 130-145*, Elsevier/ North - Holland Scientific Publications Ltd., USA.
- 7- Rodríguez, L.F. 1983 *El Origen del Universo en: Homenaje a Oparin UAM Izt.*, México, pp 15-28.
- 8- Serrano, A. 1983 *Evolución Estelar y Nucleosíntesis en: Homenaje a Oparin, UAM Izt.*, México pp 29-38
- 9- Viola V.E. 1986 *Nucleosynthesis of the Chemical Elements* *Treb. Soc.Cat.Biol. Vol 39: 49-71.*
- 10- Fierro, J. 1983 *Formación del Sistema Solar y Planetología Comparada en: Homenaje a Oparin, UAM Izt.*, México pp. 39-62.
- 11- Orgel, L.E. 1975 *Los Orígenes de la Vida: Moléculas y Selección Natural*, Alianza, Madrid, 241p.
- 12- Agarwal, V.K., W.Scutte, J.M. Greenberg, J.P. Ferris, R. Briggs, S. Connor, C.P.E.M. Van de Bult and F. Baas,

- 1985, *Photochemical Reactions in Interstellar Dust, Origins of Life*, 16: 21-40.
- 13- Benest, D., C. Froeschle y H. Rickman, 1990 *La Dinámica de los Cometas*, *Mundo Científico*, 97: 1164-1177.
- 14- Greenberg, J.M., 1989 *Synthesis of Organic Compounds in Interstellar Dust and their Transport to Earth Via Comets*, *Adv. Space Res.* 9: 15-23.
- 15- Huebner, W. F., 1987 *First Polymer in Space Identified in Comet Halley*, *Science* 237: 628-630.
- 16- Ryan, M.P. Jr. and I.G. Draganic, 1986 *An Estimate of the Contribution of High Energy Cosmic - Ray Protons to the Absorbed Dose Inventory of a Cometary Nucleus*, *Astrophysics and Space Science* 125: 49-67.
- 17- Draganic, I.G. and Z.D. Draganic, 1988, *Radiation Chemical Approaches to Comets and Interstellar Dust*, *J. de Chimie Physique*, 85: 55-61.
- 18- Bossard, A.R., F. Raulin, D. Mourey and G. Toupance, 1982, *Organic Synthesis from Reducing Models of the Atmosphere of the Primitive Earth with U.V. Light and Electric Discharges*, *J. Mol. Evol.* 18: 173-178.
- 19- Balsiguer, H., H. Fetchig and J. Geiss, 1988, *A Close Look at Halley's Comet*, *Scientific American*, 259, vol 3: 62-70.
- 20- Peimbert, M. y A. Sarmiento, 1985, *Evolución del Carbono en el Medio Interestelar*, *Inf. Cient. y Tecnol.* 7: 36-40.

- 21- Miller, S. and L. Orgel, 1974, *The Origins of Life on the Earth*, Prentice-Hall, U.S.A. 340p.
- 22- Breger, I.A., P. Zubovic and J.C. Chandler, 1972, *Occurrence and Significance of Formaldehyde in the Allende Carbonaceous Chondrite*, *Nature*, 236: 155-158.
- 23- Schwartz, A.W., 1983, *Chemical Evolution: The First Stages*, *Die Naturwissenschaften*, 70: 373- 375.
- 24- Oparin, A.I., 1972, *The Appearance of Life in the Universe* in: Ponnampereuma, C. *Exobiology North Holland*, p. 1-15.
- 25- Miller, S.L. and H.C. Urey, 1959, *Organic Compounds Synthesis on the Primitive Earth*, *Science*, 130: 245-251.
- 26- Draganic, Z.D., V. Niketic, S. Jovanovic and I.G. Draganic, 1980, *The Radiolysis of Aqueous Ammonium Cyanide: Compounds of Interest to Chemical Evolution Studies*, *J.Mol. Evol.*, 15: 239-260.
- 27- Niketic, V., I.G. Draganic and Z.D. Draganic, 1983, *Radiolysis of Aqueous Solutions of Hydrogen Cyanide (pH-6): Compounds of Interest in Chemical Evolution Studies*, *J.Mol. Evol.*, 19: 184- 191.
- 28- Draganic, I.G. and Z.D. Draganic, 1978, *Radioactivity and Radiation Chemistry on the Early Earth*, *Conferencia Plenaria II Simposio Sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones*, C. Archundia, C.E.N., U.N.A.M., México, pp. 50-72.

- 29- Schwartz, A.W. and M. Goverde, 1982, *Acceleration of HCN Oligomerization by Formaldehyde and Related Compounds: Implications for Prebiotic Synthesis*, J. Mol. Evol. 18: 351-353.
- 30- Pinto, J. P., G.R. Gladstone and Y.L. Yung, 1980, *Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere*, Science 210: 184-186.
- 31- Walker, J.F., 1964, *Formaldehyde*, Reinhold Pub. Co. New York, 576 p.
- 32- Irie, S. 1989, *Selective Formose Reactions Initiated by γ -Irradiation*, Carbohydrate Research, 190: 23-28.
- 33- Spinks, J.W.T. and R.I. Woods, 1976, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 320p.
- 34- Jonah, Ch.D., D.M. Bartels and A.C. Chernovitz, 1989, *Primary Processes in the Radiation Chemistry of Water*, Radiat.Phys. Chem. 34: 145-156.
- 35- Navarro-Gonzalez, R., 1980, *Identificación de Acidos Policarboxilicos de Interés en Evolución Química Formados en Muestras Irradiadas de Nitrilos y Cianuros Sencillos*, Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias, U.N.A.M. México.
- 36- Spence, R. and W. Wild, 1935 *The Preparation of Liquid Monomeric Formaldehyde*, J. Chem. Soc. 338-340.
- 37- Negrón-Mendoza, A., S. Castillo-Rojas y L. Torres, 1984, *Microdeterminación de Gases Disueltos en Soluciones*

- Acuosas por Cromatografía de Gases*, Rev. Soc. Quím. Méx., 28: 21-24.
- 38- Negrón-Mendoza, A., S.Castillo-Rojas y E. Castro-Galván, 1990, *Optimization of the use of a Toeppler Pump for the Determination of Hydrogen by Gas Chromatography*, First Buenos Aires Workshop on Analytical Chemistry. Buenos Aires, Argentina
- 39- Vogel, A.I., 1978, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, Longman, London pp. 236-257.
- 40- Castillo-Rojas, S. 1983, *Radiolisis de Acido Málico en Solución Acuosa*, Tesis de Maestría, Fac. de Química, U.N.A.M., México, 83p.
- 41- Ausloos, D. and J.F. Paulson, 1958, *Radiolysis of Simple Ketones*, J.Chem.Phys., 80: 5117- 5121.
- 42- Navarro-González, R. y A. Negrón-Mendoza, 1982, *Determinación de Aldehidos y Cetonas por Cromatografía de Gases*, Informe Técnico, Q- 12-82, C.E.N., U.N.A.M.
- 43- Shriner, R.L., R.C. Fuson and D.Y. Curtin, 1966, *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, Limusa- Wiley, México, 479p.
- 44- Negrón - Mendoza A. y R. Navarro - González, 1982, *Determinación de Acidos Carboxilicos por Cromatografía de Gases*, Informe Técnico, Q-12-82, C.E.N., U.N.A.M.

- 45- Mentasti, E., M. Savigliano, M. Marangella, M. Petrarulo and F. Linari, 1987 *High- Performance Liquid Chromatographic Determination of Glyoxylic Acid and Other Carbonil Compounds in Urine*, *J. of Chrom.*, 417: 253-260.
- 46- Stine, K.E., 1982 *Modern Practices in Infrared Spectroscopy* Laboratory Beckman Instruments, Inc. U.S.A.
- 47- Castillo-Rojas, S., J.C. Landeros, A. Negrón-Mendoza y R. Navarro-González, 1990, *Radiation Induced- Reactions in Aqueous Formaldehyde Relevant to Cometary Chemistry*, *Avd. Space Res*, en prensa.
- 48- Ponnampertuma, C. and N.W. Grabiell, 1967 *Model Origin of Monosaccharides*, *Nature*, 216: 453-455.
- 49- Reid, C. and L.E. Orgel, 1967 *Synthesis of Sugars in Potentially Prebiotic Conditions*, *Nature*, 216: 455.
- 50- Joyce, G.F., 1989 *RNA Evolution and the Origins of Life*, *Nature*, 338, 6212: 217-224.

APENDICE 1

Reacciones utilizadas en las simulaciones de soluciones acuosas de formaldehído irradiadas:

