



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

Radiólisis de fenoles *p*-sustituidos en disolución acuosa

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA:
QUÍMICO EDUARDO GALICIA JIMÉNEZ**

**TUTORA:
DRA. MARÍA GUADALUPE ALBARRÁN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM**

México, D. F., FEBRERO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por formarme una vez más, ahora en el área de Química de Radiaciones.

Al CONACyT por la Beca Nacional para Estudios de Posgrado No. 258043 que, en ejercicio de sus funciones, me otorgó para realizar mis estudios de maestría.

A la Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez, mi tutora, quien dirigió con paciencia y esmero el trabajo experimental y escrito. Asimismo, agradezco a la Química Edith Mendoza Villavicencio por su asistencia invaluable en el Laboratorio de Química de Radicales y al Físico Francisco García por su valiosa actividad con la fuente de cobalto 60.

A los integrantes del jurado de esta tesis: Dra. Luz Elena Vera Ávila, Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez, Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy y Dra. María Isabel Gamboa de Buen, quienes enriquecieron notablemente este trabajo con sus correcciones y comentarios.

A mis padres, Rogelio y Pilar, y a mis hermanos, Cuauhtémoc, Minerva, Arturo, Naury y Omar, por ser mi fortaleza. De igual manera, agradezco a Lucero González Sebastián, por su amistad entrañable.

A mis amigos y personas que hicieron de esta etapa un momento de mucha reflexión y aprendizaje.

A mis padres, hermana y hermanos, a quienes quiero tanto.

La tesis y su difusión

Los experimentos de esta tesis se realizaron en el Laboratorio de Química de Radicales, perteneciente al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. La tutoría de la tesis estuvo a cargo de la Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez.

Los resultados de la tesis se sometieron a la crítica de colegas universitarios por medio de la presentación de trabajos impresos y orales en diferentes congresos:

- Galicia-Jiménez, E., Albarrán, G. y Ramos, R., *Oxidación radiolítica de iodobenceno, benzonitrilo y 4-clorofenol en solución acuosa*. En el XXV Congreso Nacional de Química Analítica, junio de 2012, Distrito Federal, México.
- Galicia-Jiménez, E., Albarrán, G. y Mendoza, E. *Oxidación radiolítica de p-halofenoles en solución acuosa*. En el 30 Congreso Latinoamericano de Química, octubre de 2012, Cancún, México.
- Guadalupe Albarrán, Eduardo Galicia-Jiménez, Robert H. Schuler. *Addition of OH radical to the ipso position in para-substituted phenols*. En el 28th Miller Conference on Radiation Chemistry, marzo de 2013, Mar Muerto, Israel.
- Galicia Jiménez, Eduardo. *La radiólisis del agua, una alternativa para purificar aguas residuales*. En el 3° Congreso de Estudios de Posgrado, abril de 2013, Distrito Federal, México.
- Galicia-Jiménez Eduardo, Albarrán Guadalupe y Mendoza Edith. *Determinación de los productos radiolíticos de fenoles 4-sustituidos mediante cromatografía de líquidos*. En el XXVI Congreso Nacional de Química Analítica, junio de 2013. Guadalajara, México.

Índice

Abreviaturas.....	xiii
Índice de tablas.....	xv
Índice de figuras.....	xvii
Resumen.....	1
I. Introducción.....	3
I.1. Propiedades físicas y químicas de los fenoles <i>p</i>-sustituidos.....	3
I.1.1. <i>p</i>-Fluorofenol.....	3
I.1.2. <i>p</i>-Clorofenol.....	4
I.1.3. <i>p</i>-Bromofenol.....	4
I.1.4. <i>p</i>-Yodofenol.....	5
I.1.5. <i>p</i>-Nitrofenol.....	5
I.1.6. Ácido <i>p</i>-hidroxibenzoico.....	6
I.1.7. <i>p</i>-Hidroxibenzaldehído.....	7
I.1.8. <i>p</i>-Hidroxibenzonitrilo.....	7
I.2. Radiación.....	7
I.2.1. Radiación ionizante.....	7
I.2.2. Fuentes de radiación ionizante.....	8
I.2.3. Actividad.....	9
I.2.4. Interacción de la radiación ionizante con la materia.....	9
I.2.4.1. Efecto fotoeléctrico.....	10
I.2.4.2. Efecto Compton.....	10
I.2.4.3. Producción de pares.....	10
I.3. Dosimetría.....	12
I.3.1. Unidades.....	12
I.3.2. Dosímetros.....	12
I.3.3.1. Dosímetros químicos.....	12
I.3.3.2. Dosímetro de Fricke.....	13
I.4. Química de Radiaciones.....	13
I.4.1. Radiólisis del agua.....	14
I.4.1.1. Reactividad del e_{ac}^- en disoluciones acuosas diluidas.....	16
I.4.1.2. Reactividad del H^\bullet en disoluciones acuosas diluidas.....	17
I.4.1.3. Reactividad del $^\bullet OH$ en disoluciones acuosas diluidas.....	17

I.5.	Radiólisis de compuestos aromáticos en disolución acuosa.....	18
I.5.1.	Benceno.....	18
I.5.2.	Benceno sustituido.....	20
I.5.2.1.	Fenol.....	20
I.5.2.2.	Halobencenos.....	21
I.5.2.3.	Nitrobenceno.....	22
I.5.2.4.	Ácido benzoico.....	23
I.5.2.5.	Benzaldehído.....	24
I.5.2.6.	Benzonitrilo.....	25
I.5.3.	Fenol <i>p</i> -sustituido.....	26
I.5.3.1.	<i>p</i> -Halofenoles.....	26
I.5.3.2.	<i>p</i> -Nitrofenol.....	28
I.5.3.3.	Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico.....	28
I.5.3.4.	<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído.....	28
I.5.3.5.	<i>p</i> -Hidroxibenzonitrilo.....	28
I.6.	Separación de los productos radiolíticos primarios de los fenoles <i>p</i> -sustituidos.....	29
I.6.1.	<i>p</i> -Halofenoles.....	29
I.6.2.	<i>p</i> -Nitrofenol.....	31
I.6.3.	Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico.....	31
I.6.4.	<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído.....	32
I.6.5.	<i>p</i> -Hidroxibenzonitrilo.....	32
I.7.	Síntesis de catecoles.....	32
I.7.1.	Reacción de Dakin.....	32
II.	Objetivos	33
III.	Sustancias y equipos	35
III.1.	Sustancias.....	35
III.2.	Equipos.....	35
III.2.1.	Fuente de rayos γ	35
III.2.2.	Cromatógrafo de líquidos.....	37
III.2.3.	Espectrofotómetro.....	37
IV.	Desarrollo experimental	39
IV.1.	Síntesis de compuestos patrones.....	39
IV.1.1.	4-Fluorocatecol.....	39
IV.1.2.	4-Bromocatecol.....	40
IV.2.	Métodos para separar los productos radiolíticos primarios.....	40
IV.3.	Las curvas de calibración.....	41
IV.4.	Dosimetría.....	41
IV.5.	Irradiación de disoluciones de los fenoles <i>p</i> -sustituidos.....	42
V.	Resultados y discusión	45
V.1.	Síntesis de compuestos patrones.....	45
V.1.1.	Síntesis del 4-fluorocatecol.....	45
V.1.2.	Síntesis del 4-bromocatecol.....	46
V.2.	Dosimetría.....	48

V.3.	Radiólisis de los fenoles <i>p</i> -sustituidos.....	49
V.3.1.	<i>p</i> -Fluorofenol.....	50
V.3.1.1.	Radiólisis en medio oxidante.....	52
V.3.1.1.1.	Valores G del pFF en medio oxidante.....	54
V.3.1.2.	Radiólisis en medio reductor.....	56
V.3.1.2.1.	Valores G del pFF en medio reductor.....	56
V.3.1.3.	Radiólisis del pFF en medio oxidante y reductor.....	57
V.3.2.	<i>p</i> -Clorofenol.....	59
V.3.2.1.	Radiólisis en medio oxidante.....	60
V.3.2.1.1.	Valores G del pCF en medio oxidante.....	62
V.3.2.2.	Radiólisis en medio reductor.....	63
V.3.2.2.1.	Valores G del pCF en medio reductor.....	64
V.3.2.3.	Radiólisis del pCF en medio oxidante y reductor.....	65
V.3.3.	<i>p</i> -Bromofenol.....	66
V.3.3.1.	Radiólisis en medio oxidante.....	67
V.3.3.1.1.	Valores G del pBF en medio oxidante.....	68
V.3.3.2.	Radiólisis en medio reductor.....	69
V.3.3.2.1.	Valores G del pBF en medio reductor.....	70
V.3.3.3.	Radiólisis del pBF en medio oxidante y reductor.....	71
V.3.4.	<i>p</i> -Yodofenol.....	72
V.3.4.1.	Radiólisis en medio oxidante.....	73
V.3.4.1.1.	Valores G del pYF en medio oxidante.....	75
V.3.4.2.	Radiólisis en medio reductor.....	76
V.3.4.2.1.	Valores G del pYF en medio reductor.....	76
V.3.4.3.	Radiólisis del pYF en medio oxidante y reductor.....	77
V.3.5.	<i>p</i> -Halofenoles.....	78
V.3.6.	<i>p</i> -Nitrofenol.....	79
V.3.6.1.	Valores G del pNF en medio oxidante.....	81
V.3.7.	Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico.....	83
V.3.7.1.	Valores G del ApHB en medio oxidante.....	85
V.3.8.	<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído.....	86
V.3.8.1.	Valores G del pHBA en medio oxidante.....	88
V.3.9.	<i>p</i> -Hidroxibenzonitrilo.....	90
V.3.9.1.	Valores G del pHBN en medio oxidante.....	94
V.3.10.	Fenoles <i>p</i> -sustituidos con sustituyentes orientadores <i>meta</i>	95
V.3.11.	Adición del radical $\cdot\text{OH}$ al grupo $-\text{OH}$ de los fenoles <i>p</i> -sustituidos.....	96
V.3.12.	Constantes de velocidad parciales y relativas.....	96
VI.	Conclusiones.....	97
	Bibliografía.....	99
	Anexo 1. Determinación de valores G por medio de un modelo cinético.....	107

Abreviaturas

2,4DHBA	2,4-Dihidroxibenzaldehído	Cat	Catecol
2,4DHBN	2,4-Dihidroxibenzonitrilo	CF	Clorofenoles
3,4DHBA	3,4-Dihidroxibenzaldehído	CLAR	Cromatografía de líquidos de alta resolución
3,4DHBN	3,4-Dihidroxibenzonitrilo		
4-Br-Cat	4-Bromocatecol	COF	Compuestos organofluorados
4-Br-Res	4-Bromorresorcinol	D	Dosis absorbida
4-Cl-Cat	4-Clorocatecol	\dot{D}	Razón de dosis
4-Cl-Res	4-Clororresorcinol	d. i.	Diámetro interno de la columna
4-F-Cat	4-Fluorocatecol	FF	Fluorofenoles
4-F-Res	4-Fluorresorcinol	FpS	Fenoles <i>para</i> sustituidos
4-I-Cat	4-Yodocatecol	H ₂ Asc	Ácido ascórbico
4-I-Res	4-Yodorresorcinol	HQ	Hidroquinona
4-NO ₂ -Cat	4-Nitrocatecol	λ	Longitud de onda
4-NO ₂ -Res	4-Nitrorresorcinol	$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda de máxima absorción
4-R-Cat	Catecol 4-sustituido	<i>m</i>	Pendiente
4-R-Res	Resorcinol 4-sustituido	MeOH	Metanol
4-X-Cat	Catecol 4-halogenado	min	Minutos
4-X-Res	Resorcinol 4-halogenado	NF	Nitrofenoles
5-Br-Sal	5-Bromosalisilaldehído	OHpBQ	Hidroxibenzoquinona
5-F-Sal	5-Fluorosalisilaldehído	pBF	<i>p</i> -Bromofenol
A2,4DHB	Ácido 2,4-dihidroxibenzoico	pBQ	<i>p</i> -Benzoquinona
A3,4DHB	Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	pBSQ*	Radical <i>p</i> -benzosemiquinona
AAc	Ácido acético	pCF	<i>p</i> -Clorofenol
AcOEt	Acetato de etilo	pFF	<i>p</i> -Fluorofenol
AHB	Ácidos hidroxibenzoicos	pHBA	<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído
ApHB	Ácido <i>p</i> -hidroxibenzoico	pHBN	<i>p</i> -Hidroxibenzonitrilo
<i>b</i>	Ordenada al origen	pNF	<i>p</i> -Nitrofenol
BF	Bromofenoles		

pXF	<i>p</i> -Halofenoles	Res	Resorcinol
pYF	<i>p</i> -Yodofenol	s	Desviación estándar
r^2	Factor de correlación a la segunda potencia	t_R	Tiempo de retención
Ref.	Referencia	UV	Radiación ultravioleta

Índice de tablas

I. Introducción

Tabla I.1.	Valores G de las especies producidas al irradiar agua neutra con rayos γ	15
Tabla I.2.	Valores G de los cuatro productos radiolíticos de los halobencenos [66].	23
Tabla I.3.	Valores G de los productos radiolíticos (nitrofenoles) del nitrobencono [68].	24
Tabla I.4.	Valores G de los productos radiolíticos (fenol y ácidos hidroxibenzoicos) del ácido benzoico [69].	24
Tabla I.5.	Valores G de los productos radiolíticos (ácido benzoico e hidroxibenzaldehídos) del benzaldehído [72].	25
Tabla I.6.	Valores G de los productos radiolíticos (hidroxibenzonitrilos) del benzonitrilo [59].	25
Tabla I.7.	Valores G de la posición <i>ipso</i> de los <i>p</i> -halofenoles. Donde X = F, Cl o Br [76].	27
Tabla I.8.	Valores G de los productos radiolíticos del ApHB. Los productos radiolíticos fueron separados y cuantificados por dos métodos: CLAR y EC [96].	28
Tabla I.9.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pFF.	29
Tabla I.10.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pCF.	29
Tabla I.11.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pBF.	30
Tabla I.12.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pYF.	30
Tabla I.13.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pNF.	31
Tabla I.14.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del ApHB.	31
Tabla I.15.	Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pHBA.	32

V. Resultados y discusión

Tabla V.1.	Resultados de la dosimetría efectuada en el desarrollo de este proyecto.	48
Tabla V.2.	Productos radiolíticos primarios esperados de los FpS.	49
Tabla V.3.	Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pFF.	52
Tabla V.4.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.9 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pFF en medio oxidante.	55
Tabla V.5.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.13 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pFF en medio reductor.	57
Tabla V.6.	Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pFF (n = 3).	58

Tabla V.7.	Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pCF.	61
Tabla V.8.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.17 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pCF en medio oxidante.	62
Tabla V.9.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.21 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pCF en medio reductor.	64
Tabla V.10.	Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pCF (n = 3).	65
Tabla V.11.	Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pBF.	68
Tabla V.12.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.25 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pBF en medio oxidante.	69
Tabla V.13.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.29 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pBF en medio reductor.	70
Tabla V.14.	Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pBF (n = 3).	71
Tabla V.15.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.33 para calcular el valor G de la HQ producida en la radiólisis del pYF en medio oxidante.	75
Tabla V.16.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.37 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pYF en medio reductor.	77
Tabla V.17.	Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pYF (n = 3).	77
Tabla V.18.	Valores G de la formación de los productos radiolíticos primarios de los pHF.	79
Tabla V.19.	Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pNF.	81
Tabla V.20.	Parámetros obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.41 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pNF en medio oxidante.	81
Tabla V.21.	Parámetros obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.46 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del ApHB en medio oxidante.	85
Tabla V.22.	Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pHBA.	88
Tabla V.23.	Parámetros obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.50 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pHBA en medio oxidante.	89
Tabla V.24.	Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.55 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pHBN en medio oxidante.	94
Tabla V.25.	Valores G de la formación de los productos radiolíticos primarios de los FpS con sustituyentes <i>meta</i> directores.	95
Tabla V.26.	Constantes de velocidad parciales y relativas de la adición del radical [•] OH a los FpS respecto al valor G de formación de la HQ.	96

Índice de figuras

I. Introducción

- Figura I.1.** Estructura general de los FpS.3
- Figura I.2.** Procesos de interacción de la radiación ionizante con la materia.11
- Figura I.3.** Predominio de los procesos de absorción de la radiación ionizante de acuerdo a la energía de ésta y al número atómico del material absorbente de la radiación ionizante.11
- Figura I.4.** Dependencia de los valores G de los productos radiolíticos del agua en función del pH.16
- Figura I.5.** Rendimientos radiolíticos iniciales por posición para el fenol.21

III. Sustancias y equipos

- Figura III.1.** Irradiador Gammabeam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM.36

IV. Desarrollo experimental

- Figura IV.1.** Torre con base que sostienen (posición 3) a las muestras para irradiarlas con la fuente de rayos gamma. Se indica la distancia de la posición 3 con respecto al vértice que forman el arreglo de los lápices y el piso de la cámara de irradiación.42
- Figura IV.2.** Vial para irradiar.42

V. Resultados y discusión

- Figura V.1.A.** Cromatogramas de la mezcla de reacción para sintetizar al 4-F-Cat a 0 min (- -) y a 30 min (—) de reacción. Los tiempos de retención fueron 7.1 y 9.9 minutos para el producto principal sintetizado, 4-F-Cat y el 5-F-Sal, respectivamente. El eluyente consistió de 70 % de metanol y 30 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.0 y la longitud de onda de detección fue 220 nm. **B.** Espectros UV del 5-F-Sal (- -) y del 4-F-Cat (—).46
- Figura V.2.A.** Cromatogramas de la mezcla de reacción para sintetizar al 4-Br-Cat a 0 min (- -) y a 30 min (—) de reacción. Los tiempos de retención fueron 7.3 y 10.2 minutos para el producto principal sintetizado, el 4-Br-Cat y el 5-Br-Sal, respectivamente. El eluyente consistió de 70 % de metanol y 30 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.0 y la longitud de onda de detección fue 220 nm. **B.** Espectros UV del 5-Br-Sal (- -) y del 4-Br-Cat (—).47
- Figura V.3.** Cromatograma obtenido vía CLAR del 4-Br-Cat cristalizado ($t_R = 7.3$ min), en el que no se identifican impurezas. Eluyente: 70 % de metanol y 30 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.0.47
- Figura V.4.** Datos de la dosimetría de Fricke realizada el 17 de octubre de 2012. La línea representa a la ecuación obtenida por el método de cuadrados mínimos.48
- Figura V.5.** Espectros UV de la HQ (—, $\lambda_{m\acute{a}x} = 292$ nm) y de la pBQ (- -, $\lambda_{m\acute{a}x} = 246$ nm).50

Figura V.6.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pFF y B. Sus respectivos espectros UV, 4-F-Cat (—, $\lambda_{\text{máx}} = 280 \text{ nm}$) y del 4-F-Res (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 281 \text{ nm}$). ..51	51
Figura V.7. Cromatograma de una disolución irradiada a 336 Gy conteniendo pFF 5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246 \text{ nm}$ (—) y 292 nm (- -).51	51
Figura V.8. Espectro UV del compuesto PR-F1 con $\lambda_{\text{máx}} = 258$ y 380 nm y $t_R = 9.3 \text{ min}$, detectado en la radiólisis del pFF.52	52
Figura V.9. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pFF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-F-Cat, (▲) 4-F-Res y (■) HQ.53	53
Figura V.10. Gráfica de área bajo la curva del producto PR-F1 en función del tiempo de irradiación. Esta gráfica muestra que éste es un producto secundario, siendo la OHpBQ.54	54
Figura V.11. Valores G del pFF.55	55
Figura V.12. Cromatograma de una disolución irradiada de pFF 5 mmol/L y H_2Asc 1 mmol/L saturada con N_2O . La detección se efectuó con una $\lambda = 246 \text{ nm}$ (—) y 292 nm (- -). Dosis absorbida: 188 Gy.56	56
Figura V.13. Producción de la HQ en función del tiempo de irradiación a una razón de dosis de 10.69 Gy/min en la radiólisis del pFF en medio reductor.57	57
Figura V.14. Cromatogramas de una disolución irradiada de pFF 5 mmol/L en medio oxidante ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H_2Asc 1 mmol/L, —) saturada con N_2O . Dosis absorbida: 160 Gy.58	58
Figura V.15.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pCF y B. Sus respectivos espectros UV, 4-Cl-Cat (—, $\lambda_{\text{máx}} = 286 \text{ nm}$) y del 4-Cl-Res (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 284 \text{ nm}$).60	60
Figura V.16. Cromatograma de una disolución de pCF 5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O e irradiada a una dosis de 347 Gy. Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246 \text{ nm}$ (—) y 292 nm (- -).60	60
Figura V.17. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pCF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-Cl-Cat, (▲) 4-Cl-Res y (■) HQ.61	61
Figura V.18. Gráficas de área bajo la curva de la OHpBQ (■) y el producto PR-Cl (▼) en función del tiempo de irradiación. Esta gráfica muestra que PR-Cl es un producto secundario como la OHpBQ.62	62
Figura V.19. Valores G del pCF.63	63
Figura V.20. Cromatograma de una disolución irradiada de pCF 5 mmol/L y H_2Asc 1 mmol/L saturada con N_2O . La detección se efectuó con una $\lambda = 246 \text{ nm}$ (—) y 292 nm (- -). Dosis absorbida: 160 Gy.64	64
Figura V.21. Producción de la HQ en la radiólisis del pCF en medio reductor.65	65
Figura V.22. Cromatogramas de una disolución irradiada de pCF 5 mmol/L en medio oxidante ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H_2Asc 1 mmol/L, —) saturada con N_2O . Dosis absorbida: 188 Gy.66	66
Figura V.23.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pBF y B. Sus respectivos espectros UV: 4-Br-Cat (—, $\lambda_{\text{máx}} = 286 \text{ nm}$) y del 4-Br-Res (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 284 \text{ nm}$).66	66
Figura V.24. Cromatograma de una disolución irradiada a 335 Gy conteniendo pBF 5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246 \text{ nm}$ (—) y 292 nm (- -).67	67
Figura V.25. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pBF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-Br-Cat, (▲) 4-Br-Res y (■) HQ.68	68
Figura V.26. Valores G del pBF.69	69

Figura V.27. Cromatograma de una disolución irradiada de pBF 5 mmol/L y H ₂ Asc 1 mmol/L saturada con N ₂ O. La detección se efectuó con una $\lambda = 292$ nm. Dosis absorbida: 188 Gy. ...	70
Figura V.28. Producción de la HQ en la radiólisis del pBF en medio reductor.	71
Figura V.29. Cromatogramas de una disolución irradiada de pBF 5 mmol/L en medio oxidante (K ₃ Fe(CN) ₆ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H ₂ Asc 1 mmol/L, —) saturada con N ₂ O. Dosis absorbida: 160 Gy.	72
Figura V.30. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pYF.	72
Figura V.31. Cromatograma de una disolución irradiada de pYF 5 mmol/L y K ₃ Fe(CN) ₆ 1 mmol/L saturada con N ₂ O. Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm. Dosis: 335 Gy.	73
Figura V.32. Curvas de calibración de la HQ (■) y la pBQ (●). Los parámetros de las ecuaciones obtenidos por el método de cuadrados mínimos son para la HQ: $m = 29.51 \pm 0,077$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0.99996$ y para la pBQ: $m = 219,8 \pm 2.0$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0,99924$	73
Figura V.33. Curva de concentración de la HQ producida en la radiólisis del pYF en medio oxidante en función del tiempo de irradiación.	74
Figura V.34. Gráfica de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación de los productos radiolíticos con comportamiento de productos primarios del pYF: PR-I4 (●) y PR-I5 (■).	74
Figura V.35. Espectros UV del 4-I-Cat o PR-I5 (—, $\lambda_{\text{máx}} = 286$ nm) y del 4-I-Res o PR-I4 (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 284$ nm).	75
Figura V.36. Cromatograma de una disolución irradiada de pYF 5 mmol/L y H ₂ Asc 1 mmol/L saturada con N ₂ O. La detección se efectuó con una $\lambda = 292$ nm. Dosis absorbida: 213 Gy.	76
Figura V.37. Producción de la HQ en la radiólisis del pYF en medio reductor.	77
Figura V.38. Cromatogramas de una disolución irradiada de pYF 5 mmol/L en medio oxidante (K ₃ Fe(CN) ₆ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H ₂ Asc 1 mmol/L, —) saturada con N ₂ O. Dosis absorbida: 213 Gy.	78
Figura V.39.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pNF y B. Espectro UV del 4-NO ₂ -Cat ($\lambda_{\text{máx}} = 244$ y 346 nm).	80
Figura V.40. Cromatograma de una disolución irradiada a 321 Gy conteniendo pNF 2.5 mmol/L y K ₃ Fe(CN) ₆ 1 mmol/L saturada con N ₂ O. Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -).	80
Figura V.41. Curvas de concentración de dos productos radiolíticos primarios del pNF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-NO ₂ -Cat y (■) HQ.	81
Figura V.42. Valores G del pNF.	82
Figura V.43.A. Estructuras de los dos ácidos dihidroxilados que son productos radiolíticos primarios del ApHB. B. Espectros UV del A3,4DHB (—, $\lambda_{\text{máx}} = 260$ y 294 nm) y el A2,4DHB (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 252$ y 294 nm).	83
Figura V.44. Cromatograma de una disolución irradiada a 327 Gy conteniendo ApHB 2.5 mmol/L y K ₃ Fe(CN) ₆ 1 mmol/L saturada con N ₂ O. Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -).	84
Figura V.45. Curvas de calibración de los productos radiolíticos del ApHB. Los parámetros de las ecuaciones obtenidos por el método de cuadrados mínimos son para la HQ (■): $m = 29.51 \pm 0,077$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0.99996$; A2,4DHB (▲) $m = 11.30 \pm 0.030$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0,99997$ y A3,4DHB. (●) $m = 96.55 \pm 0.29$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0,99996$	84
Figura V.46. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del ApHB en función del tiempo de irradiación: (●) A3,4DHB, (▲) A2,4DHB e (■) HQ.	85
Figura V.47. Valores G del ApHB.	86

Figura V.48.A. Estructuras de tres de los productos radiolíticos del pHBA. B. Espectros UV del 3,4DHBA (—, $\lambda_{\text{máx}} = 232, 280$ y 312 nm), el 2,4DHBA (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 230$ y 278 nm) y el ApHB (—, $\lambda_{\text{máx}} = 256$ nm).	87
Figura V.49. Cromatograma de una disolución irradiada a 374 Gy de pHBA 2.5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -).	87
Figura V.50 Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pHBA en función del tiempo de irradiación: (●) 3,4DHBA, (▲) 2,4DHBA, (★) ApHB y (■) HQ.	88
Figura V.51. Valores G del pHBA.	89
Figura V.52.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios del pHBN. B. Espectro UV del 3,4DHBN con $\lambda_{\text{máx}} = 252$ y 290 nm.	90
Figura V.53. Cromatograma de una disolución irradiada de pHBN 2.5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Dosis: 373 Gy.	91
Figura V.54. Curvas de calibración de los productos radiolíticos del pHBN. Los parámetros de las ecuaciones obtenidos por el método de cuadrados mínimos son para la HQ (■): $m = 29.51 \pm 0,077$ mUA·L/ μmol con $r^2 = 0.99996$; la pBQ (★): $m = 219,8 \pm 2.0$ mUA·L/ μmol con $r^2 = 0,99924$ y el 3,4DHBN (●): $m = 55.59 \pm 0.31$ mUA·L/ μmol con $r^2 = 0,99984$	92
Figura V.55. Curvas de concentración de dos productos radiolíticos del pHBN, el 3,4DHBN (●) y la HQ (■) en función del tiempo de irradiación.	92
Figura V.56. Espectros UV de los productos radiolíticos PR-5 (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 220$ y 284 nm) y PR-6 (—, $\lambda_{\text{máx}} = 248$ y 290 nm).	93
Figura V.57.A. Generación de la oxima del pHBA a partir de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al pHBN. B. Cromatogramas del patrón de la oxima del pHBA (- -) y de una disolución irradiada de pHBN (—) en presencia de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y N_2O	93
Figura V.58. Valores G del pHBN.	94

Resumen

Este trabajo versa sobre el estudio de la radiólisis de disoluciones acuosas de ocho fenoles *para*-sustituídos (FpS) en donde el sustituyente es: F, Cl, Br, I, NO₂, COOH, CHO o CN. Cada una de estas disoluciones diluidas fue irradiada en presencia de N₂O y K₃Fe(CN)₆ (medio oxidante) y para los fenoles halogenados también se usó N₂O y ácido ascórbico (medio reductor). La irradiación se realizó con rayos gamma provenientes de una fuente de cobalto 60. La exposición de las disoluciones acuosas ante la radiación ionizante en las condiciones experimentales produjo principalmente al radical \bullet OH, que al ser una especie electrofílica, se adicionó preferentemente a las zonas con mayor densidad electrónica para originar los productos radiolíticos primarios de los FpS. Estos productos fueron catecoles 4-sustituídos, resorcinoles 4-sustituídos o hidroquinona, proviniendo de la adición del radical \bullet OH a las posiciones *orto*, *meta* o *para* (respecto al grupo –OH), respectivamente. Asimismo, el radical \bullet OH se adicionó al sustituyente cuando éste es CHO o CN para producir otros productos radiolíticos primarios.

Las disoluciones de los FpS irradiadas fueron analizadas mediante cromatografía de líquidos con un detector de arreglo de diodos, permitiendo separar, identificar y cuantificar los productos radiolíticos primarios de los FpS. En este caso, la identificación y cuantificación de los productos radiolíticos primarios requirió de patrones, motivo por el que dos compuestos, el 4-fluorocatecol y el 4-bromocatecol, fueron sintetizados por la reacción de Dakin y purificados para usarse con tal fin.

La cuantificación de los productos radiolíticos primarios de los FpS conllevó al cálculo de los valores G de los mismos, es decir, a conocer el número de moléculas formadas por cada 100 eV de energía absorbida por la disolución. Dichos valores permitieron concluir que la densidad electrónica en los FpS es mayor en la posición *orto* (con respecto al grupo –OH) en todos los FpS como una consecuencia del efecto concertado del grupo –OH y del sustituyente. En el caso de los FpS halogenados por el efecto predominante del grupo –OH y en el caso de

los otros cuatro FpS por el efecto concertado del grupo $-OH$ y de los sustituyentes ($-NO_2$, $-CHO$, $-COOH$ y $-CN$). Finalmente, se identificó que la adición del radical $\bullet OH$ y la eliminación del halógeno (sustituyente) de los FpS dependen principalmente del tamaño del halógeno eliminado, mientras que para los otros sustituyentes, la reacción de adición y eliminación dependen de propiedades inherentes a cada uno de ellos.

I. Introducción

Esta sección trata sobre los temas que permitirán conocer y comprender el trabajo experimental, así como los resultados y el análisis de los mismos.

El desarrollo del proyecto contempló realizar la radiólisis de ocho fenoles sustituidos en la posición 4, es decir, fenoles *para*-sustituidos (FpS). La estructura general de éstos se indica en la figura I.1, donde R = F, Cl, Br, I, NO₂, COOH, CHO o CN.

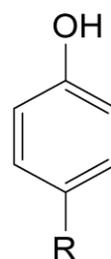


Figura I.1.
Estructura general de los FpS

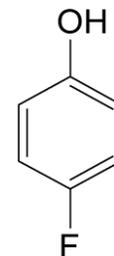
I.1. Propiedades físicas y químicas de los fenoles *p*-sustituidos

A continuación se detalla información relevante, para este trabajo, sobre los ocho FpS. Esta información consiste en: las abreviaturas que se emplearán para referirse a los FpS; algunas de sus propiedades, entre ellas su solubilidad y pKa en agua, así como su abundancia en el ambiente y su toxicidad [1-3].

I.1.1. *p*-Fluorofenol

El *p*-fluorofenol o fluoruro de 4-hidroxifenilo es un sólido incoloro y cristalino, su punto de fusión es de 46 - 48 °C y su punto de ebullición de 185 - 188 °C. Este compuesto presenta una solubilidad en agua de 0.72 mol/L a 25 °C y un pKa de 9.96.

En general, los compuestos organofluorados (COF) son estables térmicamente, inertes químicamente y supresores de rutas metabólicas de desintoxicación. Estas características han hecho que el empleo de los COF, en la industria farmacéutica y agroquímica, se haya incrementado rápidamente y, en consecuencia, también haya aumentado su presencia en las aguas residuales. Esto último ha propiciado el estudio de la biodegradación y toxicidad de los COF,

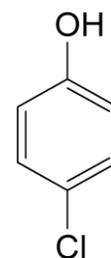


p-Fluorofenol
pFF

entre los que se encuentra el pFF, ya que éste suele ser uno de los productos de degradación de diferentes fungicidas e insecticidas fluorados. Si bien es cierto que los fluorofenoles (FF) son recalcitrantes a la biodegradación, se ha dado a conocer que una gran variedad de cultivos bacterianos degrada a los FF en condiciones aeróbicas, no así en condiciones anaeróbicas. De manera particular, no se conocen a cabalidad efectos adversos del pFF en la naturaleza. No obstante, de experimentos realizados con ratones, se sabe que el pFF tiene asociada una toxicidad aguda, al mismo tiempo que es un carcinógeno [4].

I.1.2. *p*-Clorofenol

El *p*-clorofenol, 4-hidroxiclorobenceno o ácido *p*-clorofénico es un sólido cristalino e incoloro de olor dulzón y acre, su punto de fusión es de 43.2 - 43.7 °C y su punto de ebullición de 220 °C. Este FpS tiene una solubilidad en agua de 0.20 mol/L a 25 °C, además, es muy soluble en etanol, glicerina, éter y cloroformo. El pCF es un ácido muy débil en disolución acuosa, ya que tiene un valor de pKa de 9.20.



p-Clorofenol
pCF

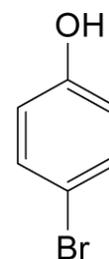
El pCF forma parte de los clorofenoles (CF), un grupo de compuestos que se usan ampliamente, desde 1930, en la industria farmacéutica, textil y papelera, en actividades agrícolas y forestales, y provienen de la desinfección de aguas tratadas vía la cloración de éstas. Dado el empleo desmedido de los CF, la presencia de éstos se ha extendido rápidamente en el ambiente [5]. Los mono y diclorofenoles son más volátiles que el resto de los CF y son degradados por la luz solar. Sin embargo, existe la tendencia generalizada de todos los CF de ser retenidos y permanecer en el suelo y en los sedimentos, así como en los cuerpos de agua [6]. En estos medios, los CF son recalcitrantes a la degradación microbiológica, lo que es debido a sus propiedades inherentes al ser usados como pesticidas [7-9]. Derivado de la abundancia (procedente de actividades antropogénicas) y la persistencia de los CF en el entorno, se ha estudiado el efecto de ellos en los seres vivos. De dichos estudios se sabe que algunos CF son tóxicos, carcinogénicos, mutagénicos, bioacumulables y de propiedades inmunodepresoras; motivo por el cual los CF son catalogados, por diferentes agencias internacionales, como contaminantes de atención prioritaria [5]. En cuanto al pCF, se sabe que este compuesto puede ser parcialmente o completamente degradado por muchas bacterias y hongos en condiciones aeróbicas [10].

I.1.3. *p*-Bromofenol

El *p*-bromofenol, 4-hidroxibromobenceno, bromuro de 4-hidroxifenilo o ácido *p*-bromofénico es un sólido cristalino e incoloro, cuyos puntos de fusión y de ebullición son 64 °C y 238 °C, respectivamente. La solubilidad en agua de este FpS es de 0.085 mol/L a 25 °C. En otros

disolventes, como el etanol, éter, cloroformo y ácido acético glacial, el FpS bromado es muy soluble. En disolución acuosa, el pBF es un ácido muy débil a consecuencia de que su valor de pKa es 9.25.

La abundancia de los bromofenoles (BF), en el ambiente, es debida tanto a actividades antropogénicas como a fuentes naturales. De estas dos fuentes, preocupa la primera, ya que varios BF son utilizados ampliamente en la industria química, como retardantes de fuego en la producción de polímeros y en la agricultura como pesticidas. Derivado del uso de agroquímicos, la presencia de los BF en el entorno ha aumentado considerablemente y, hasta el día de hoy, únicamente se cree que tienen efectos adversos en los seres vivos. La degradación anaeróbica del 2,4,6-tribromofenol (retardante del fuego) produce, entre otros compuestos, al pBF, el cual también es un metabolito de la degradación del bromobenceno. No obstante, se sabe poco sobre microorganismos que degraden a los compuestos bromados, así como de su toxicidad en los seres vivos [11, 12].

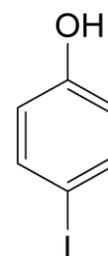


p-Bromofenol
pBF

I.1.4. *p*-Yodofenol

El *p*-yodofenol, 4-hidroxiodobenceno o yoduro de 4-hidroxi-fenilo es un sólido cristalino ligeramente marrón con un punto de fusión de 93 - 94 °C. La solubilidad del FpS yodado en agua es baja, puesto que presenta un valor de 0.013 mol/L a 20 °C, mientras que en etanol y éter es muy soluble. Las disoluciones acuosas del pYF son ligeramente ácidas a causa de un valor de pKa (9.20) relativamente grande.

La toxicidad del pYF se ha estudiado en organismos marinos, en los que se identificó que es moderada [13]. De análisis realizados con ratones, se sabe que la toxicidad aguda del pYF es similar a la del pBF, además de que ambos fenoles afectan severamente los riñones y el hígado de los animales estudiados [14].

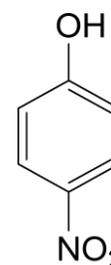


p-Yodofenol
pYF

I.1.5. *p*-Nitrofenol

El *p*-nitrofenol o 4-hidroxinitrobenceno es un sólido cristalino ligeramente amarillo con un punto de fusión de 113 - 114 °C, el cual sublima a temperatura ambiente. La solubilidad del pNF en agua es de 0.18 mol/L a 25 °C, siendo muy soluble en etanol, éter y cloroformo. El pNF es un ácido débil, en disoluciones acuosas, ya que su valor de pKa es 7.16.

Los nitrofenoles (NF), entre los que destaca el pNF, son utilizados ampliamente en la industria de la manufactura (producción de colorantes,



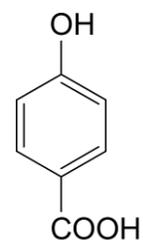
p-Nitrofenol
pNF

pesticidas, explosivos y en la preservación de la madera y del cuero). De los desechos de dichas industrias, aunado al uso excesivo de pesticidas en la agricultura, los NF pueden ser hallados principalmente en el suelo y en cuerpos de agua [15]. En el suelo, el crecimiento de una gran variedad de microorganismos es dificultado por la presencia del pNF, aun así, existen algunos seres microbiológicos resistentes y capaces de degradar al pNF [16]. Sin embargo, el pNF penetra fácilmente a través de las capas del suelo, evitando así su biodegradación y, por ende, contaminando los cuerpos de agua subterráneos [17]. Además, la acumulación e interferencia del pNF en los microorganismos terrestres puede generar un desequilibrio hasta provocar la infertilidad del suelo [18]. De manera general, se sabe que los NF son sustancias potencialmente carcinogénicas, teratogénicas y mutagénicas. Cabe señalar que el pNF es un derivado tóxico del insecticida paratión que, al igual que éste, ha sido clasificado como una sustancia contaminante de atención prioritaria, ya que es altamente tóxico para las plantas, los animales y los humanos [19, 20].

I.1.6. Ácido *p*-hidroxibenzoico

El ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido paraben, ácido *p*-salicílico o 4-carboxifenol es un sólido cristalino e incoloro cuyo punto de fusión es de 213 - 214 °C. La solubilidad del ApHB en agua es de 0.062 mol/L a 25 °C. Además, el ApHB es muy soluble en etanol, moderadamente soluble en éter y acetona y ligeramente soluble en cloroformo. Este compuesto presenta dos valores de pKa: 4.48 y 9.32 [21].

Los ácidos hidroxibenzoicos (AHB) son compuestos que se encuentran de manera natural en el ambiente. Los AHB están presentes principalmente en frutas y verduras frescas o procesadas. Además, los glicósidos de algunos AHB, entre ellos el ApHB, constituyen a la lignina, componente universal de las angiospermas [22]. Así pues, la biodegradación de la lignina en el suelo libera a algunos AHB al ambiente. Cabe señalar que los AHB también son introducidos al entorno de manera artificial, ya que éstos o sus derivados son utilizados ampliamente en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica, siendo los efluentes de la industria alimentaria la mayor fuente artificial de los AHB en el ambiente. Dado su origen natural, los AHB son biodegradados por una gran variedad de microorganismos hasta su mineralización [23]. Si bien es cierto que los AHB, incluido el ApHB, no son tóxicos en las cantidades presentes naturalmente, se ha detectado que el aumento en la concentración de aquéllos inhibe el crecimiento de algas [24].

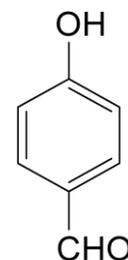


Ácido
p-hidroxibenzoico
ApHB

I.1.7. *p*-Hidroxibenzaldehído

El *p*-hidroxibenzaldehído, *p*-formilfenol o parahidroxibenzaldehído es un sólido cristalino e incoloro que sublima a presión atmosférica sin descomponerse y tiene un punto de fusión de 116 °C. El pHBA tiene una solubilidad en agua de 0.11 mol/L a 30 °C y es muy soluble en éter. Este FpS tiene un valor de pKa de 7.61 [25].

El uso de compuestos derivados del benzaldehído, como intermediarios para sintetizar pesticidas y medicamentos, ha incrementado la presencia del pHBA en el ambiente. De estudios en microorganismos, se sabe que los derivados del benzaldehído presentan una toxicidad que va de baja a muy alta, siendo el pHBA moderadamente tóxico [26].

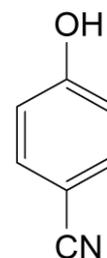


p-Hidroxibenzaldehído
pHBA

I.1.8. *p*-Hidroxibenzonitrilo

El *p*-hidroxibenzonitrilo o *p*-cianofenol es un sólido cristalino con un punto de fusión de 112.5 °C. El pHBN en disolución acuosa es un ácido débil, ya que tiene un pKa de 7.95 [25].

Los nitrilos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos son degradados por una gran variedad de microorganismos, produciendo los ácidos carboxílicos respectivos [27]. No obstante, la presencia, acumulación y toxicidad de nitrilos aromáticos no deja de ser un peligro latente en el ambiente, principalmente para los seres acuáticos.



p-Hidroxibenzonitrilo
pHBN

I.2. Radiación

El término radiación fue utilizado hasta el año 1900 para referirse únicamente a las ondas electromagnéticas. Posteriormente, este término incluyó a las partículas alfa y beta [28]. Actualmente, la palabra radiación abarca a todo tipo de emisiones que contienen momento y energía. Las partículas emitidas son llamadas radiaciones corpusculares y contienen masa, no así la radiación electromagnética [29].

I.2.1. Radiación ionizante

Dentro de las diferentes maneras de clasificar a la radiación está aquella basada en el tipo de especies producidas por la interacción de la radiación con la materia. Así pues, existe la radiación no ionizante y la ionizante. La radiación no ionizante al interaccionar con la materia sólo forma especies excitadas, mientras que la radiación ionizante tiene la capacidad de generar especies con carga, es decir, de ionizar átomos o moléculas, además de producir

especies excitadas. La energía necesaria para formar un par iónico en un material que ha sido irradiado es de 45 a 125 eV, aproximadamente, que para la radiación electromagnética corresponde a luz con una longitud de onda de 28 a 10 nm. De esto último, se tiene que la radiación no ionizante contempla a las ondas de radio, microondas, luz infrarroja, visible y ultravioleta. La radiación ionizante incluye a la radiación electromagnética con $\lambda < 10$ nm (rayos X, rayos γ y haces de menor longitud de onda que éstos) y a partículas subatómicas, ya sean neutras (neutrones) o cargadas (radiación α y β , protones, deuterones, etc.) [28].

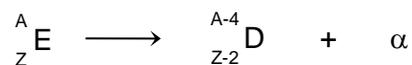
La radiación ionizante utilizada para realizar estudios de interacción con la materia proviene, principalmente, de dos fuentes. Una fuente consiste en el empleo de núclidos radiactivos (radionúclidos), mientras que la otra incluye a generadores de rayos X y aceleradores de partículas subatómicas.

I.2.2. Fuentes de radiación ionizante

De las diferentes fuentes de radiación ionizante, la que proviene de la desintegración de los núcleos atómicos es la más utilizada en conjunto con la proveniente de los aceleradores de electrones. Es por ello que a continuación se menciona a la primera.

Los núcleos de los radionúclidos se transforman de manera espontánea mediante la emisión de radiaciones. Cuando emiten radiaciones corpusculares se transforman en otro núclido (que también puede ser radionúclido) y cuando emiten radiaciones electromagnéticas se transforman en el mismo núclido en otro estado energético. En ambos casos a este proceso se le denomina decaimiento radiactivo [30]. A continuación se comentan los decaimientos alfa, beta y gamma:

- Las partículas alfa (α) están constituidas por dos neutrones y dos protones, es decir, núcleos de helio 4. La emisión de esta radiación resulta en la pérdida de cuatro unidades de masa atómica (A) y dos de número atómico (Z) para el radionúclido padre (E), para producir al núclido hijo (D). El proceso de emisión de radiación alfa se representa de manera general como:



Cabe señalar que la energía de las partículas alfa es discreta y específica para cada radionúclido [31].

- Las partículas beta (β) tienen masa idéntica a la del electrón y pueden tener carga negativa (electrón, β^-) o positiva (positrón, β^+). La emisión de un electrón produce un

núclido hijo (D), cuyo número atómico (Z) es una unidad mayor respecto a la del radionúclido padre (E):



La emisión de un positrón genera a un núclido hijo con un número atómico de una unidad menor respecto al radionúclido padre:



La energía de la radiación beta se distribuye en un amplio intervalo que se puede caracterizar con la energía máxima de dichas partículas.

- Los rayos gamma (γ) son radiación electromagnética, es decir, no tienen masa. La emisión de rayos γ sólo representa cambios energéticos del radionúclido y no su transformación en otro núclido. La energía de esta radiación es monoenergética y se encuentra en el intervalo de 2 keV - 7 MeV [31].

I.2.3. Actividad

La rapidez de la transformación de un radionúclido o decaimiento radiactivo es descrita por su actividad, es decir, el número de átomos que se transforman o decaen por unidad de tiempo. En el Sistema Internacional se utiliza al Becquerel (Bq) como unidad de la actividad y se define como: 1 Bq = 1 desintegración por segundo.

La actividad de un radionúclido decrece exponencialmente y se puede calcular a un tiempo dado con la siguiente ecuación:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

En donde A_t es la actividad después de transcurrido el tiempo t , A_0 es la actividad inicial y λ es la constante de decaimiento que corresponde $\ln 2/t_{1/2}$. En esta última expresión $t_{1/2}$ es el tiempo de vida media del radionúclido en cuestión [32].

I.2.4. Interacción de la radiación ionizante con la materia

La radiación ionizante interacciona con la materia dependiendo de la naturaleza de aquélla. Es por ello que la radiación ionizante, para este caso, se divide en tres grupos: neutrones, partículas cargadas y radiación electromagnética (fotones). De éstos, la radiación electromagnética (usada en este trabajo) es la de mayor interés por los cambios químicos que produce en el sistema que la absorbe.

Así pues, la radiación ionizante en forma de fotones interacciona con la materia produciendo, principalmente, la expulsión de electrones de los átomos o moléculas del medio. Ahora bien, se conocen tres procesos mediante los que la radiación ionizante transfiere energía al medio que la absorbe, éstos son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares [33] (figura 1.2), los que se comentan a continuación.

1.2.4.1. Efecto fotoeléctrico

En este proceso el fotón es absorbido completamente por un electrón de un átomo del medio que es expulsado (fotoelectrón). La energía cinética de este electrón expulsado equivale a la diferencia de la energía del fotón incidente y la energía de enlace del electrón al átomo.

1.2.4.2. Efecto Compton

Este proceso se caracteriza porque una fracción de la energía del fotón incidente es absorbida por un electrón de un átomo del medio que es expulsado, el resto de la energía genera un nuevo fotón, cuya energía es menor que la del fotón original y sale con una dirección diferente a la del fotón incidente.

1.2.4.3. Producción de pares

La producción de pares involucra la absorción de un fotón cuando interacciona con el campo eléctrico del núcleo de un átomo del medio para generar un par de partículas; un positrón y un electrón, proceso particular en el que la energía es transformada en masa. La energía mínima de un fotón para producir este par de partículas es de 1.022 MeV, puesto que la energía en reposo de un electrón o un positrón es de 0.511 MeV. Cuando un fotón tiene energía mayor que 1.022 MeV, la diferencia de energía es transformada en energía cinética tanto del electrón como del positrón.

El positrón puede combinarse con algún electrón de los átomos del medio de reacción, proceso en el que se aniquila para producir dos fotones con 0.511 MeV de energía cada uno y direcciones opuestas. Estos fotones generados interaccionan principalmente mediante el efecto Compton con los electrones de los átomos circundantes.

La absorción de la radiación ionizante, vía el conjunto de los tres procesos explicados anteriormente, puede ser descrita por medio de la ecuación:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

En donde I es la intensidad del haz de fotones después de atravesar un material de grosor x , I_0 es la intensidad inicial y μ es el coeficiente de atenuación del material. El coeficiente de atenuación depende de la densidad del material y, en sí, de la masa y número atómicos, es

decir, la interacción de la radiación ionizante depende de la composición atómica y no de la molecular como ocurre con la radiación infrarroja, visible y ultravioleta. El predominio de uno u otro de los tres procesos mencionados depende de la energía del fotón y de la composición atómica del material (número atómico), lo que se puede visualizar en la figura I.3.

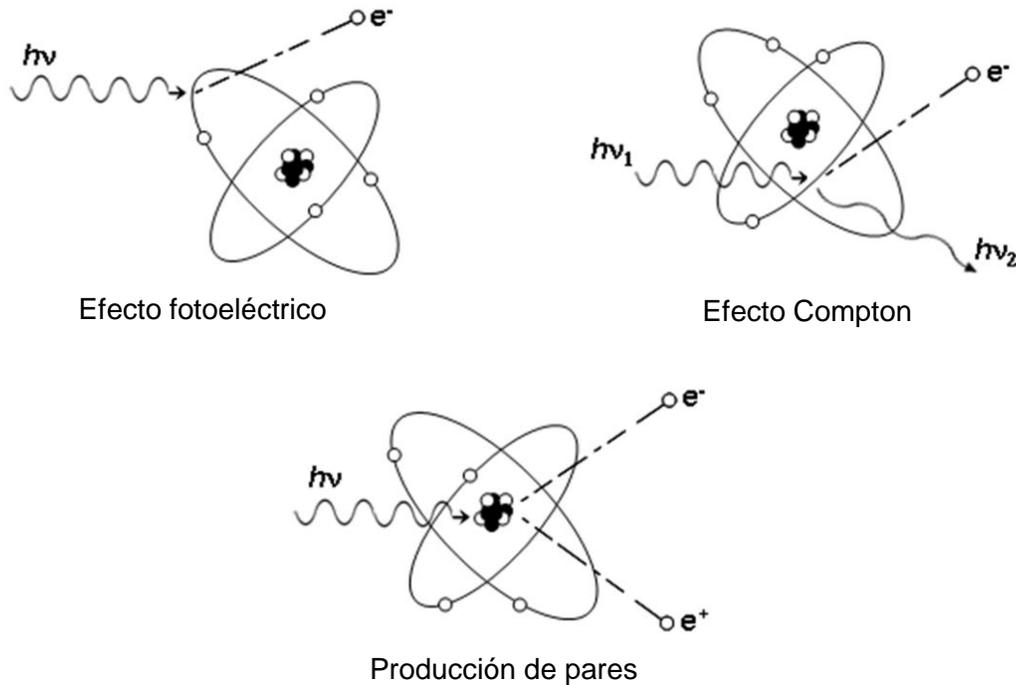


Figura I.2. Procesos de interacción de la radiación ionizante con la materia.

De manera general se puede comentar que, independientemente del proceso, la interacción de la radiación ionizante con la materia produce electrones y todo cambio químico en el medio es atribuido, fundamentalmente, a ellos.

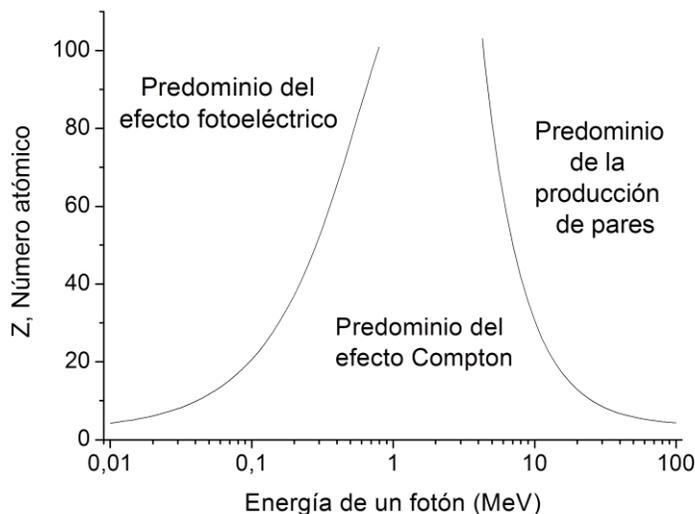


Figura I.3. Predominio de los procesos de absorción de la radiación ionizante de acuerdo a su energía y al número atómico del material absorbente de la radiación ionizante.

I.3. Dosimetría

La caracterización de un sistema que es expuesto a la radiación ionizante requiere de conocer la cantidad de energía absorbida por unidad de masa (llamada dosis absorbida).

I.3.1. Unidades

La unidad de la dosis absorbida (D) en el Sistema Internacional es el Gray (Gy), la cual contempla las unidades de la energía absorbida y de la masa del sistema, por lo que se tiene [34]:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

Por otro lado, la razón de dosis absorbida indica la dosis absorbida por unidad de tiempo, por ejemplo, Gy/min.

Un parámetro importantísimo a considerar es el valor G o rendimiento radiolítico, el cual se refiere al número de especies formadas (E) o degradadas (-E) por cada 100 eV de energía absorbida de radiación ionizante. Es de resaltar que, actualmente, el Sistema Internacional recomienda el uso de mol/J como unidades del valor G [35].

I.3.2. Dosímetros

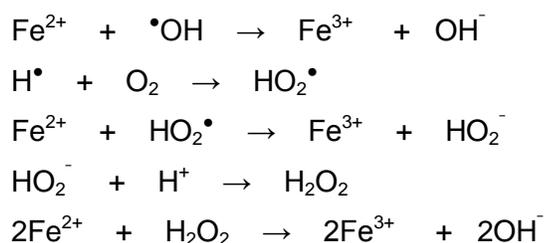
La cuantificación de la dosis se realiza al determinar la energía absorbida por el sistema, es decir, la diferencia entre la energía de la radiación ionizante incidente y la no absorbida por el sistema estudiado [36]. Para ello se utilizan al menos tres diferentes métodos, a saber: la cámara de ionización, calorímetros y dosímetros químicos. A los dos primeros se les llama primarios, ya que de manera directa se relaciona la energía absorbida con la formación de iones o con el aumento de temperatura, respectivamente, mientras que a los dosímetros químicos se les cataloga como secundarios debido a que requieren de un dosímetro primario para relacionar los cambios químicos con la dosis.

I.3.2.1. Dosímetros químicos

Estos dosímetros se basan en la determinación de la dosis en función de los cambios químicos ocurridos al irradiar el sistema con radiación ionizante. Es importante mencionar que la composición y densidad del dosímetro tiene que ser igual o semejante a la del sistema de estudio. Además, es necesario que en el dosímetro no haya cambios post irradiación y que no sea afectado por la temperatura. Así como que la cantidad de especies generadas en el dosímetro sea lineal con la dosis y que la preparación del mismo sea simple. Para esto es necesario tener en cuenta el valor G o rendimiento radiolítico [36]. El dosímetro para sistemas líquidos mejor conocido y más usado en Química de Radiaciones es el dosímetro de Fricke [37].

I.3.2.2. Dosímetro de Fricke

Este dosímetro está constituido fundamentalmente por una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0 mmol/L y H_2SO_4 0.4 mol/L, saturada con aire. Dado que la presencia de impurezas orgánicas en el medio de reacción modifica considerablemente la formación de especies químicas, es común utilizar NaCl 1.0 mmol/L en dicho dosímetro [38]. Como se mencionará en la sección siguiente, la radiólisis de disoluciones acuosas diluidas produce especies reactivas, entre ellas el radical $\cdot\text{OH}$, el radical $\text{H}\cdot$ y H_2O_2 , siendo estas tres especies, en presencia de oxígeno, las que reaccionan con el ion ferroso para producir el ion férrico según [36, 39]:



Para el dosímetro de Fricke irradiado con rayos gamma provenientes de una fuente de cobalto 60 a 25 °C, se obtiene que $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ moléculas/100 eV = 1.607 $\mu\text{mol}/\text{J}$ [36]. Dado que el ion férrico es la principal especie del medio que absorbe luz ultravioleta a $\lambda = 304$ nm, el monitoreo del dosímetro de Fricke se lleva a cabo con un espectrofotómetro a dicha longitud de onda. Finalmente, la dosis se calcula con la siguiente expresión [40]:

$$D = \frac{\Delta A}{G(\text{Fe}^{3+}) \epsilon \rho l} \quad \text{Ecuación I.1}$$

Donde ΔA es la diferencia entre la absorbancia del dosímetro irradiado y sin irradiar, $G(\text{Fe}^{3+})$ es el rendimiento radiolítico del ion férrico, (en esta ecuación se da el valor G en $\mu\text{mol}/\text{J}$), ϵ es el coeficiente de absorbtividad molar del ion férrico, ρ es la densidad de la disolución y l es la longitud del paso óptico. A 25 °C se conoce que $\epsilon = 220.5 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$ ($\lambda = 304$ nm), $\rho = 1024 \text{ kgm}^{-3}$ [35] y generalmente $l = 0.01$ m, por lo que la ecuación I.1 se transforma en:

$$D = 280\Delta A \text{ Gy} \quad \text{Ecuación I.2}$$

I.4. Química de Radiaciones

La Química de Radiaciones es la ciencia que estudia los cambios químicos inducidos por la radiación ionizante en la materia [41], donde al proceso involucrado se le llama radiólisis.

La radiólisis es dividida para su estudio en tres etapas. La etapa inicial o física ocurre desde el primer contacto de la radiación ionizante con la materia hasta 10^{-15} segundos

después de iniciada la irradiación. En ese lapso, la radiación ionizante produce especies excitadas y iónicas, además de electrones, formando cúmulos cuya distribución espacial es heterogénea. La segunda etapa llamada fisicoquímica, que va de 10^{-15} a 10^{-9} segundos después de iniciada la irradiación, incluye la relajación, autoionización y disociación de las especies formadas en la etapa anterior, así como la termalización y solvatación de los electrones generados. En este lapso, el sistema irradiado alcanza el equilibrio térmico. La última etapa o química, que corresponde a un periodo mayor que 10^{-9} segundos después de la irradiación, involucra la difusión y la intra e inter reacción de las especies formadas, incluyendo a otras presentes en el medio de reacción [42, 43].

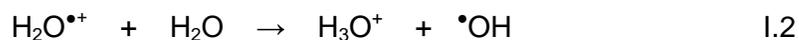
I.4.1. Radiólisis del agua

Los efectos de la radiación ionizante en el agua [44] y disoluciones acuosas han sido estudiados ampliamente. Estos estudios han sido motivados, en parte, para entender los efectos de la radiación en sistemas biológicos y en los depósitos de agua en actividades nucleares [42]. A continuación se hará una breve revisión de la radiólisis del agua, en ausencia de oxígeno, cuando ésta se irradia con rayos γ provenientes de cobalto 60 o con electrones rápidos, dado que estas fuentes son las que más se utilizan en trabajos similares a este proyecto.

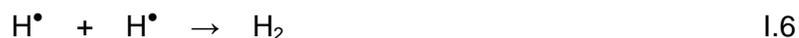
La radiación ionizante al interactuar con el agua provoca la ionización de ésta dando lugar a la producción de un radical catiónico y a un electrón ($\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$ y e^- , reacción I.1), que provienen primordialmente del efecto Compton. Además, dicha interacción genera moléculas de agua excitadas (H_2O^* , interacción 1.a). Lo anterior ocurre en la llamada etapa física y, como se comentó arriba, estas tres especies se distribuyen en el medio formando cúmulos dispersos heterogéneamente.



Posteriormente, dentro de la etapa fisicoquímica, estas tres especies dispersan la energía que contienen dando origen a otras especies reactivas. El catión radical del agua reacciona con una molécula de agua para producir un ion hidronio (H_3O^+) y un radical hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$, reacción I.2). La molécula de agua excitada se disocia homolíticamente produciendo al radical hidroxilo y a un átomo de hidrógeno (H^{\bullet} , reacción I.3). El electrón, formado en la reacción 1, colisiona con moléculas de agua, promoviendo la ionización y excitación de éstas hasta que la energía cinética de aquél disminuye y, por efecto de su carga, orienta a las moléculas que le rodean para solvatarlo (interacción I.b).



Las especies reactivas formadas en la etapa fisicoquímica (H_3O^+ , $\bullet\text{OH}$, H^\bullet y e_{ac}^-) se difunden de los cúmulos en los que se generaron para reaccionar entre ellas mismas o con más moléculas de agua. Dichas reacciones quedan dentro de la etapa química y son las siguientes [32, 33, 42, 45]:



Las reacciones anteriores muestran la formación de dos nuevas especies: H_2 y H_2O_2 (reacciones I.6 y I.7).

En cuanto al rendimiento radiolítico de las especies generadas al irradiar agua, se tienen valores G que son aceptados internacionalmente y se consideran de referencia, sobre todo aquéllos obtenidos en agua neutra, a 25 °C y usando rayos γ de una fuente de cobalto 60 [46, 47]. Estos valores se muestran en la tabla I.1.

Si bien es cierto que hay consenso en estos datos, ellos se pueden ver modificados por la presencia de impurezas o aditivos, el pH, el tipo de radiación ionizante empleado, la temperatura, etc. [48].

Tabla I.1. Valores G de las especies producidas al irradiar agua neutra con rayos γ .

Especie	Valor G, Moléculas/100 eV
e_{ac}^-	2.71
$\bullet\text{OH}$	2.74
H^\bullet	0.60
H_2	0.45
H_2O_2	0.70

El efecto del pH en los productos generados en la radiólisis del agua está elucidado totalmente. A valores de pH mayores que 5 y menores que 10 se identifica que los valores G son, prácticamente, independientes del nivel de acidez (figura I.4) [33, 49].

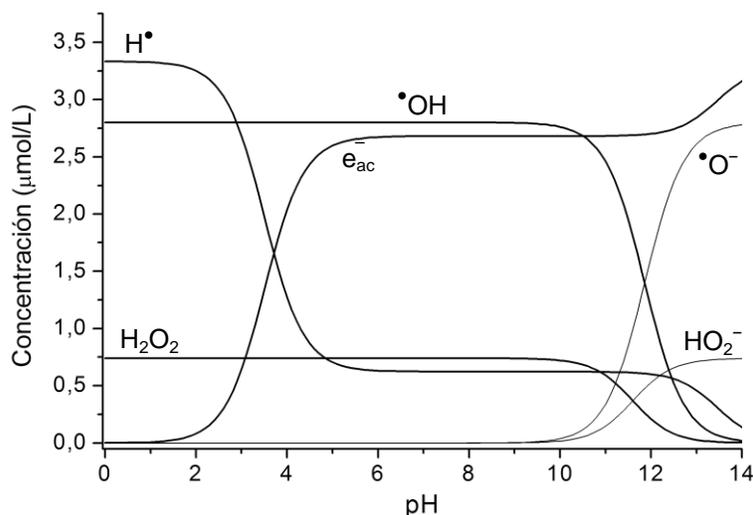


Figura I.4. Dependencia de los valores G de los productos radiolíticos del agua en función del pH.

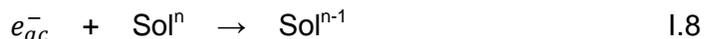
Para culminar esta sección conviene notar que de todas las especies formadas en la radiólisis del agua, tres son de gran interés tanto por su reactividad como por su concentración, éstas son el radical $\bullet\text{OH}$ que es una especie oxidante potente y dos especies reductoras muy reactivas; e_{ac}^- y $\text{H}\bullet$. Ahora bien, puesto que el agua es el principal componente de las disoluciones acuosas diluidas, en la radiólisis de éstas se producen mayoritariamente las especies reactivas del agua.

A continuación se describen concisamente algunas características de e_{ac}^- , $\text{H}\bullet$ y $\bullet\text{OH}$, así como sus reacciones particulares con solutos cuando se irradian disoluciones acuosas diluidas [33, 45].

I.4.1.1. Reactividad del e_{ac}^- en disoluciones acuosas diluidas

El electrón hidratado es una especie reductora potente ($E^\circ = -2.9 \text{ V}$), con una absorción amplia de luz visible e infrarroja ($\lambda_{\text{máx}} = 720 \text{ nm}$) y una vida media de 0.21 ms.

Las reacciones en las que el electrón hidratado interacciona con los solutos (Sol) se pueden escribir como:



La reacción I.8 es representativa de la interacción entre el electrón hidratado y solutos electrofílicos, por ejemplo: halogenuros aromáticos y alifáticos, compuestos carbonílicos, olefinas conjugadas, tioles, disulfuros, nitrocompuestos y cationes metálicos oxidantes [33]. Las especies formadas en la reacción I.8 pueden ser tanto radicales como cationes, donde las primeras suelen ser especies intermediarias.

Dentro de las múltiples reacciones en las que está involucrado el electrón hidratado, una muy importante es con el óxido nitroso (N_2O), la cual procede de acuerdo a:



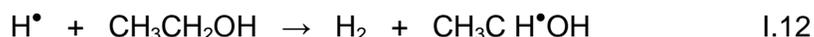
En una disolución acuosa saturada con N_2O , la reacción global (reacciones I.9 y I.10) tiene asociada una constante de rapidez compuesta de $k_{I.9+I.10} [N_2O] = 2.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, lo que permite explicar que los electrones hidratados reaccionan rápidamente con el gas para producir más radicales hidroxilo de los que originalmente se forman en la radiólisis del agua [50].

I.4.1.2. Reactividad del H^\bullet en disoluciones acuosas diluidas

El átomo de hidrógeno (H^\bullet) es una especie reductora menos potente que el electrón hidratado, ya que tiene un $E^\circ = -2.3 \text{ V}$. Además, el átomo de hidrógeno no absorbe significativamente radiación visible ni infrarroja o ultravioleta.

Las reacciones del H^\bullet en disoluciones neutras o ligeramente alcalinas son de poca importancia, debido a su rendimiento radiolítico de 0.6 (tabla I.1) y potencial de reducción bajos, siendo el electrón hidratado la especie reductora predominante en dichas condiciones de trabajo. Sin embargo, en medios fuertemente ácidos, el H^\bullet se vuelve en el reductor predominante a causa de la interconversión entre especies reductoras (reacción I.4).

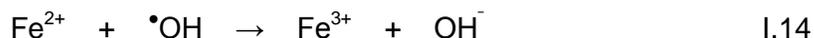
Hay tres reacciones que ejemplifican la reactividad del H^\bullet : reduciendo cationes metálicos para generar iones hidronio como se representa en la reacción I.11; abstrayendo átomos de hidrógeno para generar hidrógeno molecular y especies radicales de acuerdo a la reacción I.12 y adicionándose a compuestos insaturados para producir un radical como se evidencia en la reacción I.13.



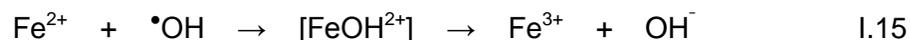
I.4.1.3. Reactividad del $\cdot OH$ en disoluciones acuosas diluidas

El radical hidroxilo es la especie más oxidante ($E^\circ = 2.72 \text{ V}$) formada en la radiólisis del agua (reacciones I.2 e I.3). En presencia de N_2O , el rendimiento radiolítico del $\cdot OH$ es prácticamente el doble ($G \approx 0.57 \mu\text{mol/J} = 5.5 \text{ moléculas/100 eV}$) del obtenido en agua pura (tabla I.1), lo cual se debe a la producción de este radical vía las reacciones I.9 e I.10.

Dado el carácter oxidante del radical $\cdot OH$, éste acepta electrones de especies reductoras para formar iones hidroxilo, sobre todo con cationes metálicos como se ejemplifica en la reacción I.14.



Del estudio de mecanismos de reacción entre el radical $\cdot\text{OH}$ y otras especies, se conoce que, generalmente, la reacción procede en dos pasos; una reacción de adición y consecutivamente una de eliminación, que para la reacción I.14 se indica en la reacción I.15.



Además de oxidante, el radical $\cdot\text{OH}$ es un electrófilo y, debido a esta característica, se adiciona a especies insaturadas. En compuestos aromáticos se observa esta tendencia para culminar con una reacción de eliminación como en el caso del fenol (reacción I.16). En compuestos con enlaces saturados, el radical $\cdot\text{OH}$ reacciona de manera semejante al radical $\text{H}\cdot$, esto es, abstrae átomos de hidrógeno para formar agua y otros radicales (reacción I.17).



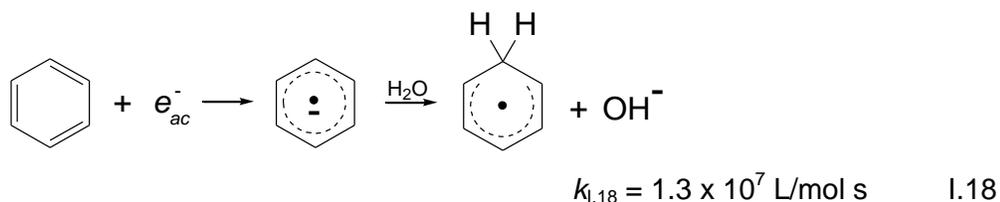
I.5. Radiólisis de compuestos aromáticos en disolución acuosa

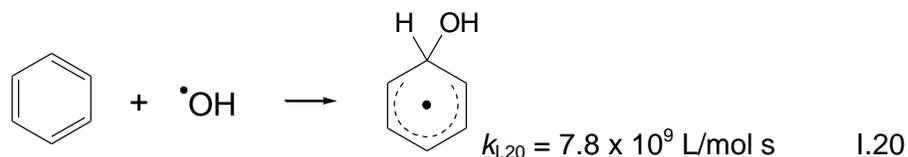
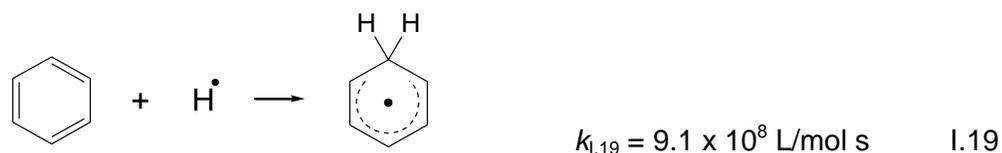
La radiólisis de disoluciones acuosas diluidas de compuestos aromáticos produce, principalmente, las tres especies reactivas del agua ($\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$ y e_{ac}^-), las cuales reaccionan con los solutos, en este caso, con los compuestos aromáticos. Las tres especies se adicionan al anillo aromático y, de haberlos, a sus sustituyentes. La proporción de especies reactivas del agua que reaccionan con el anillo aromático y sus sustituyentes depende, en buena medida, de la densidad electrónica de los sustituyentes y de las posiciones libres en el anillo aromático como se muestra a continuación.

Como preámbulo al tema por tratar, en este trabajo se usarán el término: productos radiolíticos primarios para referirse a las primeras especies estables que se forman cuando el compuesto de estudio (soluta de interés) reacciona con las especies reactivas provenientes de la radiólisis del agua.

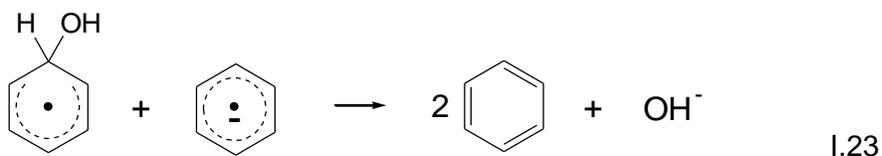
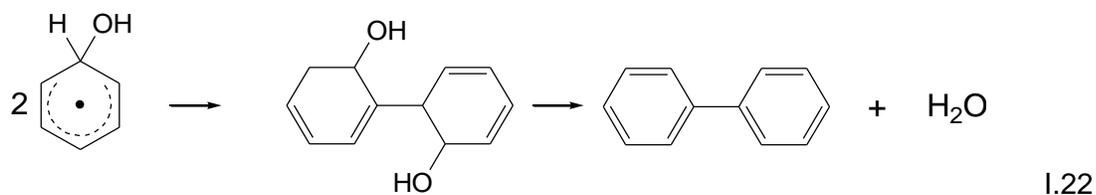
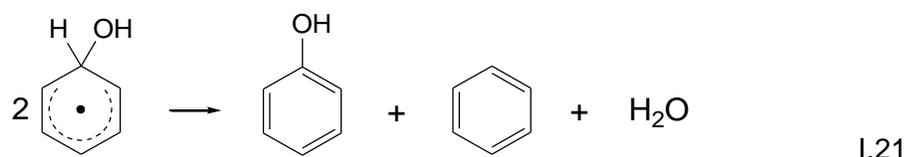
I.5.1. Benceno

El compuesto aromático representativo es, sin lugar a duda, el benceno, por lo que se exponen las reacciones ocurridas entre este compuesto y las tres principales especies reactivas del agua en ausencia de oxígeno [35, 51].



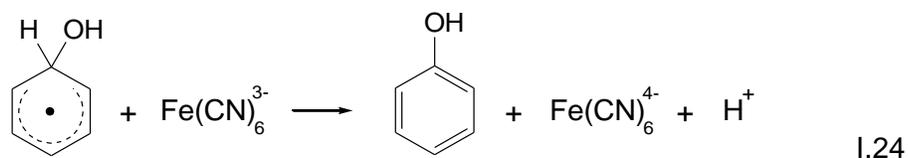


Las especies formadas en las reacciones I.18, I.19 e I.20 se desproporcionan (reacción I.21), dimerizan (reacción I.22) y reaccionan entre ellas (reacción I.23), de tal manera que en las disoluciones irradiadas de benceno se identifica una mezcla de fenol, hidroxiciclohexadienos, bifenilo, etc.



Una revisión minuciosa de las constantes de rapidez de las reacciones I.18, I.19 e I.20 y de los rendimientos radiolíticos de las especies e_{ac}^- , H^\bullet y $\text{}^\bullet\text{OH}$ permite notar que, en medios neutros o ligeramente ácidos ($\text{pH} > 3$) o básicos ($\text{pH} < 10$), es el radical $\text{}^\bullet\text{OH}$ el que reacciona cuantiosamente con el benceno y, por ende, el radical hidroxiciclohexadienilo (generado en la reacción I.20) es la principal especie transitoria que se forma, más aún si se ha propiciado el predominio del radical $\text{}^\bullet\text{OH}$.

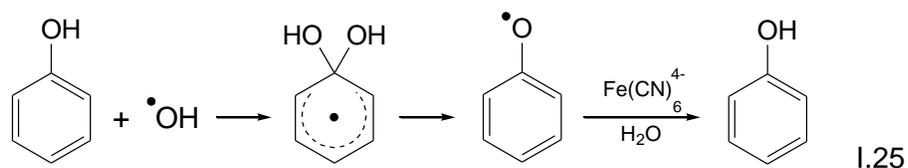
En condiciones controladas (medio oxidante impuesto por $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, saturado con N_2O) es posible oxidar cuantitativamente al radical hidroxiciclohexadienilo para formar al fenol (reacción I.24), que viene siendo el producto radiolítico primario de la radiólisis de una disolución acuosa de benceno [52-54].



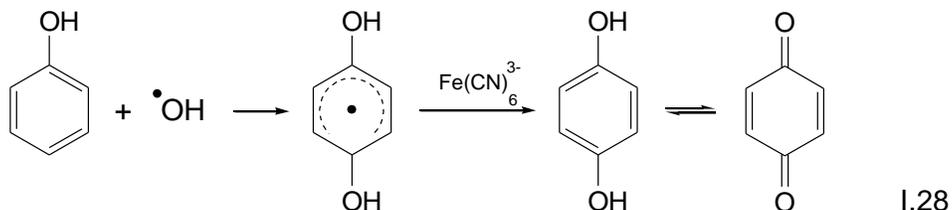
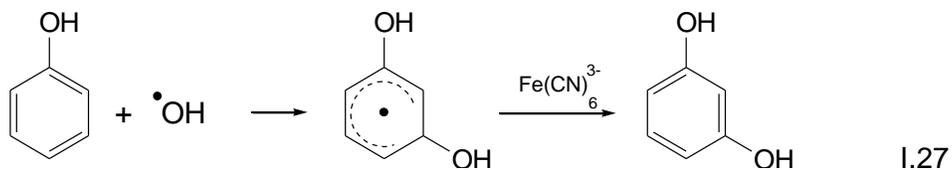
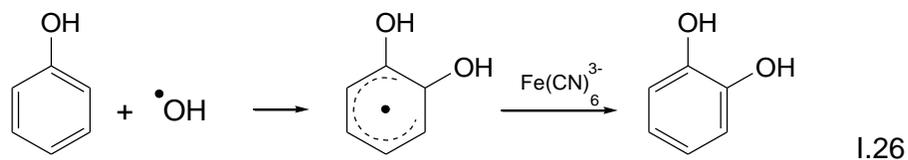
I.5.2. Benceno sustituido

I.5.2.1. Fenol

En la radiólisis de disoluciones acuosas de fenol, en presencia de N_2O y $K_3Fe(CN)_6$, el radical $\cdot OH$ se adiciona a las cuatro posiciones no equivalentes del anillo aromático, para producir cuatro radicales dihidroxiciclohexadienilos diferentes. La adición del radical $\cdot OH$ a la posición 1 o *ipso* del fenol produce el radical 1,1-dihidroxiciclohexadienilo, el cual se deshidrata dando origen al radical fenoxilo y éste, a su vez, es reducido para generar fenol nuevamente (reacción 1.25).



La adición del radical $\cdot OH$ a las posiciones *orto*, *meta* y *para* del fenol genera los respectivos radicales dihidroxiciclohexadienilos que reaccionan con el ferricianuro para producir catecol (Cat) (reacción 1.26), resorcinol (Res) (reacción 1.27) e hidroquinona (HQ) (reacción 1.28), respectivamente [55, 56]. Ésta última, por la presencia del ferricianuro, es oxidada parcialmente para generar *p*-benzoquinona (pBQ) [56].



La cuantificación de los productos radiolíticos primarios del fenol (catecol, resorcinol e hidroquinona) permite conocer los rendimientos radiolíticos iniciales de éstos. Los valores G son 2.95, 0.48 y 2.01 para el catecol, el resorcinol y la hidroquinona (HQ + pBQ), respectivamente [56, 57]. De experimentos realizados mediante radiólisis de pulsos, se ha identificado que el radical fenoxilo (adición del radical $\cdot OH$ a la posición *ipso*) tiene asociado un

valor G de 0.42 que, en conjunto con los anteriores, suman un total de 5.86, siendo este valor muy cercano al valor G del radical $\bullet\text{OH}$, lo que permite saber que prácticamente la totalidad de esta especie se adiciona al fenol en sus diferentes posiciones [56].

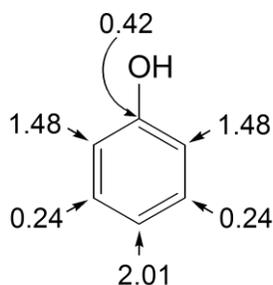
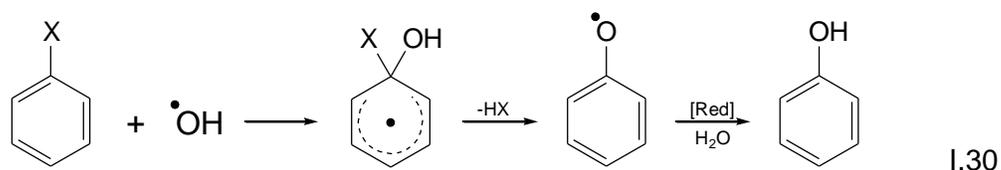
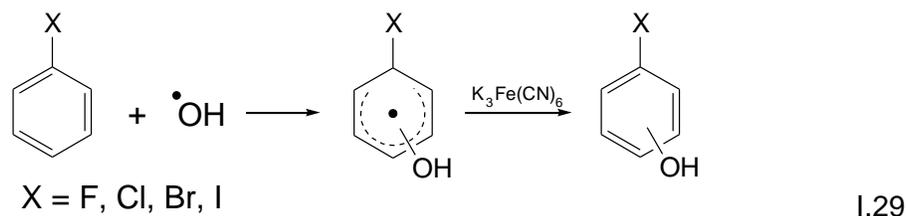


Figura I.5. Rendimientos radiolíticos iniciales por posición para el fenol.

Ahora bien, los valores G iniciales de los productos radiolíticos primarios del fenol (figura I.5) permiten conocer, de manera indirecta, la distribución de la densidad electrónica del anillo aromático en este compuesto. Esto es, hay mayor densidad electrónica en la posición *para*, seguida de la posición *orto* y, con menor, en la posición *meta*. Lo anterior es atribuido a que el grupo $-\text{OH}$ dona densidad electrónica al anillo, principalmente a las posiciones *orto* y *para* [56].

I.5.2.2. Halobencenos

El análisis de la radiólisis de disoluciones acuosas de halobencenos, saturadas con N_2O en medio neutro y en presencia de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, indican que el radical $\bullet\text{OH}$ se adiciona cuantitativamente a los halobencenos [58-62]. Además, se identifica la formación de un radical hidroxiciclohexadienilo halogenado cuando el radical $\bullet\text{OH}$ se adiciona a la posición *orto*, *meta* o *para* de los halobencenos que, al ser oxidado por el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, produce al *orto*, *meta* o *para*-halofenol (reacción I.29) en diferentes proporciones. La adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* de los halobencenos genera al halogenuro correspondiente y al radical fenoxilo que, a su vez, da origen al fenol (reacción I.30) [58, 59, 63-66].



De los estudios de Eberhardt [59] sobre el fluorobenceno, de Bathia [64] sobre el bromobenceno y de Ramos [66] sobre los cuatro alómbencenos, se cuenta con los valores G iniciales para los cuatros productos radiolíticos primarios de los halobencenos (tabla I.2). De

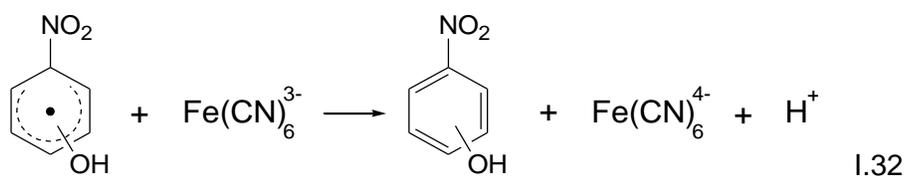
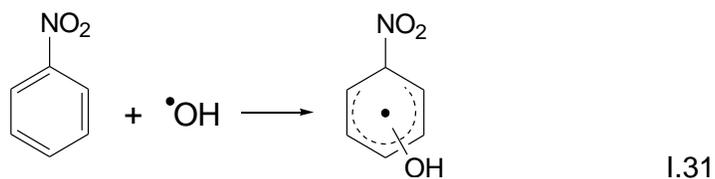
los valores G iniciales de la tabla I.2 se identifica que en los halobencenos hay una mayor adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *para*, seguido de la *orto* y, en, menor medida, la posición *meta*. Esta secuencia está relacionada con la distribución de carga en las posiciones del anillo aromático de los halobencenos, es decir, que en las posiciones *para* y *orto* es abundante la densidad electrónica y en la posición *meta* es deficiente. Además, se identifica que la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* depende del tamaño del halógeno [66].

Tabla I.2. Valores G de los cuatro productos radiolíticos de los halobencenos [66]

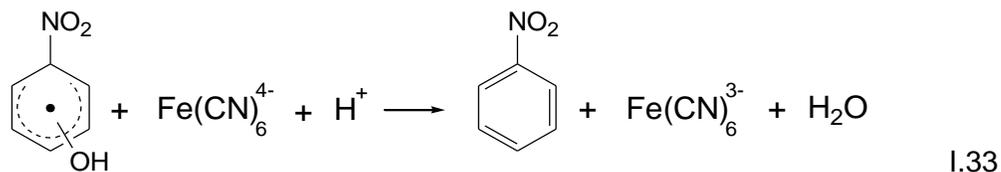
Halobenceno	Fenol	Halofenol		
		<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
Fluorobenceno	0.38	1.22 x 2	0.52 x 2	2.01
Clorobenceno	0.04	1.23 x 2	0.53 x 2	1.53
Bromobenceno	0.06	1.24 x 2	0.52 x 2	1.33
Yodobenceno	0.08	1.29 x 2	0.50 x 2	1.17

I.5.2.3. Nitrobenceno

La oxidación radiolítica del nitrobenceno en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ produce principalmente los tres isómeros del nitrofenol. Además, se detecta que la proporción de los isómeros no es dependiente de la razón de dosis y que se forma fenol únicamente cuando las disoluciones absorben dosis mayores que 10 kGy [63]. De estudios realizados con radiólisis de pulsos, se identifica que el radical $\bullet\text{OH}$ se adiciona a todas las posiciones del nitrobenceno excepto al grupo nitro, o bien, de manera insignificante. De los mismos análisis se reconoce que el radical $\bullet\text{OH}$ se adiciona al nitrobenceno para generar tres diferentes radicales hidroxinitrociclohexadienilo (reacción I.31), que son oxidados por el ferricianuro para generar los correspondientes nitrofenoles (reacción I.32) [63, 67].



El ferrocianuro generado en la reacción I.32 reduce selectivamente a los radicales *o*- y *p*-hidroxinitrociclohexadienilos para generar nitrobenceno de acuerdo a la reacción I.33 [67].



También se identifica que el valor G de degradación del nitrobenceno no depende de la razón de dosis ni de la presencia de agentes oxidantes adicionados. Así mismo se nota que el valor G de degradación del nitrobenceno no es igual a la suma de los valores G de los nitrofenoles formados (tabla I.3) que, aunado a las propiedades redox de los mismos, permite proponer la existencia de reacciones de desproporción de los radicales hidroxinitrociclohexadienilo (reacción I.34), de tal manera que por cada mol de nitrofenol formado se regenera una mol de nitrobenceno. Este hecho se confirma al conocer que la proporción de los valores G de los *o*-, *m*- y *p*-nitrofenoles determinados en presencia del $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ es diferente a la proporción de los valores G de los radicales *o*-, *m*- y *p*-hidroxinitrociclohexadienilo. Dicha falta de correlación se debe a la existencia de las reacciones secundarias I.33 e I.34 [68].

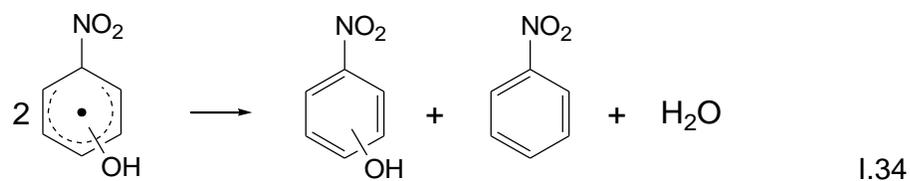


Tabla I.3. Valores G de los productos radiolíticos (nitrofenoles) del nitrobenceno [68].

G (-Nitrobenceno)	Nitrofenol		
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
3.7	0.6	0.9	0.6

I.5.2.4. Ácido benzoico

Los resultados del análisis por radiólisis de pulsos de disoluciones acuosas de ácido benzoico, en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, señalan que el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona principalmente a las posiciones *orto*, *meta* y *para* del ácido benzoico, dando origen a radicales hidroxicarboxilciclohexadienilos (reacción I.35). Estos radicales son oxidados cuantitativamente por el ferricianuro para generar los respectivos ácidos hidroxibenzoicos

(reacción I.36) [69, 70]. Además, debido a la descarboxilación inducida por el radical $\bullet\text{OH}$, se produce fenol [70]. Los valores G iniciales del fenol y de los ácidos *o*-, *m*- y *p*-hidroxibenzoicos se muestran en la tabla I.4. [69].

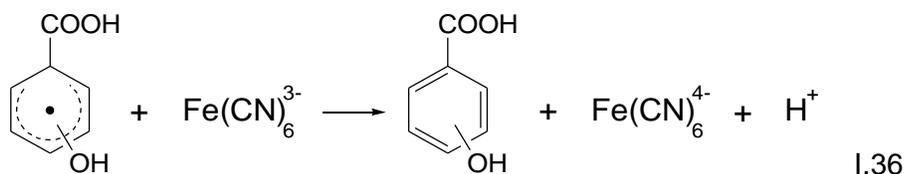
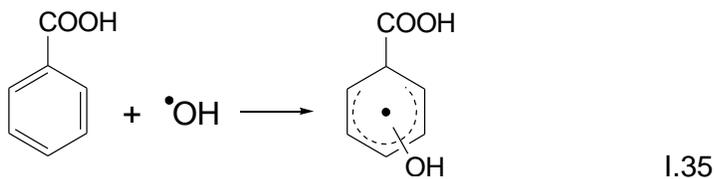


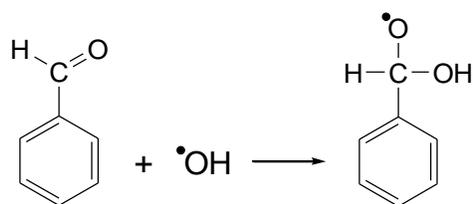
Tabla I.4. Valores G de los productos radiolíticos (fenol y ácidos hidroxibenzoicos) del ácido benzoico [69].

Fenol	Ácido hidroxibenzoico		
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
0.4	1.7	2.3	1.2

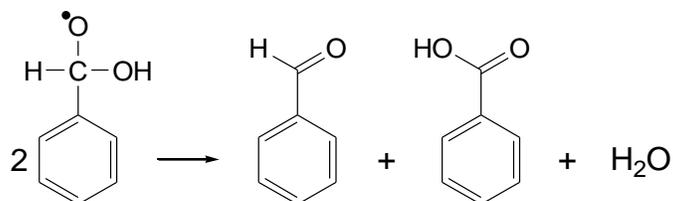
Puesto que las constantes de rapidez de reacción entre el ferricianuro y los radicales hidroxicarboxilciclohexadienilo (reacción I.36) son relativamente pequeñas ($k_{1.36} = 2 \times 10^5$ L/mol s), se espera que a baja concentración de ferricianuro predominen reacciones secundarias [69, 71]. No obstante, en los estudios de Klein se identifica que la proporción de los radicales formados en la reacción de adición (reacción I.35) es semejante a la de los ácidos formados en la reacción de oxidación (reacción I.36), dando cuenta de que hay una baja interferencia de reacciones secundarias en los valores G publicados [69].

I.5.2.5. Benzaldehído

Los principales productos radiolíticos del benzaldehído en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ son el ácido benzoico y los *m*- y *p*-hidroxibenzaldehídos, cuyos valores G se encuentran en la tabla I.5. Los análisis realizados por Sharma y colaboradores identifican que el radical $\bullet\text{OH}$ se adiciona principalmente al grupo carbonilo (reacción I.37), más que al anillo aromático del benzaldehído, produciendo ácido benzoico como principal producto radiolítico [72]. La producción del ácido se explica mediante una reacción de desproporción (reacción I.38) del radical formado en la reacción I.37. Cabe resaltar que esta reacción propone la regeneración de benzaldehído [72, 73].



I.37



I.38

Tabla I.5. Valores G de los productos radiolíticos (ácido benzoico e hidroxibenzaldehídos) del benzaldehído [72].

Ácido benzoico	Hidroxibenzaldehído	
	<i>meta</i>	<i>para</i>
2.1	0.8	0.4

I.5.2.6. Benzonitrilo

Los estudios realizados por Chutný mediante radiólisis de pulsos permitieron conocer que el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona al anillo aromático del benzonitrilo, para producir los correspondientes radicales hidroxicianociclohexadienilo [74]. Estos radicales son oxidados cuantitativamente por el ferricianuro presente en el medio, para producir los *o*-, *m*- y *p*-hidroxibenzonitrilos. El ferrocianuro, generado por la reducción del ferricianuro, no reduce a los radicales provenientes de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al benzonitrilo como ocurre con el nitrobenzeno. De igual manera al caso del nitrobenzeno, no se detecta la formación de fenol. Los valores G obtenidos por Eberhardt para los productos radiolíticos primarios de disoluciones acuosas del benzonitrilo, en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, se presentan en la tabla I.6 [59].

Tabla I.6. Valores G de los productos radiolíticos (hidroxibenzonitrilos) del benzonitrilo [59].

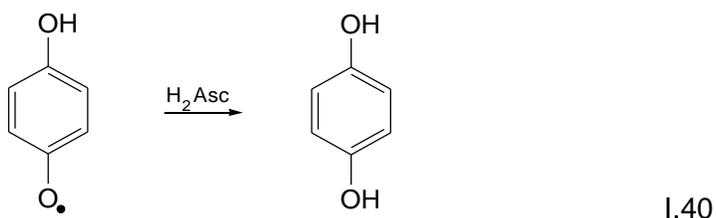
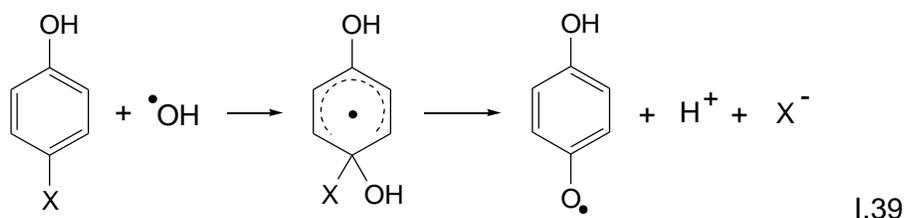
Hidroxibenzonitrilo		
<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
1.07	0.80	0.52

I.5.3. Fenol *p*-sustituido

I.5.3.1. *p*-Halofenoles

Este apartado trata sobre los estudios que, en su conjunto, se han realizado sobre la radiólisis de los *p*-halofenoles (pHF). Tal es el caso de los trabajos de Ye y Ye y Schuler, quienes irradiaron disoluciones 2 mmol/L de tres pHF (pFF, pCF y pBF) con rayos gamma (para identificar compuestos estables) [75, 76] y mediante radiólisis de pulsos (para identificar especies intermediarias) [76].

En medios neutros o ligeramente ácidos ($\text{pH} > 3$) y en presencia de N_2O y ácido ascórbico (H_2Asc) 0.2 mmol/L, el radical $\cdot\text{OH}$ forma aductos con los pHF que, al ser oxidados, generan los respectivos dihidroxihalobencenos. Por otro lado, cuando el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona a la posición *ipso* (respecto al halógeno, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ o Br) de los pHF se forma un radical halodihidroxifenilo que elimina al halógeno para generar el radical *p*-benzosemiquinona ($\text{pBSQ}\cdot$, reacción I.39). Rápidamente, el radical $\text{pBSQ}\cdot$ es reducido por el H_2Asc para producir la HQ como lo muestra la reacción I.40 [76].



La cuantificación del radical $\text{pBSQ}\cdot$, la HQ y los halogenuros (X^-) tanto en medio ácido ($\text{pH} \approx 3$) como en medio básico ($\text{pH} \approx 10$), permitió calcular los valores G de la posición *ipso* de los pHF (tabla I.7). Cabe señalar que en medios neutros o alcalinos, la HQ es oxidada por el oxígeno del aire para generar pBQ, de tal manera que el valor G de la producción de la HQ contempla la concentración total de ésta, es decir, la suma de la concentración de la HQ y la pBQ [76].

Finalmente, se concluye que los valores G de la posición *ipso* de los pHF no depende prácticamente del pH y que la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a esta posición está en función de efectos estéricos, es decir, del tamaño del halógeno [76].

Tabla I.7. Valores G de la posición *ipso* de los *p*-halofenoles.
Donde X = F, Cl o Br [76]

Compuesto	G (pBSQ [•])	G (X ⁻)		G (HQ)	G promedio
		pH ≈ 3	pH ≈ 10		
<i>p</i> -Fluorofenol	1.38	1.46	1.43	1.33	1.39
<i>p</i> -Clorofenol	0.88	0.85	0.83	0.78	0.83
<i>p</i> -Bromofenol	0.66	0.72	0.70	0.65	0.67

Los estudios de Ye y Schuler sobre el *p*-fluorofenol, además de identificar la formación de HQ en la radiólisis de este compuesto en presencia de N₂O y H₂Asc, también detectaron pequeñas cantidades de 2,4-dihidroxi fluorobenceno (4-fluororresorcinol, 4-F-Res) y 3,4-dihidroxi fluorobenceno (4-fluorocatecol, 4-F-Cat) [76].

Por otro lado, la radiólisis como método para tratar aguas residuales ha motivado numerosos estudios sobre la degradación total o parcial del *p*-clorofenol [77-87]. De estos estudios, el realizado por Schimid y colaboradores en el que irradian disoluciones acuosas del pCF en presencia de N₂O, encuentra que los principales productos radiolíticos son el 4-clorocatecol (4-Cl-Cat) y la HQ. Además, se detectan pequeñas cantidades del 4-clororresorcinol (4-Cl-Res) y se identifica que en ausencia de un oxidante externo (diferente al oxígeno), los radicales formados de la adición del radical [•]OH al pCF llevan a cabo reacciones de desproporción [79].

El estudio realizado por Komiya y colaboradores sobre la radiólisis de disoluciones acuosas del *p*-bromofenol, en presencia de N₂O, permitió identificar algunos productos radiolíticos de dicho compuesto, éstos son la HQ, el 4-bromocatecol (4-Br-Cat), el 4-bromorresorcinol (4-Br-Res) y un dímero del pBF, siendo el 4-Br-Cat el principal producto radiolítico. Así mismo, se identificó la formación de bromuros, la cual se adjudicó exclusivamente a la adición del electrón hidratado al pBF y no a la reacción del átomo de hidrógeno o del radical [•]OH con el pBF [88].

En cuanto a la adición del radical [•]OH al *p*-yodofenol ($k = 9.3 \times 10^9$ L / mol s) es rápida y semejante a la de los otros tres pHF. Si bien es cierto que el electrón hidratado es el principal responsable de la eliminación de yoduro a partir del pYF, en presencia de N₂O, el radical [•]OH es la especie que contribuye a la eliminación de dicho halogenuro, aunque en pequeñas cantidades [89].

I.5.3.2. *p*-Nitrofenol

El estudio de la degradación de los nitrofenoles en aguas residuales ha motivado la radiólisis de los mismos, ya sea con radiación γ o con haces de electrones [90-93]. Con ésta última técnica se ha detectado que el radical $\cdot\text{OH}$, formado en presencia de N_2O , lleva a cabo dos tipos de reacciones con el pNF: la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático, que da origen a compuestos dihidroxilados y la oxidación del pNF vía la transferencia de un electrón, la cual predomina cuando el anión del pNF abunda ($\text{pH} > 7.16$) [93].

I.5.3.3. Ácido *p*-hidroxibenzoico

En medio neutro, el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona a las cuatro posiciones diferentes del ácido *p*-hidroxibenzoico. Cuando el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona a las posiciones *ipso*, *orto* y *meta* respecto al grupo carboxilo forma los radicales respectivos que, al ser oxidados cuantitativamente, dan origen a la HQ, al ácido 2,4-dihidroxibenzoico (A2,4DHB) y al ácido 3,4-dihidroxibenzoico (A3,4DHB) [94-96]. Los valores G de los productos radiolíticos del ApHB, cuando el oxidante empleado es el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, fueron determinados mediante análisis de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) y electroforesis capilar (EC), los cuales se muestran en la tabla I.8. Asimismo, se identifica que, por radiólisis de pulsos, el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona también a la posición *para*, es decir, la posición que ocupa el grupo -OH [95].

Tabla I.8. Valores G de los productos radiolíticos del ApHB. Los productos radiolíticos fueron separados y cuantificados por dos métodos: CLAR y EC [96]

Método de separación	A2,4DHB	A3,4DHB	HQ
CLAR	0.05 x 2	1.00 x 2	0.53
EC	0.05 x 2	1.00 x 2	0.55
Promedio	0.05 x 2	1.00 x 2	0.54

I.5.3.4. *p*-Hidroxibenzaldehído

En cuanto al *p*-hidroxibenzaldehído, actualmente se cuenta únicamente con estudios de radiólisis de pulsos, en los cuales se identifica que el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona al anillo aromático del pHBA [97, 98].

I.5.3.5. *p*-Hidroxibenzonitrilo

Finalmente, la búsqueda de publicaciones sobre la radiólisis del *p*-hidroxibenzonitrilo permitió identificar que, hasta la fecha, no hay publicaciones sobre el tema ni por radiólisis de pulsos.

I.6. Separación de los productos radiolíticos primarios de los fenoles *p*-sustituídos

Algunas investigaciones realizadas en el campo de la química de radiaciones, fotoquímica y química ambiental han requerido de la separación de los productos radiolíticos primarios de los FpS estudiados. En las secciones siguientes se comenta sobre los métodos empleados para efectuar tales separaciones, en los que CLAR, EC y la cromatografía de gases (CG) son las principales técnicas utilizadas.

I.6.1. *p*-Halofenoles

Las características de algunas técnicas publicadas que emplean a CLAR para separar los productos radiolíticos del pFF, pCF, pBF y pYF se encuentran en las tablas I.9, I.10, I.11 e I.12, respectivamente.

Tabla I.9. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pFF

Productos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ, pBQ, 4-F-Cat y 4-F-Res	LiChrosorb RP-18 con partícula de 5 μm de diámetro	Acetonitrilo y una disolución acuosa de AAC al 0.3 %	Arreglo de diodos	76
HQ y, pBQ	Spherisorb ODS-2 con partícula de 5 μm de diámetro	40 % de metanol y 60 % de una disolución acuosa de fosfatos a pH 3	UV	99

Tabla I.10. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pCF

Productos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ y pBQ	LiChrosorb RP-18 con partícula de 5 μm de diámetro	Acetonitrilo y una disolución acuosa de AAC al 0.3 %	Arreglo de diodos	76
HQ, 4-Cl-Cat y 4-Cl-Res	ODS 2 RP-18 con partícula de 5 μm de diámetro	Mezcla inicial: 80% de agua y 20 % de metanol. De 5 a 10 minutos un gradiente hasta que la composición final fue de 65 % de agua y 35 % de metanol	UV con $\lambda = 210, 225$ y 280 nm	79
HQ, pBQ, 4-Cl-Cat y 4-Cl-Res	Spherisorb ODS-2 con partícula de 5 μm de diámetro	40 % de metanol y 60 % de una disolución acuosa de fosfatos a pH 3	UV	99
HQ, pBQ, 4-Cl-Cat y 4-Cl-Res	Supelcosil C18	40 % de metanol y 60 % de una disolución acuosa de ácido acético al 0.15 %	Arreglo de diodos	100

Tabla I.10. Continuación. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pCF

Productos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ y 4-Cl-Res	LiChrospher RP Select B con partícula de 5 µm de diámetro y de 250 x 4 mm	Metanol y una disolución acuosa de ácido acético 0.05 mol/L a pH 5.9 ajustado con amoníaco. Se usó modo de elución en gradiente	Arreglo de diodos	101

Tabla I.11. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pBF

Compuestos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ y pBQ	LiChrosorb RP-18 con partícula de 5 µm de diámetro	Acetonitrilo y una disolución acuosa de AAc al 0.3 %	Arreglo de diodos	76
HQ, pBQ y 4-Br-Res	Spherisorb ODS-2 con partícula de 5µm de diámetro	40 % de metanol y 60 % de una disolución acuosa de fosfatos a pH 3	UV	99

Tabla I.12. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pYF.

Compuestos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ y pBQ	Spherisorb ODS-2 con partícula de 5µm de diámetro	40 % de metanol y 60 % de una disolución acuosa de fosfatos a pH 3	UV	99

Los compuestos indicados en las cuatro tablas anteriores fueron separados de manera adecuada.

De manera particular se citan algunos trabajos realizados usando la cromatografía de gases. Así los productos radiolíticos del pCF y del pBF fueron separados por este método. Tal es el caso del trabajo de Liu y colaboradores [84] y Zhong y colaboradores [102], quienes lograron la separación adecuada de fenol, HQ, 4-Cl-Cat y 4-Cl-Res (productos radiolíticos del pCF) al hacer uso de una columna capilar y un espectrómetro de masas de impacto electrónico como sistema de detección. Cabe señalar que Zhong y colaboradores realizaron una derivatización previa a la separación de los compuestos citados.

Por otro lado, Koyima y colaboradores realizaron la separación de HQ, 4-Br-Cat y 4-Br-Res (productos radiolíticos del pBF) al derivatizarlos, empleando una columna capilar y un espectrómetro de masas como sistema de detección [88].

I.6.2. *p*-Nitrofenol

La identificación y separación de algunos intermediarios de la degradación del pNF, que a su vez son productos radiolíticos del pNF, fue realizada por Yu y colaboradores con las condiciones de trabajo mostradas en la tabla I.13.

Tabla I.13. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del pNF

Productos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ, pBQ y 4-NO ₂ -Cat	ZORBAX Eclipse XDB-C18 con partícula de 5 µm de diámetro y de 4.6 x 150 mm	30 % de metanol y 70 % de agua	Arreglo de diodos	91

I.6.3. Ácido *p*-hidroxibenzoico

La separación de los productos radiolíticos primarios del ApHB, vía CLAR, se ha efectuado en estudios de la radiólisis del ApHB [95, 103] y del ácido salicílico [104], así como de la electrólisis del ácido benzoico [105] de acuerdo a lo mostrado en la tabla I.14.

Tabla I.14. Características de CLAR para separar los productos radiolíticos del ApHB

Productos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
HQ, pBQ, A2,4DHB y A3,4DHB	Waters Novapak C18 de 100 x 8 mm	95% de acetonitrilo y 5 % de una disolución 20 mmol/L de fosfatos a pH 3.0 en gradiente.	UV con $\lambda = 295$ y 254 nm	95
HQ, pBQ, A2,4DHB y A3,4DHB	Altima C18 con partícula de 3 µm de diámetro y de 50 x 4.6 mm	5 % de metanol, 20 % de ácido hexanosulfónico 5 mmol/L en agua y 75 % de ácido acético al 1 % en agua.	Arreglo de diodos	96
A3,4DHB	Spherisorb ODS 2 RP-18 con particular de 5 µm	10% de metanol y 90 % de una disolución acuosa de ácido fosfórico al 0.1 %	Arreglo de diodos	103
A2,4DHB	C18	Metanol y disolución acuosa de ácido acético al 1 % en gradiente	Arreglo de diodos	104
HQ, pBQ, A2,4DHB y A3,4DHB	Hypersil BDS C8 de 25 cm x 4.6 mm	35% de metanol y 61 % de agua y 4 % de ácido acético glacial en gradiente.	UV con $\lambda = 280$ y 313 nm	105

El estudio de la radiólisis de los ácidos hidroxibenzoicos realizado por Esparza [96], además de CLAR, empleó la EC como segundo método para separar los productos radiolíticos del ApHB.

I.6.4. *p*-Hidroxibenzaldehído

El análisis de compuestos aromáticos en semillas comestibles permitió identificar y separar, entre otros, al 3,4-dihidroxibenzaldehído (3,4DHBA) [106], que es uno de los productos radiolíticos del pHBA. Las condiciones de separación, vía CLAR, se muestran en la tabla I.15.

Tabla I.15. Características de la CLAR para separar los productos radiolíticos del pHBA

Productos separados	Columna	Fase móvil	Detector	Ref.
3,4DHBA	Zorbax SB C18 con partícula de 3.5 μm de diámetro y de 4.6 x 75 mm	Acetonitrilo y una disolución acuosa de ácido acético al 0.5 % en modo gradiente.	Arreglo de diodos	106

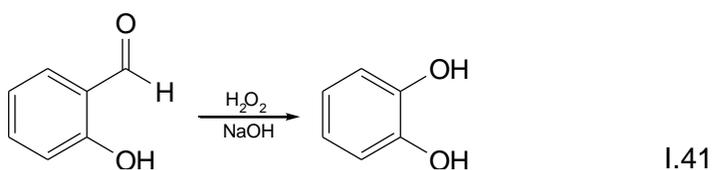
I.6.5. *p*-Hidroxibenzonitrilo

Para concluir esta sección cabe resaltar que, actualmente, no hay informes sobre métodos para separar los productos radiolíticos del *p*-hidroxibenzonitrilo.

I.7. Síntesis de catecoles

I.7.1. Reacción de Dakin

La reacción de Dakin es uno de los métodos más versátiles para sintetizar derivados del catecol [107] y consiste en la sustitución del grupo carbonilo de salicilaldehídos o acetofenonas por un grupo hidroxilo, el cual proviene del peróxido de hidrógeno en medio básico. Como ejemplo se muestra la síntesis del catecol a partir del salicilaldehído (reacción I.41) [108].



Hansen y Skattebøl han informado sobre la síntesis del 4-fluorocatecol y del 4-bromocatecol a partir de halofenoles o halosalicilaldehídos con rendimientos del 65 % [107]. La propuesta experimental de estos investigadores fue considerada para sintetizar los catecoles arriba citados.

II. Objetivos

El desarrollo experimental del proyecto de tesis estuvo motivado por el siguiente:

Objetivo general

- Estudiar el efecto de los sustituyentes en la radiólisis de fenoles *p*-sustituídos en disolución acuosa.

La consecución del objetivo anterior está ligada al logro de los siguientes:

Objetivos particulares

De la Química Analítica

- Separar los productos radiolíticos con resolución apropiada para su correcta cuantificación de: *p*-fluorofenol, *p*-clorofenol, *p*-bromofenol, *p*-yodofenol, *p*-nitrofenol, ácido *p*-hidroxibenzoico, *p*-hidroxibenzaldehído y *p*-hidroxibenzonitrilo.
- Identificar los productos radiolíticos formados de cada uno de los compuestos en estudio.
- Cuantificar los compuestos radiolíticos primarios de cada uno de los FpS estudiados.

De la Química de Radiaciones

- Calcular los valores G de los productos radiolíticos primarios de los ocho FpS.
- Obtener las constantes de velocidad parciales y relativas por cada posición (*orto*, *meta* y *para* al grupo -OH) de la reacción de oxidación producidas por el radical $\bullet\text{OH}$ en cada uno de los fenoles sustituidos por estudiar.
- Explicar la formación de los productos radiolíticos primarios de los fenoles *p*-sustituídos debida al efecto concertado del grupo -OH y el sustituyente.
- Determinar el ataque del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* al sustituyente.

III. Sustancias y equipos

En esta sección se comenta sobre las sustancias empleadas y se detallan las características de los equipos utilizados en el trabajo experimental del proyecto de tesis.

III.1. Sustancias

Los compuestos empleados en el desarrollo de este proyecto fueron adquiridos de la compañía Sigma Aldrich, para los que el grado de pureza fue el mayor ofertado por esta compañía. El N₂O fue adquirido de Praxair con una pureza de 99.5 %.

De todas las sustancias usadas, únicamente la *p*-benzoquinona presentaba una apariencia diferente (polvo negro) a la de la correspondiente sustancia de gran pureza (cristales amarillos brillantes). Aprovechando la baja presión de vapor de tal compuesto, se purificó por sublimación, proceso mediante el cual se obtuvieron los cristales amarillos brillantes esperados.

En cuanto al agua empleada como disolvente, se utilizó agua desionizada en todo momento. Ésta se obtuvo al hacer pasar agua bidestilada en un equipo Direct-Q 3 UV Water Purification System, de la compañía Millipore. El agua desionizada resultante tuvo una resistividad promedio de 18,2 MΩcm.

III.2. Equipos

La realización del desarrollo experimental demandó el uso de diferentes equipos. De ellos, hay tres cuyas características es necesario mencionar:

III.2.1. Fuente de rayos γ

El Instituto de Ciencias Nucleares, de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), cuenta con una fuente (irradiador) de rayos γ tipo Gammabeam, modelo 651 PT (figura III.1).

La fuente de radiación es el cobalto 60, el cual se encuentra en forma de balines empacados en doce cilindros (lápices) de acero inoxidable. Estos lápices están acomodados de tal manera que forman un ángulo recto y se almacenan en una alberca en la cual el agua absorbe la radiación emitida y, así, se evita riesgos radiológicos al personal que opera el irradiador. Las fuentes, mediante un sistema mecánico eléctrico operado vía computadora, son colocadas en la cámara de irradiación para irradiar las muestras deseadas. Cabe señalar que la cámara de irradiación está constituida por muros de concreto y un pasillo en forma de laberinto de tal manera que se asegura la absorción de los rayos γ con el fin de evitar cualquier riesgo al personal ocupacionalmente expuesto. Dependiendo de la ubicación de las muestras con respecto a las fuentes, se puede variar la razón de dosis y, por ende, la dosis absorbida.

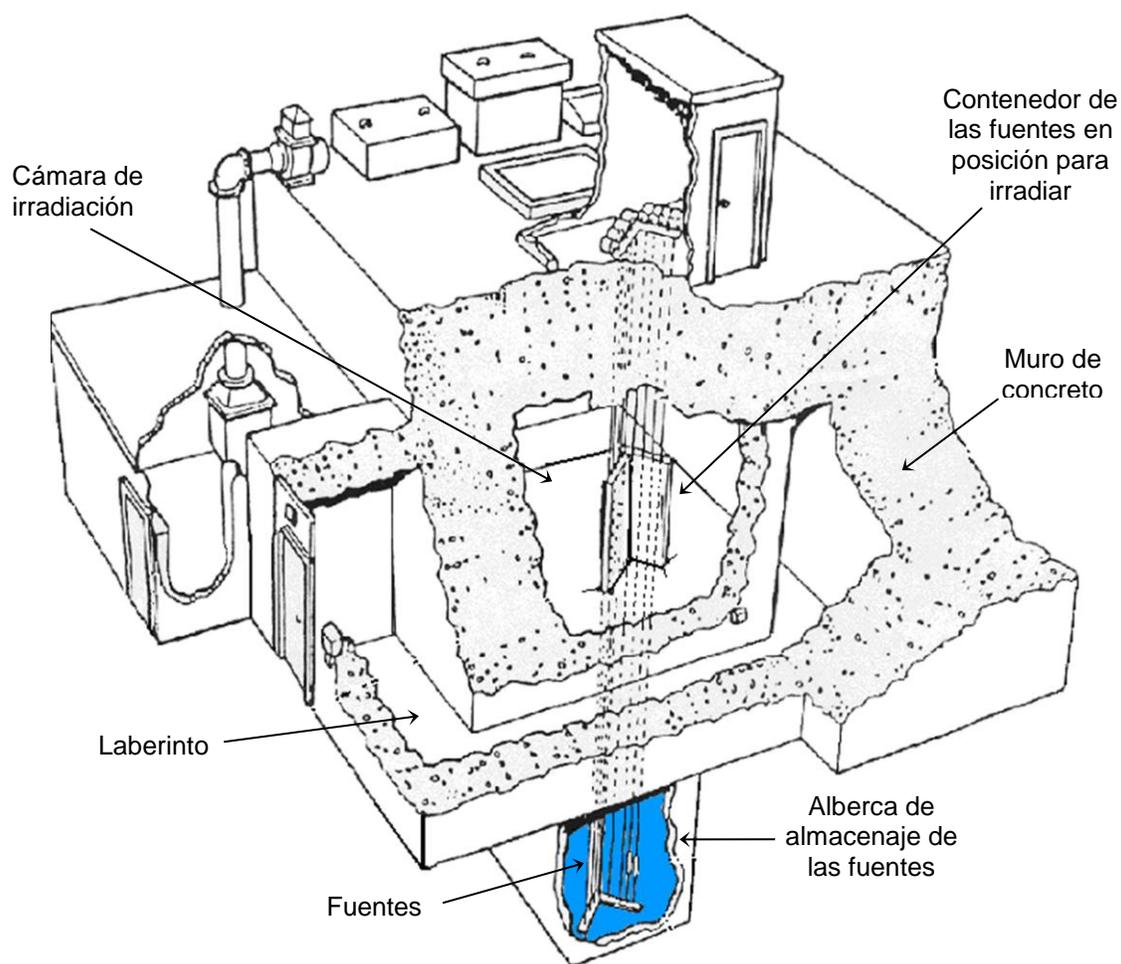


Figura III.1. Irradiador Gammabeam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM.

III.2.2. Cromatógrafo de líquidos

El análisis de las muestras irradiadas se efectuó con un cromatógrafo de líquidos de la marca Agilent Technologies, serie 1100. Este equipo consta de módulos, uno apilado del otro. En orden descendente, se encuentra primeramente una charola que soporta los frascos de vidrio que contienen los disolventes filtrados por utilizar. Dichos líquidos son conducidos por mangueras hasta el módulo desgasificador, el cual consiste en un sistema de bombeo por vacío y forma parte de una bomba cuaternaria. La bomba cuaternaria permite, mediante un sistema de válvulas y pistones, impulsar al o los disolventes hacia la columna. Esta bomba permite que la composición cambie de manera gradual en el transcurso de una separación (gradiente). Del módulo desgasificador, los disolventes son enviados al módulo mezclador donde, de acuerdo a la composición requerida del eluyente, son mezclados en las proporciones requeridas. El módulo siguiente contiene al sistema de inyección de la muestra, así como a una gradilla para las mismas. La muestra inyectada es transportada por el eluyente hasta la columna y ya efectuada la separación en ésta, la muestra resultante es llevada a un detector de arreglo de diodos. El manejo del equipo, así como la generación y procesamiento de datos es realizado vía computadora mediante el programa ChemStation.

III.2.3. Espectrofotómetro

La realización de la dosimetría requirió del uso de un espectrofotómetro de radiación ultravioleta y visible, de la marca Agilent Technologies, modelo 8453. Este instrumento consta de una lámpara de deuterio y una de tungsteno, las cuales generan radiación ultravioleta y visible, respectivamente. El intervalo de longitud de onda de la luz producida va de 190 a 1100 nm, con una resolución de 1 nm. Mediante un sistema óptico mecánico, la luz generada por las lámparas se hace pasar a un portaceldas descubierto, el que contiene la muestra por analizar. La luz que no es absorbida por aquélla es captada y dispersada por otro sistema óptico y llevada a un detector de arreglo de diodos, el cual permite obtener simultáneamente información de toda la luz absorbida. Los datos producidos son captados y archivados por el programa ChemStation, el cual permite, además, manejar al espectrofotómetro en todo momento.

IV. Desarrollo experimental

Después de efectuar una revisión bibliográfica sobre la radiólisis de diferentes clases de fenoles en disolución acuosa, se identificó que los principales productos esperados de la adición del radical OH a los FpS son la HQ y los catecol 4-sustituídos y resorcinol 4-sustituídos. Dado que no todos ellos son ofrecidos en el mercado, se decidió realizar la síntesis y purificación del 4-F-Cat y 4-Br-Cat para ser usados como patrones en la identificación y cuantificación de los respectivos productos radiolíticos.

A continuación se describen las diferentes etapas del trabajo realizado en el laboratorio.

IV.1. Síntesis de compuestos patrones

Los compuestos patrones sintetizados fueron el 4-F-Cat y el 4-Br-Cat a partir de la reacción de Dakin [107]. La caracterización de los compuestos sintetizados se realizó al medir su punto de fusión, así como con la obtención de su respectivo espectro UV y tiempo de retención en CLAR.

IV.1.1. 4-Fluorocatecol

Se preparó una disolución de NaOH 0.2 mol/L. A ésta se le agregó 4 mmol de 5-fluorosalicilaldehído (5-F-Sal), se agitó la mezcla hasta homogenizarla y finalmente se filtró con lana de vidrio. A la mezcla recién filtrada se le agregó, gota a gota, 0.8 mL de agua oxigenada al 30 % y se continuó la agitación, después de 40 minutos de reacción se adicionó 20 mL de ácido nítrico 1,5 mol/L. El producto de la reacción, el 4-F-Cat, fue extraído de la fase acuosa con AcOEt. A la fase orgánica le fue evaporado el disolvente con ayuda de un equipo rotavapor. Éste fue purificado al hacerlo pasar en una columna cromatográfica cuya fase estacionaria fue sílice y el AcOEt como eluyente. El seguimiento de la reacción y la separación del producto se monitorearon mediante CLAR. Los extractos correspondientes al 4-F-Cat se reunieron y se les evaporó el disolvente. De esta operación se obtuvo un líquido anaranjado

viscoso, al cual se le hizo pasar una corriente de helio para evaporar todo el AcOEt. Para finalizar, el 4-F-Cat fue cristalizado en diclorometano.

IV.1.2. 4-Bromocatecol

La síntesis del 4-Br-Cat fue semejante a la del 4-F-Cat. La diferencia radicó en el uso del 5-bromosalicilaldehído (5-Br-Sal) en vez del 5-F-Sal y en la cantidad utilizada de los reactivos siguientes: 8 mmol de 5-Br-Sal y 1.6 mL de H₂O₂ al 30 %.

IV.2. Métodos para separar los productos radiolíticos primarios

Al contar con la mayoría de los compuestos patrones de los productos radiolíticos primarios de los ocho fenoles *p*-sustituídos, la etapa siguiente consistió en proponer un método para separar, identificar y cuantificar a cada uno de ellos. Esta operación se efectuó con el equipo de cromatografía de líquidos usando lo siguiente:

La columna de separación utilizada durante todos los experimentos del proyecto fue de fase reversa de la marca Phenomenex, modelo Luna C-18 (2), con tamaño de partícula de 5 µm y unas dimensiones de 250 x 4.6 mm.

La fase móvil consistió en una mezcla de metanol y una disolución de KH₂PO₄ 10 mmol/L a pH 3.00. El pH de la disolución de fosfatos fue ajustado con H₃PO₄. El flujo de la fase móvil, en todas las separaciones de los productos radiolíticos de los FpS, fue de 0.5 mL/min.

Por cada FpS, se prepararon, por separado, disoluciones diluidas de la HQ, del catecol 4-sustituído y el resorcinol 4-sustituído respectivos. Cada una de dichas disoluciones fue analizada con el equipo de cromatografía de líquidos. Del cromatograma resultante se obtuvieron el tiempo de retención y el espectro de absorción UV con el detector de arreglo de diodos. Después, se obtuvo un cromatograma de una mezcla de las tres disoluciones anteriores. La proporción de los componentes de la fase móvil (eluyente), utilizada para separar los compuestos analizados, se modificó y se seleccionó tal que la resolución de las señales y el tiempo de análisis fueran adecuados. El resultado de estos ensayos permitió proponer un método preliminar de separación que se puso a prueba al analizar una muestra irradiada. Cuando el método preliminar no permitió la resolución adecuada de señales, se modificó la proporción de metanol y la disolución de fosfatos del eluyente hasta conseguirlo. Incluso, en el caso del ApHB se modificó el pH de la disolución de fosfatos. Finalmente, de un método preliminar se obtuvo un método final, con una proporción del eluyente bien definida, el cual se empleó en el análisis de las muestras irradiadas de los FpS.

IV.3. Las curvas de calibración

La cuantificación de cada uno de los productos radiolíticos primarios de los FpS se llevó a cabo mediante la elaboración de curvas de calibración. Esto implicó la preparación de sendas disoluciones de los respectivos compuestos patrones. La concentración de las disoluciones comprendió el intervalo de 5 a 130 $\mu\text{mol/L}$, dependiendo del compuesto en estudio. Estos valores de concentración fueron seleccionados con base en observaciones de irradiaciones preliminares de los FpS. Las disoluciones de los compuestos patrones se inyectaron en el equipo de cromatografía de líquidos con los mismos métodos de separación que se utilizaron para analizar las muestras irradiadas.

IV.4. Dosimetría

Dada la necesidad de conocer la cantidad de energía proveniente de la radiación gamma que es absorbida por las disoluciones acuosas diluidas, se efectuó dosimetría química, en este caso particular se usó el dosímetro de Fricke.

Primeramente, se seleccionó un lugar de la cámara de irradiación en el que la razón de dosis absorbida fuera de aproximadamente de 10 a 15 Gy/min. De experimentos anteriores se pudo elegir este lugar, el cual corresponde a la posición 3 de una torre metálica con base que se coloca dentro del ángulo que forman los lápices de cobalto 60 (figura IV.1). Habiendo elegido el lugar, se realizó lo siguiente:

Se preparó 1,0 L de una disolución de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$ 1,0 mmol/L, NaCl 1,0 mmol/L y H_2SO_4 0,4 mol/L. Recién preparada la disolución anterior, se tomó una alícuota de ésta y se depositó dentro de un tubo de vidrio abierto. El tubo de vidrio se colocó en la posición 3 de la torre y se irradió por duplicado. Se irradiaron varias muestras de tal manera que cada una de ellas fue expuesta a la radiación durante alguno de los lapsos siguientes: 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 y 15.0 minutos. Inmediatamente después de irradiar la muestra, se tomó una alícuota y se colocó en una celda para medir su absorbancia a una $\lambda = 304 \text{ nm}$ con ayuda del espectrofotómetro UV-visible. Para obtener el dato de la razón de dosis con mayor precisión fue necesario realizar esta dosimetría por lo menos 3 veces.

Es importante mencionar que, debido a diferentes situaciones presentadas en la fuente de rayos gamma, no siempre se contó con el mismo número de lápices activos y, por ello mismo, en algunas ocasiones se recurrió al uso de la posición 4. Ante cualquier cambio de posición de la muestra o de número y posición de las fuentes se efectuó la dosimetría correspondiente.

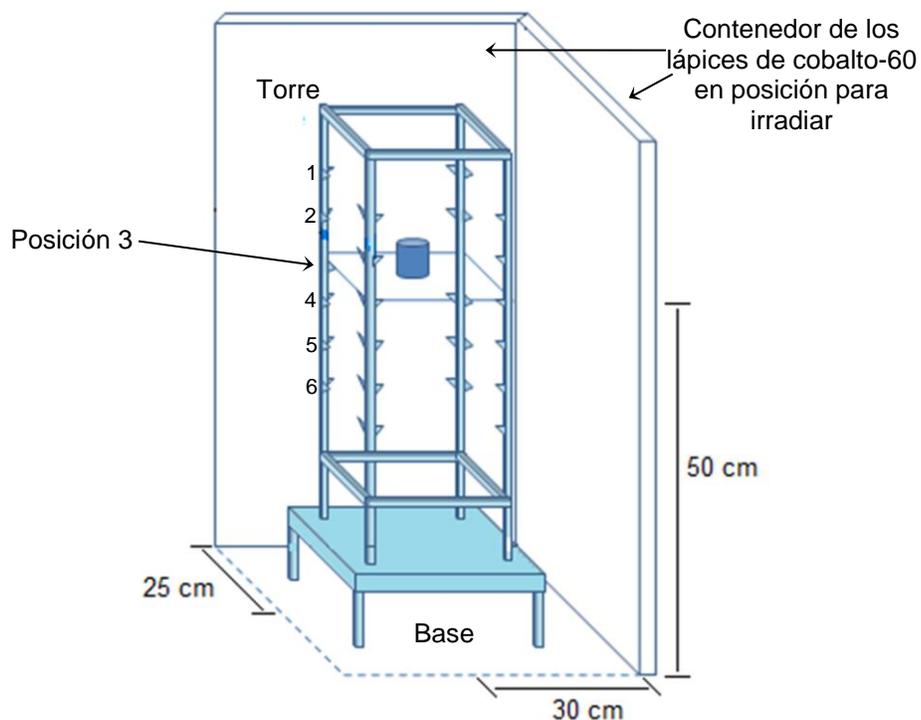


Figura IV.1 Torre con base que sostiene (posición 3) a las muestras para irradiarlas con rayos gamma. Se indica la distancia de la posición 3 con respecto al vértice que forman el arreglo de los lápices y el piso de la cámara de irradiación.

IV.5. Irradiación de disoluciones de los fenoles *p*-sustituídos

El estudio de los ocho FpS se realizó en medio oxidante. No obstante, cuatro de ellos, los halofenoles, también fueron analizados en medio reductor.

De manera general, se preparó una disolución acuosa de ferricianuro de potasio 1.0 mmol/L (medio oxidante) o ácido ascórbico 1.0 mmol/L (medio reductor) y el FpS en estudio de concentración conocida (5.0 mmol/L para los halofenoles y 2.5 mmol/L para los cuatro restantes FpS). De la disolución recién preparada se tomó una alícuota de 3 mL y se colocó dentro de un vial para irradiar (figura IV.2). Se taparon las dos entradas del vial con tapones de hule (Thermogreen LB-1) y mediante agujas hipodérmicas se hizo pasar un flujo de N_2O .

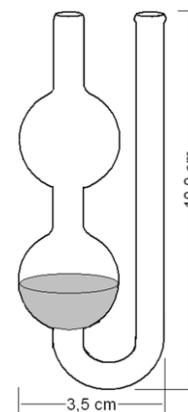


Figura IV.2 Vial para irradiar

El vial con la disolución libre de oxígeno y saturada con N_2O fue colocado en la posición 3 de la torre con base, dentro de la cámara de irradiación. Dicha muestra fue irradiada durante alguno de los lapsos siguientes: 0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 y 30.0 minutos. Así, siete

muestras de la misma disolución preparada fueron irradiadas. Cabe señalar que cada serie de experimentos se realizó tres veces o más.

Inmediatamente después de haber irradiado la muestra, se destapó el vial cuidadosamente y se tomó una alícuota de 100 μL que se inyectó en el cromatógrafo de líquidos para ser analizada. El método de separación utilizado corresponde a aquél ideado con anterioridad, el cual permite identificar a cada uno de los productos radiolíticos primarios y, por ende, medir el área bajo la curva de sus señales correspondientes con el objetivo de cuantificar los productos formados.

V. Resultados y discusión

A continuación se presentan los datos obtenidos en el desarrollo experimental, así como con su respectivo análisis.

V.1. Síntesis de compuestos patrones

Los resultados de las síntesis del 4-F-Cat y el 4-Br-Cat se muestran y comentan enseguida.

V.1.1. Síntesis del 4-fluorocatecol

La figura V.1.A muestra los cromatogramas obtenidos por CLAR de la mezcla para sintetizar al 4-F-Cat a los 0 y 30 minutos de reacción. La longitud de onda utilizada para obtener dichos cromatogramas, al igual que para la síntesis del 4-Br-Cat, fue de 220 nm, puesto que este valor corresponde, en promedio, a la longitud de absorción máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de una de las bandas de los espectros de los derivados del benceno [109], lo cual fue corroborado para el 5-F-Sal y el producto sintetizado, el 4-F-Cat, al obtener sus respectivos espectros de absorción de radiación UV (figura V.1.B). En adelante, los espectros de absorción de radiación UV serán nombrados únicamente como espectros UV.

Al inicio de la reacción, se observa únicamente en el cromatograma una señal con tiempo de retención (t_R) de 9.9 min que corresponde al 5-F-Sal. Después de 30 minutos de reacción no se observa ninguna señal con ese tiempo de retención, lo que implica que el 5-F-Sal reaccionó en su totalidad. Por otro lado, se identifican principalmente dos señales, una con $t_R = 7.1$ min, que por su intensidad se puede atribuir al producto principal de síntesis (el 4-F-Cat), y otra con $t_R = 8.65$ min, que bien puede ser un subproducto de reacción. El tiempo de retención del 4-F-Cat es menor al del 5-F-Sal y puesto que la columna es de fase reversa (apolar), esto implica que el producto es más polar que el 5-F-Sal. Para el caso del 4-F-Cat concuerda con que éste tiene dos grupos -OH que le dan una carácter más polar que al 5-F-Sal con un solo grupo -OH además del grupo carbonilo.

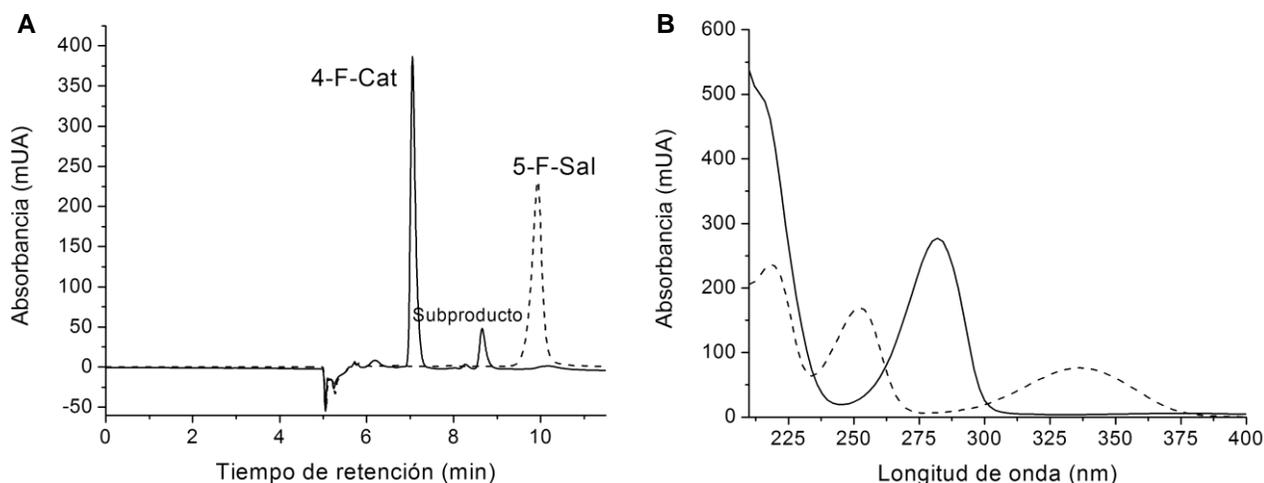


Figura V.1. A. Cromatogramas de la mezcla de reacción para sintetizar al 4-F-Cat a 0 min (- -) y a 30 min (—) de reacción. Los tiempos de retención fueron 7.1 y 9.9 minutos para el producto principal sintetizado, 4-F-Cat y el 5-F-Sal, respectivamente. El eluyente consistió de 70 % de metanol y 30 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.0 y la longitud de onda de detección fue 220 nm. **B.** Espectros UV del 5-F-Sal (- -) y del 4-F-Cat (—).

Los cromatogramas obtenidos del seguimiento de la extracción del 4-F-Cat del medio de reacción, de la separación por cromatografía en columna y de la recristalización con diclorometano mostraron, en todo momento, una gran señal con un $t_R = 7.1$ min y un espectro UV cuya $\lambda_{\text{máx}} = 282$ nm. Es decir, el 4-F-Cat fue extraído, separado y recristalizado, obteniéndose el producto puro, sin que éste se degradara.

Finalmente, el 4-F-Cat se obtuvo como un compuesto sólido blanco cuyo punto de fusión fue 89°C (medido con un aparato de la marca Electrothermal Engineering Ltd., modelo 1101D MELTEMP, con 1 % de tolerancia). Este valor de temperatura de fusión es semejante al publicado el cual es $90\text{-}91^\circ\text{C}$ [110, 111].

V.1.2. Síntesis del 4-bromocatecol

La figura V.2.A muestra los cromatogramas de la mezcla para sintetizar al 4-Br-Cat a los 0 y 30 minutos de reacción. Por otro lado, la figura V.2.B muestra los espectros UV del 5-Br-Sal y del producto principal sintetizado, el 4-Br-Cat, en los que se identifica que ambos compuestos absorben en el UV a $\lambda = 220$ nm, que fue la longitud de onda de detección en CLAR para la síntesis del 4-Br-Cat.

El cromatograma de la mezcla de reacción a 0 minutos muestra únicamente una señal con $t_R = 10.2$ minutos, la cual corresponde al 5-Br-Sal. En el cromatograma, obtenido después de 30 minutos de reacción, no se observa ninguna señal con ese tiempo de retención, lo que implica que el 5-Br-Sal reaccionó en su totalidad. Además, en ese mismo cromatograma se identifica una gran señal con $t_R = 7.3$ min, que fue atribuida al producto principal de síntesis, el 4-Br-Cat. Al igual que en la síntesis del 4-F-Cat, el tiempo de retención del 4-Br-Cat es menor

al del reactivo (el 5-Br-Sal), es decir, el producto es más polar que el reactivo. El resultado de esta síntesis es similar al obtenido con el 4-F-Cat.

Finalmente, el 4-Br-Cat se obtuvo como un compuesto sólido café con un punto de fusión de 86-87 °C. La similitud del intervalo de temperatura obtenida con los informados es indicativa de que el compuesto sintetizado es el 4-Br-Cat.

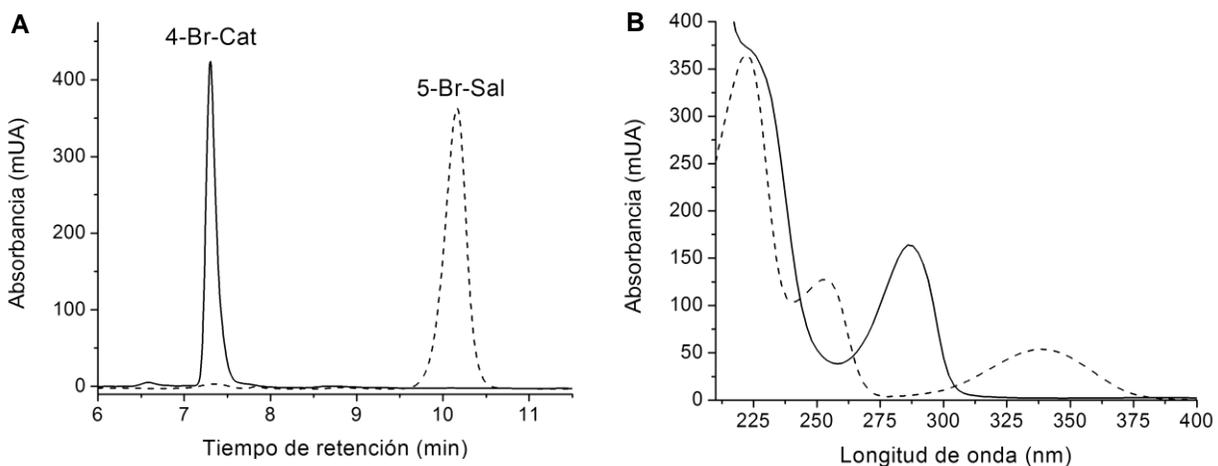


Figura V.2.A. Cromatogramas de la mezcla de reacción para sintetizar al 4-Br-Cat a 0 min (- -) y a 30 min (—) de reacción. Los tiempos de retención fueron 7.3 y 10.2 minutos para el producto principal sintetizado, el 4-Br-Cat y el 5-Br-Sal, respectivamente. El eluyente consistió de 70 % de metanol y 30 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.0 y la longitud de onda de detección fue 220 nm. **B.** Espectros UV del 5-Br-Sal (- -) y del 4-Br-Cat (—).

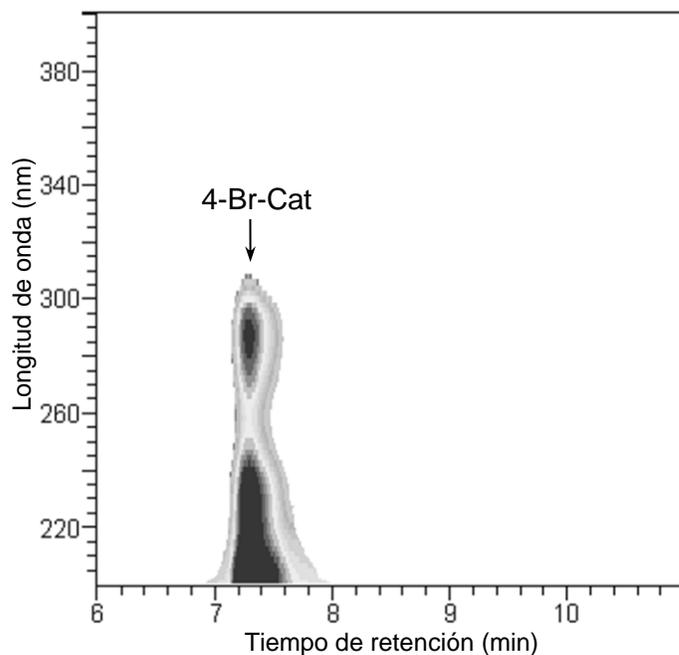


Figura V.3. Cromatograma obtenido vía CLAR del 4-Br-Cat cristalizado ($t_R = 7.3$ min), en el que no se identifican impurezas. Eluyente: 70 % de metanol y 30 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.0.

V.2. Dosimetría

La determinación de la razón de dosis absorbida por el dosímetro de Fricke fue realizada para calcular la dosis absorbida por las muestras en este trabajo. Se realizaron al menos tres diferentes determinaciones usando preparaciones de disoluciones de sulfato ferroso amoniacal. Para ello se muestran, como ejemplo, los resultados de la dosimetría efectuada el 17 de octubre de 2012. El día citado se realizó dosimetría de la posición 4 con base y se calcularon los valores de dosis absorbida con la ecuación I.2 dada en la sección I.3.2.2.

La razón de dosis de la posición 4 se calculó al ajustar los datos de la figura V.4 con el método de cuadrados mínimos. De la ecuación de la recta obtenida se tomó el valor de la pendiente, el cual corresponde a la razón de dosis, siendo ésta: (12.56 ± 0.06) Gy/min.

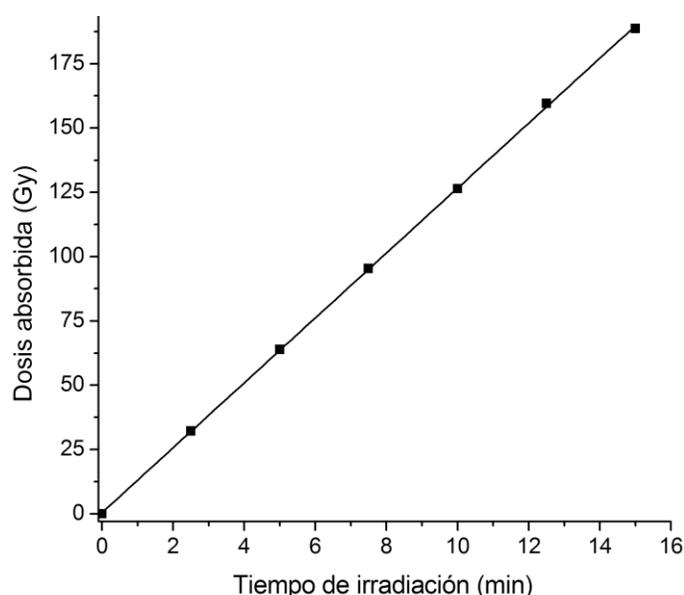


Figura V.4. Datos de la dosimetría de Fricke realizada el 17 de octubre de 2012. La línea representa a la ecuación obtenida por el método de cuadrados mínimos.

La razón de dosis se calculó en tres diferentes fechas, ya que por razones ajenas a este trabajo fue necesario cambiar las posiciones de los lápices que contienen al cobalto-60. Así que de acuerdo a la posición que ocuparon las muestras en la torre y a la fecha de elaboración de la dosimetría, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla V.1.

Tabla V.1. Resultados de la dosimetría efectuada en el desarrollo de este proyecto

Fecha	Posición	Razón de dosis absorbida (Gy/min)
17/02/2012	3	11.62
17/10/2012	4	12.56
18/02/2013	3	10.74

La razón de dosis absorbida por las muestras irradiadas, en fechas diferentes a las indicadas en la tabla V.1, se calculó con la expresión de la actividad de un elemento radiactivo a un tiempo dado ($A_t = A_0 e^{-\lambda t}$), ya que la razón de dosis absorbida decae en la misma medida que el material radiactivo que la propicia. Para ello fue necesario saber que el tiempo de vida media del cobalto 60 es $t_{1/2} = 5.27$ años [112], por lo que la constante de decaimiento para este radionúclido es $\lambda = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5.27 \text{ año} = 0.1315 / \text{año}$. Con esta información, la razón de dosis absorbida se calculó con la expresión:

$$\dot{D} = \dot{D}_0 e^{-0.1315 t / \text{año}}$$

En donde \dot{D} es la razón de dosis después de transcurrido el tiempo t y \dot{D}_0 es alguno de los valores de la razón de dosis de la tabla V.1.

V.3. Radiólisis de los fenoles *p*-sustituídos

La radiólisis de disoluciones acuosas de los FpS, en presencia de N_2O y $K_3Fe(CN)_6$, genera principalmente al radical $\bullet OH$ y se espera que cuando este radical se adicione a la posición 2 (*orto*), respecto al grupo $-OH$, de los FpS se forme el respectivo radical dihidroxiciclohexadienilo, el cual será oxidado para generar al catecol 4-sustituido. Si el radical $\bullet OH$ se adiciona a la posición 3 (*meta*) también se generará el mismo radical, que al ser oxidado producirá al resorcinol 4-sustituido [76]. En general, en el caso de la posición 4 (*ipso* al sustituyente), la adición del radical $\bullet OH$ promoverá la eliminación del sustituyente para dar origen a la HQ que, ante la presencia del ferricianuro de potasio, será parcialmente oxidada para generar pBQ (tabla V.2).

Tabla V.2. Productos radiolíticos primarios esperados de los FpS.

FpS	Adición del radical $\bullet OH$ en la posición		
	2 (<i>orto</i>)	3 (<i>meta</i>)	4 (<i>ipso</i>)
R = F, Cl, Br, I, CN, CHO, COOH o NO ₂	Catecol 4-sustituido	Resorcinol 4-sustituido	HQ pBQ

Puesto que la HQ es un producto radiolítico primario común a todos los FpS, al igual que la pBQ, en este punto conviene presentar los espectros UV de ambos compuestos (figura V.5),

que fueron utilizados para identificarlos al irradiar las disoluciones de los FpS. El tiempo de retención tanto de la HQ como de la pBQ, que dependen de la composición del eluyente, se presenta en el análisis de los resultados de cada FpS.

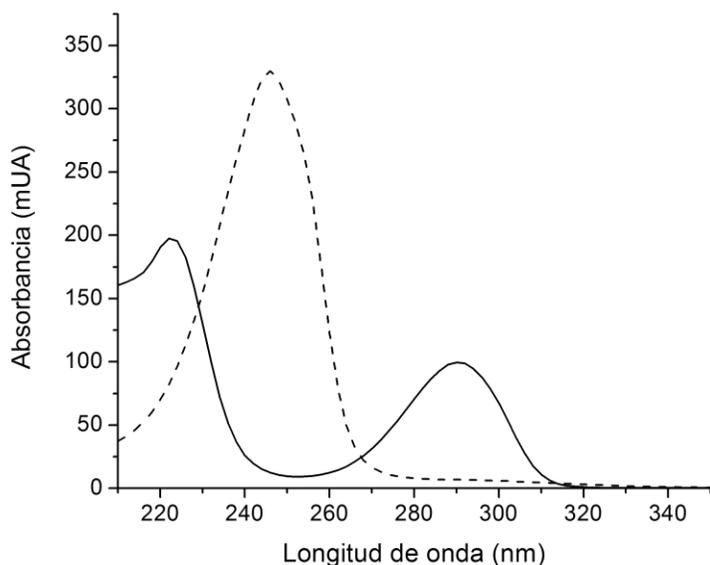


Figura V.5. Espectros UV de la HQ (—, $\lambda_{\text{máx}} = 292 \text{ nm}$) y de la pBQ (- - , $\lambda_{\text{máx}} = 246 \text{ nm}$).

De los espectros UV de la HQ y la pBQ se decidió usar a 292 y 246 nm como valores de longitud de onda para detectarlos en el proceso de separación de los componentes de las muestras irradiadas, ya que éstas coinciden con valores de máxima absorción de radiación UV de dichos compuestos.

Cabe señalar que el objetivo de este trabajo no es determinar la descomposición de los FpS, por lo que los picos correspondientes de estos compuestos en cada cromatograma fueron omitidos, ya que sus tiempos de retención son mayores a los tiempos de retención de los productos radiolíticos respectivos.

V.3.1. *p*-Fluorofenol

Los productos radiolíticos esperados del pFF son el 4-F-Cat y el 4-F-Res (figura V.6.A), además de la HQ. De los espectros UV de aquéllos (figura V.6.B) y de su separación preliminar se decidió usar una $\lambda = 280 \text{ nm}$ para cuantificarlos.

La separación (figura V.7) de los productos radiolíticos con la resolución adecuada, es decir, que todas las señales de interés fueron definidas y no se superpusieron, se consiguió al emplear un eluyente constituido por 35 % de metanol y 65 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.00. Con este método de separación en CLAR se pudo identificar cada uno de los productos radiolíticos esperados del pFF por medio de su tiempo de retención y de su espectro UV. Los valores del tiempo de retención fueron de 7.7 min (HQ), 10.7 min (pBQ), 12.4

min (4-F-Res) y 20.4 min (4-F-Cat). Además de los compuestos citados, se detectó otro más con $t_R = 9.3$ min y con $\lambda_{m\acute{a}x} = 258$ y 380 nm (figura V.8), el cual fue denominado, temporalmente, como PR-F1.

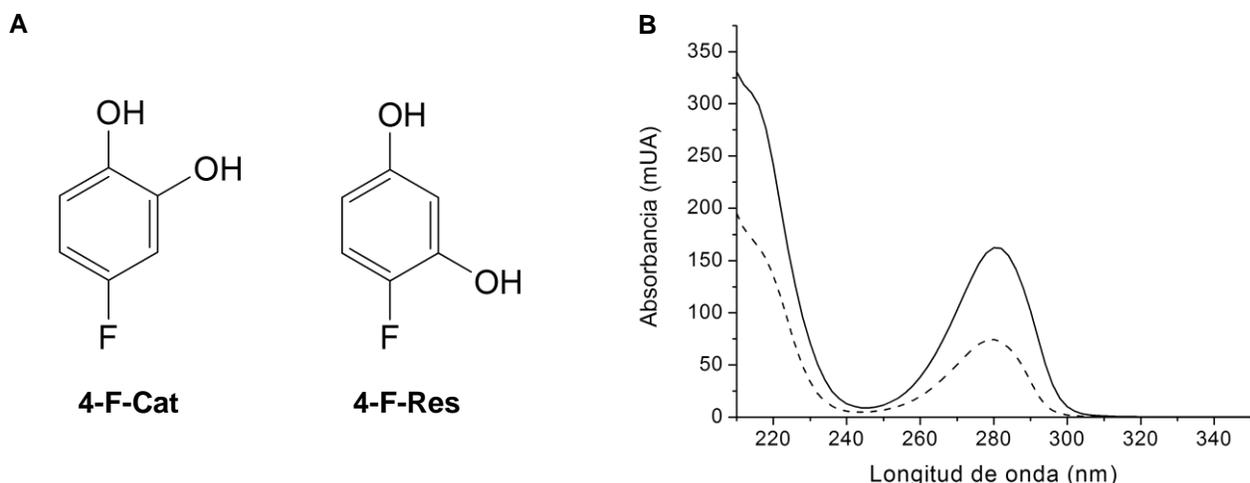


Figura V.6.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pFF y **B.** Sus respectivos espectros UV, 4-F-Cat (—, $\lambda_{m\acute{a}x} = 280$ nm) y del 4-F-Res (- -, $\lambda_{m\acute{a}x} = 281$ nm).

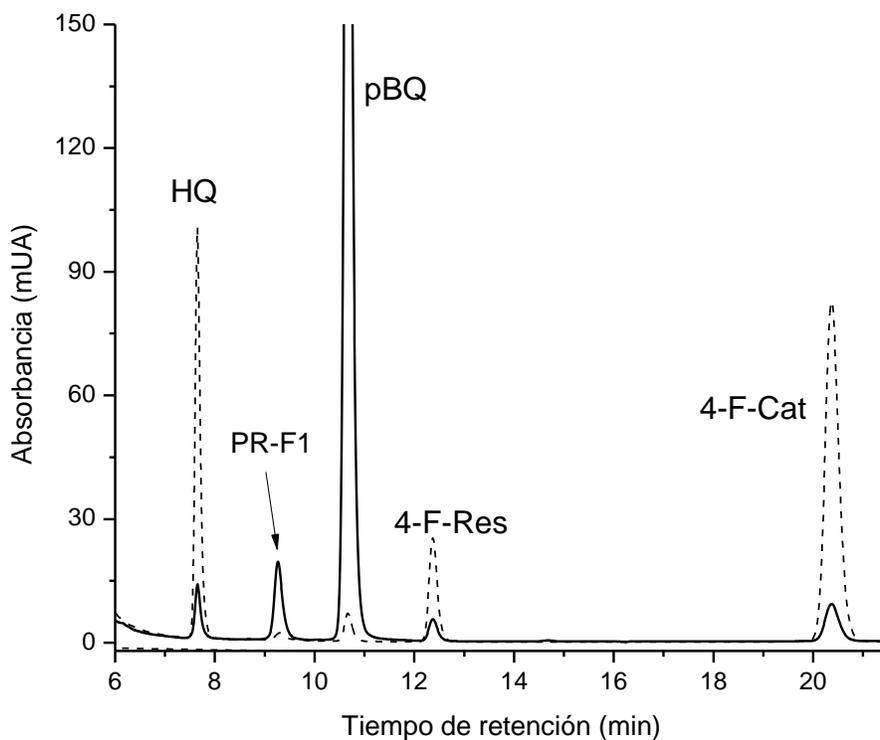


Figura V.7. Cromatograma de una disolución irradiada a una dosis absorbida de 336 Gy conteniendo pFF 5 mmol/L y $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μ m); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 35:65 (v/v). flujo 0.5 mL/min

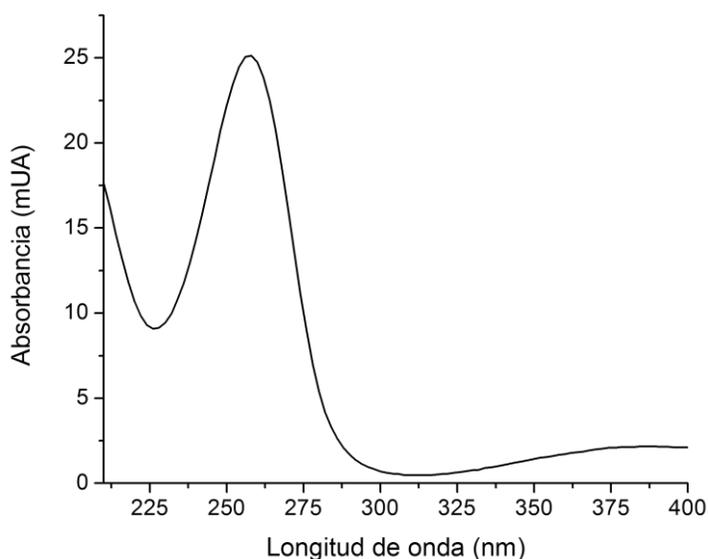


Figura V.8. Espectro UV del compuesto PR-F1 con $\lambda_{\text{máx}} = 258$ y 380 nm y $t_R = 9.3$ min, detectado en la radiólisis del pFF.

V.3.1.1. Radiólisis en medio oxidante

De los cromatogramas obtenidos de la radiólisis del pFF, en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a diferentes lapsos de irradiación, se midió el área bajo la curva correspondiente a cada uno de los productos radiolíticos esperados del pFF, además del PR-F1 que hasta este punto era desconocido. Los datos de área bajo la curva fueron transformados en valores de concentración por medio de las curvas de calibración obtenidas el mismo día de la irradiación (tabla V.3), excepto para el PR-F1. Cabe señalar que los datos para construir las curvas de calibración se ajustaron, en todo momento, por el método de cuadrados mínimos por medio del programa OriginPro 8 [113].

Tabla V.3. Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pFF

Producto radiolítico	λ (nm)	Sensibilidad (mUA·L/μmol)			r^2
		Valor	s	C. V. %	
4-F-Cat	280	32,40	0,068	0.21	0,99998
4-F-Res	280	26,83	0,057	0.21	0,99998
HQ	292	29.51	0,077	0.26	0,99996
pBQ	246	219,8	2.0	0.91	0,99924

s = Desviación estándar,
 C. V.% = coeficiente de variación,
 r^2 = coeficiente de correlación cuadrático

Los datos de las curvas de calibración se ajustaron adecuadamente al modelo lineal del método de cuadrados mínimos, ya que el factor de correlación cuadrático es cercano a la

unidad. Además, el coeficiente de variación (desviación estándar x 100% / media) de la sensibilidad (pendiente de la curva de calibración), que fue menor al 5 % para todas las curvas, fue un parámetro que indica la precisión necesaria para emplear las ecuaciones de las curvas de calibración. Dicho lo cual, las curvas de calibración obtenidas permitieron la cuantificación apropiada del 4-F-Cat, el 4-F-Res, la HQ y la pBQ producidos.

Por otro lado, los valores de concentración de la pBQ se sumaron a los de la HQ, ya que aquella proviene de la oxidación de la HQ. Considerado este punto, se construyeron gráficas de concentración de los tres productos radiolíticos esperados del pFF en función del tiempo de irradiación las cuales se muestran en la figura V.9.

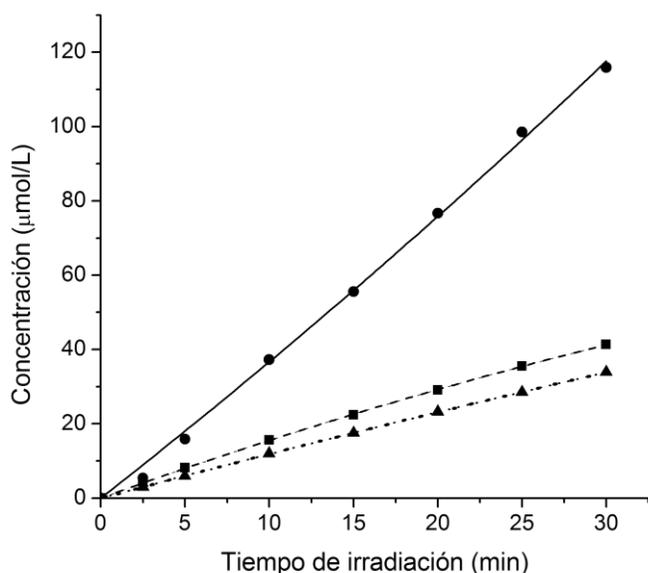


Figura V.9. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pFF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-F-Cat, (▲) 4-F-Res y (■) HQ.

Las gráficas de la figura V.9 muestran que la concentración de los productos radiolíticos esperados del pFF aumenta al incrementarse el tiempo de irradiación, ya que a mayor tiempo de irradiación es mayor la dosis absorbida y, por tanto, mayor la producción del radical $\bullet\text{OH}$ que puede reaccionar con el pFF para producir cada vez más productos radiolíticos. Asimismo, se identifica que las gráficas se encorvan a mayor tiempo de irradiación. Este hecho puede ser explicado al considerar que los productos formados llevan a cabo reacciones con el radical $\bullet\text{OH}$ para formar productos secundarios, motivo por el cual su concentración decrece al aumentar la dosis absorbida [104].

Si bien es cierto que, hasta este punto, no se sabe qué compuesto es el producto PR-F1, se elaboró una gráfica con sus datos de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación (figura V.10). De esta gráfica se identifica que la producción del producto desconocido presenta un comportamiento de una función cuadrática. La forma de dicha gráfica no corresponde a un producto primario, sino al de uno secundario, es decir, que el PR-F1 se

forma al reaccionar alguno de los productos primarios del pFF con el radical $\bullet\text{OH}$. De la radiólisis de la HQ en presencia de N_2O y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_3$ se informa la formación de la hidroxip-benzoquinona (OHpBQ) cuyo espectro UV presenta $\lambda_{\text{máx}} = 258$ y 380 nm [114, 115], corroborados experimentalmente, y un $t_R = 9.3$ min obtenido en las mismas condiciones de separación del compuesto estudiado. Estos hechos permiten asegurar que el PR-F1 es un producto radiolítico secundario, la OHpBQ, la cual proviene de la reacción del radical $\bullet\text{OH}$ con la HQ y la pBQ formados.

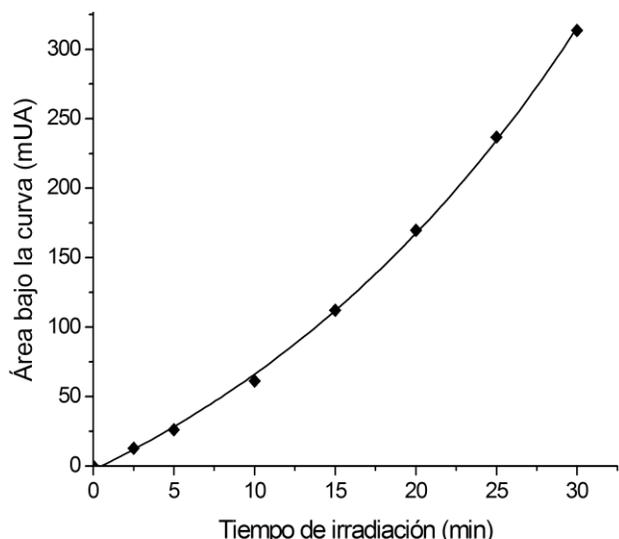


Figura V.10. Gráfica de área bajo la curva del producto PR-F1 en función del tiempo de irradiación. Esta gráfica muestra que éste es un producto secundario, siendo la OHpBQ.

V.3.1.1.1. Valores G del pFF en medio oxidante

Los valores G de los tres productos radiolíticos del pFF fueron calculados al ajustar los datos de las gráficas de concentración, de cada uno de aquéllos, en función del tiempo de irradiación (figura V.9) con la ecuación proveniente del modelo cinético propuesto por Albarrán y Schuler [104] (Anexo 1), la cual es:

$$[P_1]_D = G(P_1)_0 \cdot \{ 2 \cdot (\ln(1 + Q \cdot D)/Q) - D \} \quad \text{Ecuación V.1}$$

Donde $[P_1]_D$ es la concentración del producto P_1 a la dosis D , $G(P_1)_0$ es el valor G inicial del producto P_1 y Q es un parámetro que provee una medida de la curvatura de las gráficas de concentración de P_1 en función del tiempo de irradiación.

El ajuste de datos con la ecuación del modelo utilizado tuvo, en todo momento, factores de correlación cuadráticos cercanos a la unidad, mostrando que el modelo matemático describe adecuadamente la cinética de la formación de los productos primarios del pFF. Además, el parámetro de nuestro interés, la pendiente $- G(P)_0$ – proveniente del ajuste de datos con el modelo matemático, cuenta con un coeficiente de variación menor al 5 %, indicando que dicho valor es preciso y, por ende, los valores G totales calculados (tabla V.4) también son precisos.

Es importante señalar que para el ajuste de datos con la ecuación del modelo cinético también se utilizó el programa OriginPro 8.

Considerando que el parámetro $G(P)_0$ tiene unidades de $\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$, es necesario comentar que los valores G fueron calculados de la siguiente manera:

$$\text{Valor } G(P) = G(P)_0 \left[\frac{1 \times 10^{-6} \text{ mol}}{\text{L}\cdot\text{min}} \right] \left[\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \right] \left[\frac{\text{kg}\cdot\text{min}}{11.21 \text{ J}} \right] \left[\frac{1 \text{ J}}{6.24 \times 10^{18} \text{ eV}} \right] \left[\frac{1 \text{ L}}{1 \text{ kg}} \right] \times 100$$

En dicha expresión, la pendiente $G(P)_0$ fue multiplicada por la constante de Avogadro y dividida entre la razón de dosis y el factor de conversión de Joule a eV. También fue dividida entre la densidad del sistema, que es aproximadamente 1 kg/L para disoluciones acuosas diluidas.

Tabla V.4. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.9 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pFF en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
4-F-Cat	3.44	0.17	4.83	0.9991	11.21	3.06
4-F-Res	1.196	0.040	3.32	0.9986	11.21	1.03
HQ	1.613	0.042	2.62	0.9975	11.21	1.40
Total	---	---	---	---	11.21	5.49

$s_{G(P)}$ = Desviación estándar del valor G

Considerando que los valores G correspondientes al 4-F-Cat y 4-F-Res provienen de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a las dos posiciones *orto* y a las dos posiciones *meta* del pFF, aquellos dos valores G fueron divididos entre dos para obtener los valores G por posición como lo muestra la figura V.11.

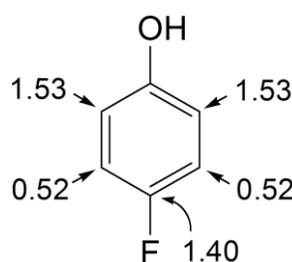


Figura V.11. Valores G del pFF

Dado el carácter electrofílico del radical $\cdot\text{OH}$, se espera que éste se adicione a las posiciones del pFF con mayor densidad electrónica [54]. Puesto que el valor G de la posición *orto* del pFF es mayor al de las posiciones *meta* e *ipso*, se puede afirmar que la posición *orto* cuenta con mayor densidad electrónica que las posiciones *meta* e *ipso*. Si bien es cierto que tanto el grupo $-\text{OH}$ como el átomo de flúor son grupos *orto* y *para* directores [3, 56, 66], que

sea mayor el valor G de la posición *orto* que el de la posición *meta* al grupo –OH indica que este grupo dona mayor densidad electrónica.

En cuanto a la posición *ipso* del flúor en el pFF, se tiene un valor G que muestra una gran eliminación del átomo de flúor con respecto al observado en la radiólisis del fluorobenceno ($G(\text{Fenol}) = 0.38$ [66]), esto revela que el grupo –OH incrementa considerablemente la densidad electrónica en la posición *ipso* del halógeno, de tal manera que aumenta la adición del radical $\cdot\text{OH}$ y la consecuente eliminación del átomo de flúor en forma de fluoruro con respecto a lo observado en el fluorobenceno.

V.3.1.2. Radiólisis en medio reductor

La figura V.12 muestra el cromatograma de una disolución del pFF irradiada en presencia de N_2O y H_2Asc . En dicho cromatograma se observan las señales correspondientes a la HQ, OHpBQ, 4-F-Cat y 4-F-Res. La señal perteneciente a la pBQ no se observa porque el medio reductor impuesto por el H_2Asc promueve el predominio exclusivo de la HQ. Es decir, de formarse pBQ, ésta es reducida rápidamente por el H_2Asc para generar HQ.

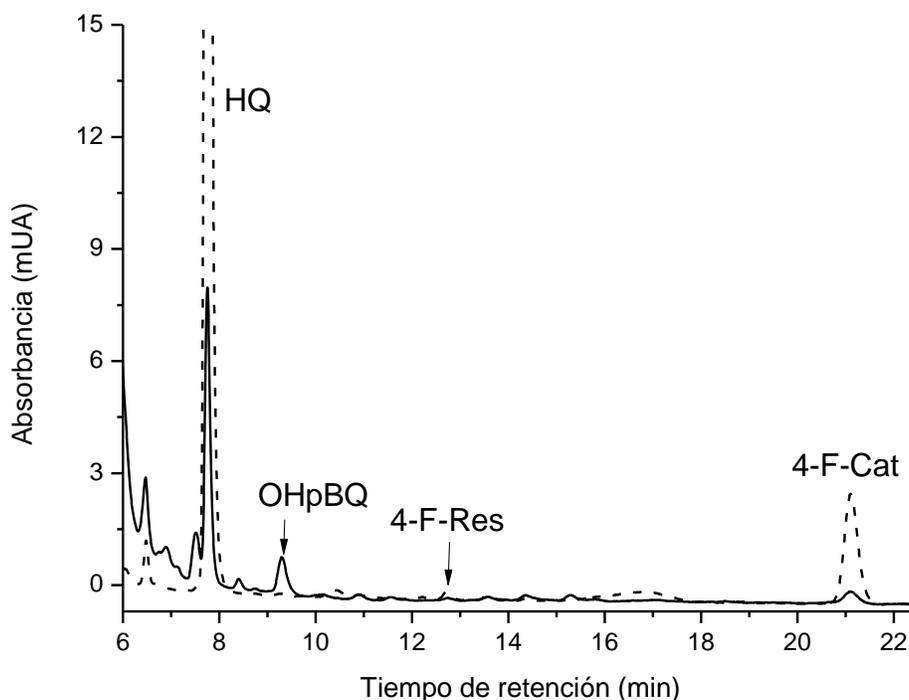


Figura V.12. Cromatograma de una disolución irradiada de pFF 5 mmol/L y H_2Asc 1 mmol/L saturada con N_2O . La detección se efectuó con una $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Dosis absorbida de 188 Gy.

V.3.1.2.1. Valores G del pFF en medio reductor

En medio reductor se obtuvieron únicamente cromatogramas para monitorear la producción de HQ. Se midió el área bajo la curva de las señales de la HQ de los cromatogramas obtenidos y se transformaron a valores de concentración de HQ por medio de curvas de calibración. El

ajuste de los datos de las curvas de calibración de la HQ tuvieron factores de correlación cuadráticos cercanos a la unidad, de tal manera que el modelo lineal explicó adecuadamente dicho conjunto de datos y, por lo tanto, se justificó el uso de las ecuaciones resultantes para la cuantificación de la HQ. Posteriormente, se construyeron las gráficas de concentración de HQ en función del tiempo de irradiación (figura V.13) y éstas se ajustaron con la ecuación V.1 para calcular el valor G de la producción de la HQ (tabla V.5). En cuanto al ajuste de datos con dicha ecuación, éste fue adecuado tal como lo muestra el factor de correlación cuadrático, es decir, el modelo matemático explicó apropiadamente la cinética de adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la posición *ipso* en medio reductor. El valor de la pendiente es precisa, ya que el C.V. % es menor al 5%, lo que a su vez garantizó que el valor G calculado también lo fuera.

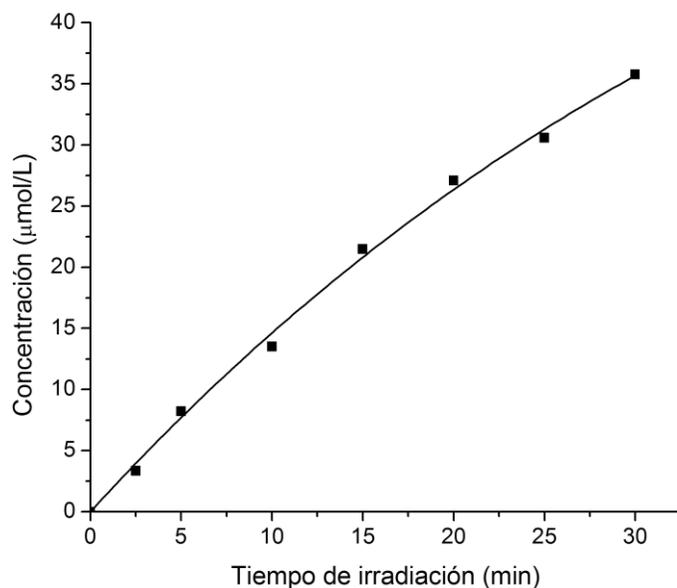


Figura V.13. Producción de la HQ en función del tiempo de irradiación a una razón de dosis de 10.69 Gy/min en la radiólisis del pFF en medio reductor.

Tabla V.5. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.13 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pFF en medio reductor.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ (µmol/L·min)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
HQ	1.629	0.075	4.6	0.99681	10.69	1.47

V.3.1.3. Radiólisis del pFF en medio oxidante y reductor

Los cromatogramas de la figura V.14 muestran los productos radiolíticos del pFF obtenidos en presencia de medio reductor y oxidante con una dosis de 160 Gy. En medio reductor las señales del 4-F-Cat y del 4-F-Res son más pequeñas que en medio oxidante, indicando que un agente oxidante potente es necesario para la formación del 4-F-Cat y del 4-F-Res a partir

del radical dihidroxiciclohexadienilo, el cual proviene, a su vez, de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a las posiciones *orto* y *meta* del pFF.

Continuando con la comparación de los resultados obtenidos en la radiólisis del pFF en medio oxidante y reductor, se identifica que los valores G de la HQ calculados tanto en medio oxidante como reductor son similares entre ellos (tabla V.6) y, a su vez, semejantes al valor publicado por Ye y Schuler [76] lo que pareciera indicar que el medio de reacción no afecta la formación de la HQ.

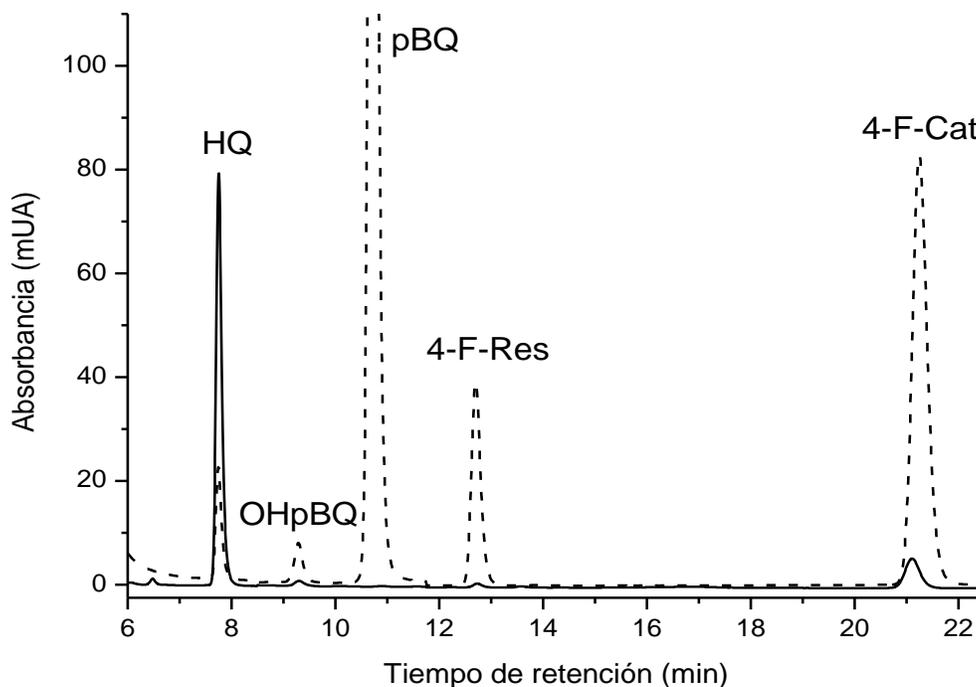
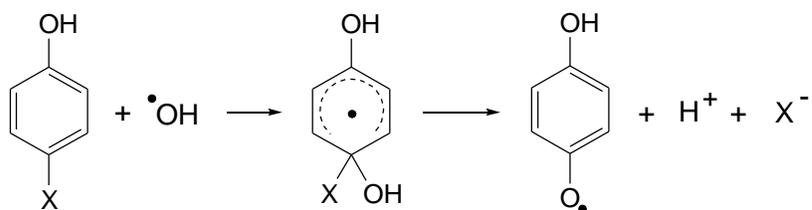


Figura V.14. Cromatogramas de una disolución irradiada de pFF 5 mmol/L en medio oxidante ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H_2Asc 1 mmol/L, —) saturada con N_2O . Dosis absorbida de 160 Gy.

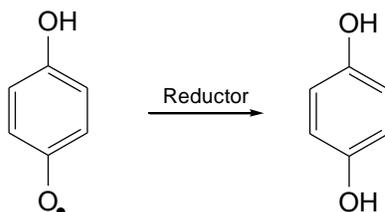
Tabla V.6. Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pFF (n = 3).

Producto	Medio	
	Oxidante	Reductor
HQ	1.40 ± 0.04	1.47 ± 0.07

Una revisión detallada del mecanismo de formación de la HQ propuesto por Ye y Schuler [76], a partir de la radiólisis de pulsos de disoluciones acuosas del pFF, pCF y pBF (reacciones I.39 y I.40), muestra que la HQ se genera a partir de tres reacciones consecutivas: la adición del radical $\bullet\text{OH}$ al compuesto de estudio, la eliminación del halogenuro con la formación del radical $\text{pBSQ}\bullet$



y la reducción de este radical para producir la HQ.



De estas tres reacciones, la última de ellas requiere de un agente reductor para generar la HQ y se esperaría que ante la ausencia de dicho agente se impidiera la formación de la HQ y se obtendrían dímeros de esta molécula. No obstante, en vista de que la HQ se genera en cantidades semejantes en ambos medios (reductor y oxidante), se propone que por el tamaño del átomo de flúor, la reacción de adición del radical $\cdot\text{OH}$ sea más lenta que la reducción del radical pBSQ \cdot . Cabe señalar que la especie que reduce al radical pBSQ \cdot bien puede ser el ferrocianuro, el cual proviene de la oxidación de los radicales dihidroxiciclohexadienilos o bien, por la reducción del ferricianuro como Eberhardt lo propone en el estudio del nitrobeneno [67].

V.3.2. *p*-Clorofenol

Los productos radiolíticos esperados del pCF son la HQ, además el 4-Cl-Cat y el 4-Cl-Res (figura V.15.A) cuyos espectros UV se muestran en la figura V.15.B, de los cuales se seleccionó una $\lambda = 285 \text{ nm}$ para cuantificarlos.

Los productos radiolíticos del pCF fueron separados con una resolución apropiada (figura V.16), ya que todos los picos de los productos radiolíticos estuvieron bien definidos y resueltos. La separación se logró al utilizar un eluyente cuya composición fue de 45 % de metanol y 55 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.00. Con todos los picos separados se llevó a cabo la identificación de los productos radiolíticos esperados por medio de su tiempo de retención y sus espectros UV. Asimismo, fue detectada la OHpBQ (producto secundario) y un producto desconocido que fue denominado PR-Cl con $\lambda_{\text{máx}} = 276 \text{ nm}$. Los tiempos de retención de los productos detectados fueron: 6.7 min (HQ), 7.8 min (OHpBQ), 8.9 min (pBQ), 11.2 min (PR-Cl), 15.1 min (4-Cl-Res) y 25.7 min (4-Cl-Cat).

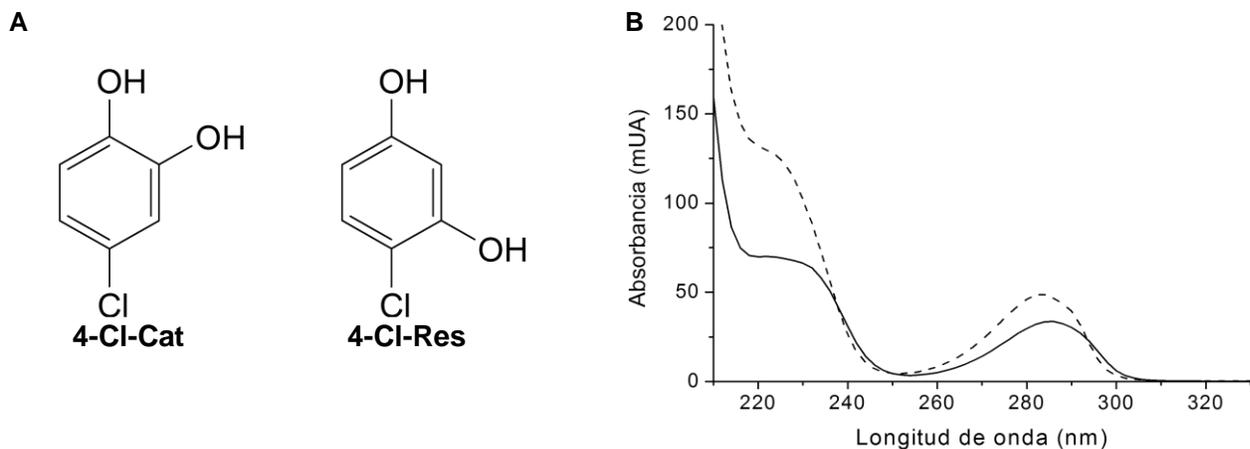


Figura V.15.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pCF y **B.** Sus respectivos espectros UV, 4-Cl-Cat (—, $\lambda_{\text{máx}} = 286 \text{ nm}$) y del 4-Cl-Res (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 284 \text{ nm}$).

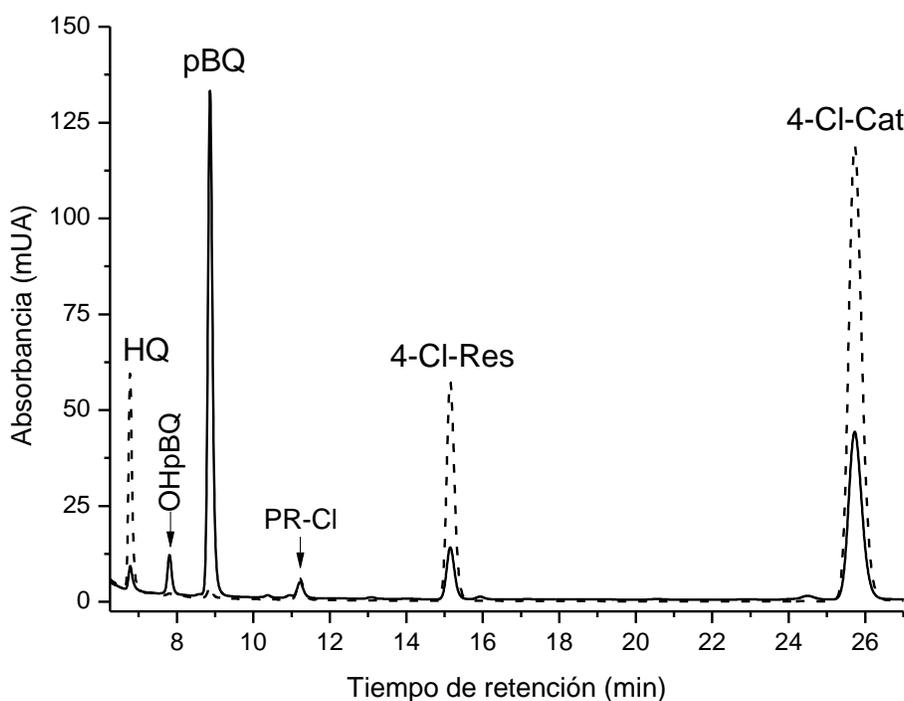


Figura V.16. Cromatograma de una disolución de pCF 5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O e irradiada a una dosis absorbida de 347 Gy. Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246 \text{ nm}$ (—) y 292 nm (- -). Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μm); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 45:55 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

V.3.2.1. Radiólisis en medio oxidante

La separación e identificación de los productos radiolíticos del pCF permitió llevar a cabo la cuantificación de los mismos. Para ello, se elaboraron las curvas de calibración de los productos radiolíticos esperados (tabla V.7), excepto para la OHpBQ y el producto PR-Cl. Del ajuste de los datos de las curvas de calibración, obtenidas por el método de cuadrados

mínimos, se obtuvieron coeficientes de correlación cuadráticos cercanos a la unidad, indicando que el ajuste fue adecuado.

Tabla V.7. Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pCF

Producto radiolítico	λ (nm)	Sensibilidad (mUA·L/ μ mol)			r^2
		Valor	s	C. V. %	
4-Cl-Cat	285	30,9	0,11	0.36	0,99994
4-Cl-Res	285	27,9	0,17	0.61	0,99982
HQ	292	29.51	0,077	0.26	0,99996
pBQ	246	219,8	2.0	0.91	0,99924

Los coeficientes de correlación de la sensibilidad de los productos radiolíticos primarios del pCF son mucho menores al 5 % en todos los casos, mostrando que los valores de concentración calculados fueron precisos. De esta manera, la cuantificación de cada uno de los productos radiolíticos del pCF permitió la elaboración de gráficas de concentración en función del tiempo de irradiación (figura V.17).

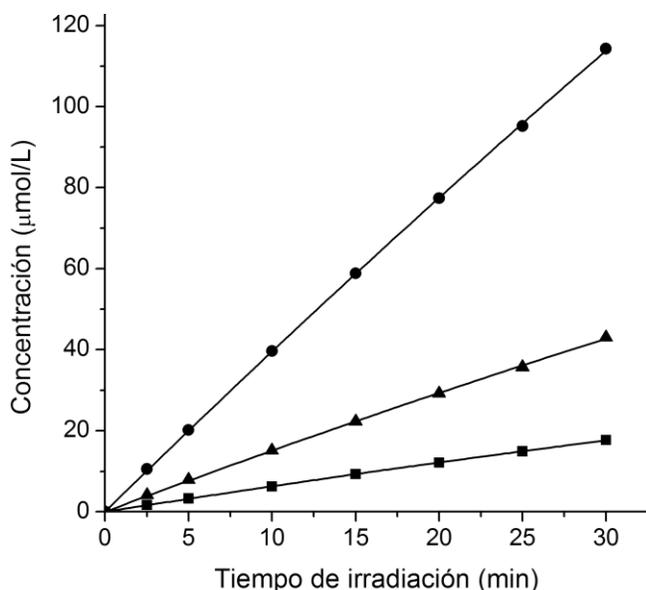


Figura V.17. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pCF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-Cl-Cat, (▲) 4-Cl-Res y (■) HQ.

La identidad del producto PR-Cl es desconocida. Por lo que se elaboró una gráfica de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación (figura V.18). Dicha gráfica es cuadrática, con un comportamiento semejante a la OHpBQ, lo cual es característico de los productos

secundarios y con esto se confirma, si no la identidad estructural, sí que éste es un producto radiolítico secundario.

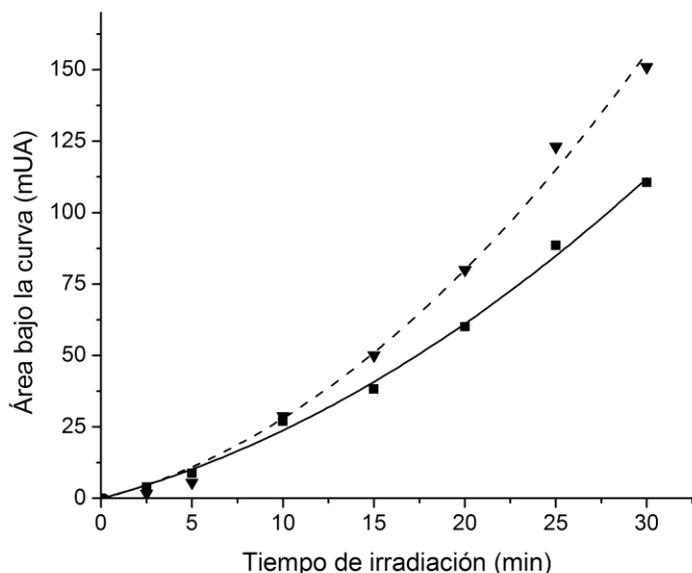


Figura V.18. Gráficas de área bajo la curva de la OHpBQ (■) y el producto PR-Cl (▼) en función del tiempo de irradiación. Esta gráfica muestra que PR-Cl es un producto secundario como la OHpBQ.

V.3.2.1.1. Valores G del pCF en medio oxidante

Los valores G de los tres productos radiolíticos primarios del pCF se obtuvieron al ajustar los datos de concentración de aquéllos en función del tiempo de irradiación por medio de la ecuación V.1. Dicha ecuación modela adecuadamente la formación de los productos radiolíticos, puesto que los coeficientes de correlación cuadráticos son cercanos a la unidad. Además, el coeficiente de variación de cada una de las pendientes fue menor al 5 %, denotando que los valores G calculados (tabla V.8) de los productos radiolíticos del pCF son precisos.

Tabla V.8. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.17 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pCF en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
4-Cl-Cat	4.04	0.035	0.88	0.99990	11.56	3.37
4-Cl-Res	1.56	0.023	1.50	0.99971	11.56	1.30
HQ	0.702	0.006	0.85	0.99992	11.56	0.59
Total	---	---	---	---	11.56	5.26

Los valores G calculados para la formación del 4-Cl-Cat y del 4-Cl-Res fueron divididos entre dos, ya que el pCF cuenta con dos posiciones *orto* y dos *meta* que dan origen a los compuestos citados. De esta manera, se obtuvieron los valores G del pCF por posición como se muestra en la figura V.19.

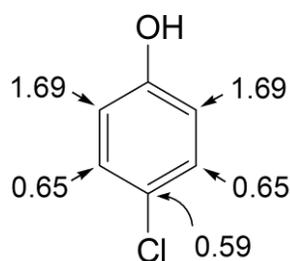


Figura V.19.
Valores G del pCF

Los valores G de la figura V.19 muestran que hay una formación considerable del 4-Cl-Cat con respecto a la del 4-Cl-Res y de la HQ. La formación abundante del 4-Cl-Cat es debida a la gran densidad electrónica que existe en las posiciones *orto* con respecto al grupo $-OH$, la cual es producto del efecto donador por este mismo grupo. Cabe mencionar que la baja densidad electrónica en la posición *meta* (con respecto al grupo $-OH$) está relacionada con el efecto desactivante del átomo de cloro y al poco incremento de carga del grupo $-OH$ a dicha posición.

La producción de HQ debida al ataque del radical $\bullet OH$ a la posición *ipso* del átomo de cloro es mayor con respecto a la formación de fenol en la radiólisis del clorobenceno ($G(\text{Fenol}) = 0.04$ [66]). En ambos casos se elimina al átomo de cloro para formar HQ o fenol, según se trate de pCF o clorobenceno, respectivamente. Este resultado muestra que el grupo $-OH$ incrementa abundantemente la densidad electrónica en dicha posición, al grado de volverla más susceptible al ataque del radical $\bullet OH$ y, por ende, a la eliminación del átomo de cloro en forma de cloruro para generar HQ.

V.3.2.2. Radiólisis en medio reductor

La radiólisis del pCF en presencia de N_2O y H_2Asc produjo principalmente HQ y en muy pequeña concentración 4-Cl-Cat y 4-Cl-Res, además de otros productos no identificados, tal como lo muestran los cromatogramas de la figura V.20.

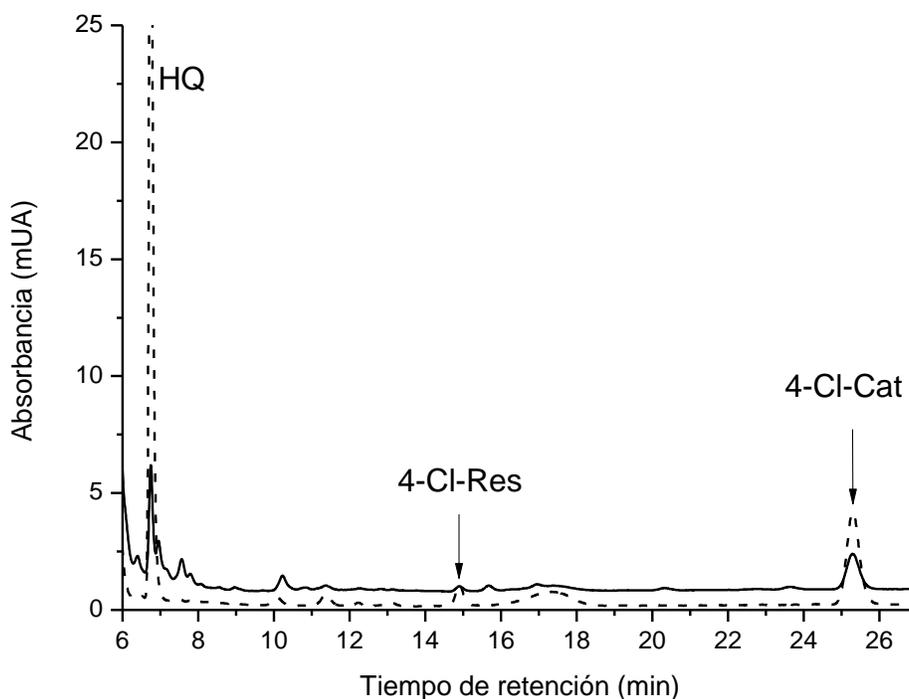


Figura V.20. Cromatograma de una disolución irradiada de pCF 5 mmol/L y H₂Asc 1 mmol/L saturada con N₂O. La detección se efectuó con una $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Dosis absorbida de 160 Gy.

V.3.2.2.1. Valores G del pCF en medio reductor

La HQ fue el único producto radiolítico que fue monitoreado en la radiólisis del pCF en medio reductor. La cuantificación de aquella permitió elaborar curvas de concentración en función del tiempo de irradiación (figura V.21) cuyos resultados se ajustaron con la ecuación V.1. Dado que del ajuste de datos se obtuvieron coeficientes de correlación cuadráticos cercanos a la unidad (tabla V.9), se notó que la ecuación citada describe apropiadamente la formación de la HQ en medio reductor y con base en ello se procedió a calcular el valor G de la HQ. Del mismo ajuste se identificó que el valor de la pendiente obtenida tuvo un coeficiente de variación menor al 5 %, indicando que el valor G calculado es preciso.

Tabla V.9. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.21 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pCF en medio reductor.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
HQ	0.641	0.017	2.7	0.99905	10.68	0.58

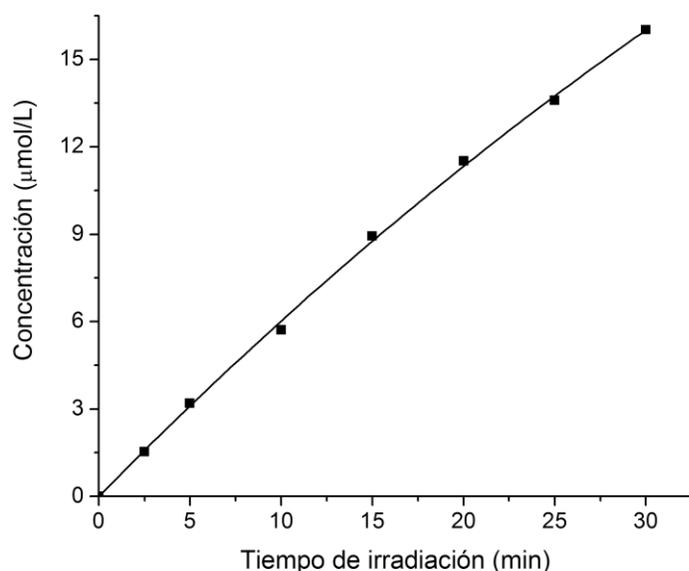


Figura V.21. Producción de la HQ en la radiólisis del pCF en medio reductor.

V.3.2.3. Radiólisis del pCF en medio oxidante y reductor

La figura V.22 muestra los cromatogramas obtenidos al irradiar disoluciones del pCF en presencia de medio reductor y oxidante a una dosis absorbida de 160 Gy. En aquéllos, es notoria la baja producción del 4-Cl-Res y del 4-Cl-Cat en medio reductor, lo cual se explica al considerar que ante la ausencia de un agente oxidante, los radicales dihidroxiciclohexadienilo (provenientes de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a las posiciones *orto* y *meta* del pCF) no son oxidados cuantitativamente para producir al 4-Cl-Res y al 4-Cl-Cat.

La producción de la HQ a partir de la radiólisis del pCF es poco afectada por el medio de reacción, ya sea éste oxidante o reductor (tabla V.10), como lo indica la similitud de los valores G obtenidos en ambos medios. Se identifica que, como en el caso del pFF, la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la posición *ipso* del cloro es la etapa determinante en la formación de dicho producto, siendo esta etapa independiente del carácter oxidante o reductor del medio de reacción.

Tabla V.10. Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pCF (n = 3).

Producto	Medio	
	Oxidante	Reductor
HQ	0.59 ± 0.01	0.58 ± 0.02

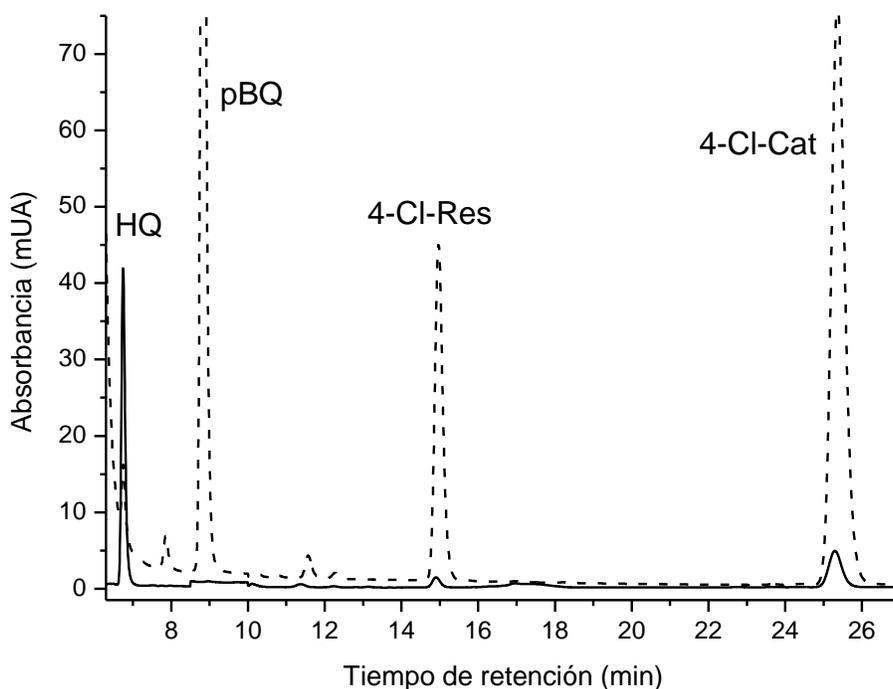


Figura V.22. Cromatogramas de una disolución irradiada de pCF 5 mmol/L en medio oxidante ($K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H_2Asc 1 mmol/L, —) saturada con N_2O . Dosis absorbida de 160 Gy.

V.3.3. *p*-Bromofenol

La radiólisis de una disolución acuosa del pBF produce tres productos radiolíticos primarios esperados, éstos son la HQ, el 4-Br-Cat y el 4-Br-Res (figura V.23.A). Los espectros de los productos bromados se muestran en la figura V.23.B y de éstos, como de estudios preliminares de separación, se decidió cuantificar al 4-Br-Cat y al 4-Br-Res con $\lambda = 286$ y 284 nm, respectivamente.

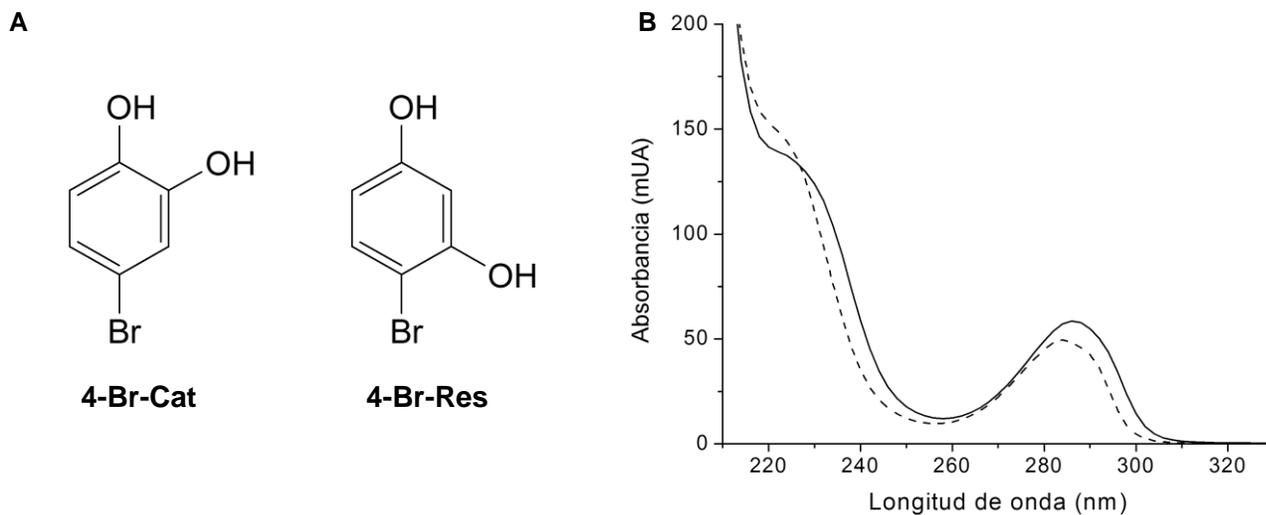


Figura V.23.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pBF y **B.** Sus respectivos espectros UV: 4-Br-Cat (—, $\lambda_{m\acute{a}x} = 286$ nm) y del 4-Br-Res (- -, $\lambda_{m\acute{a}x} = 284$ nm).

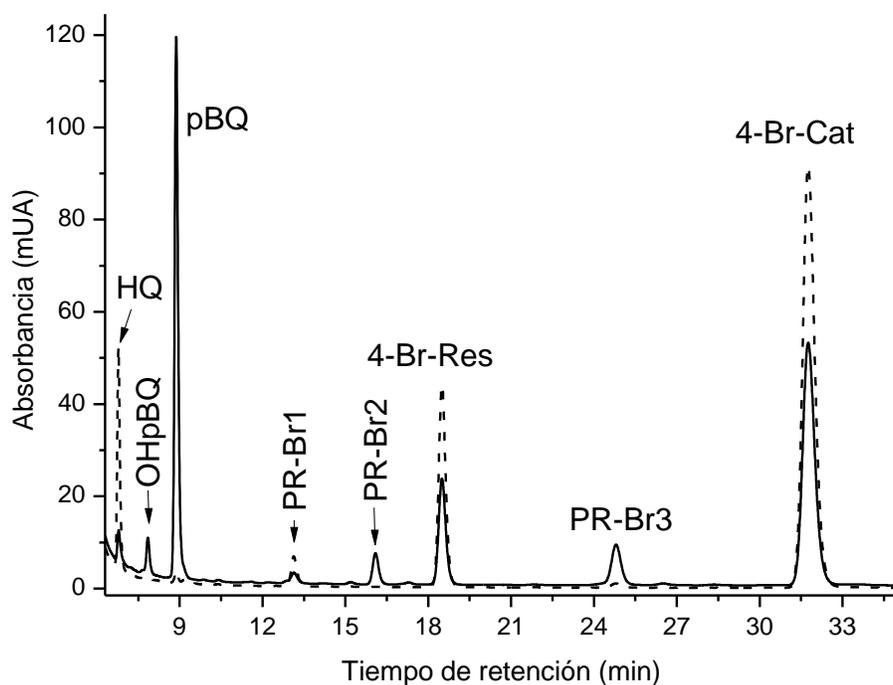


Figura V.24. Cromatograma de una disolución irradiada a una dosis absorbida de 335 Gy conteniendo pBF 5 mmol/L y $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μ m); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 45:55 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

La separación de los productos radiolíticos del pBF se obtuvo con una resolución mayor que 1 (figura V.24). Dicha separación se logró al utilizar el mismo eluyente indicado en el pCF. De sumo interés es comentar que los productos radiolíticos primarios fueron identificados al comparar sus tiempos de retención y espectros UV con los de compuestos patrones. Los valores del tiempo de retención de aquéllos fueron: 6.7 min (HQ), 8.9 min (pBQ), 18.5 min (4-Br-Res) y 31.8 min (4-Br-Cat). También se detectó la OHpBQ con un $t_R = 7.8$ min y otros tres compuestos denominados aquí como PR-Br1, PR-Br2 y PR-Br3 cuyos picos tienen t_R y $\lambda_{m\acute{a}x}$: 13.1 min y 288 nm, 15.8 min y 248 nm y 24.3 min y 246 nm, respectivamente.

V.3.3.1. Radiólisis en medio oxidante

Inicialmente, se prepararon gráficas de absorbancia en función de la concentración de compuestos auténticos, con la finalidad de obtener la sensibilidad de cada producto observado, obteniéndose linealidad en los resultados y un r^2 cercano a 1 (tabla V.11). Usando estas gráficas se cuantificó la concentración de los productos radiolíticos primarios del pBF.

La cuantificación de la HQ (incluida la pBQ), 4-Br-Cat y 4-Br-Res provenientes de la radiólisis del pBF permitió elaborar curvas de concentración de aquéllos en función del tiempo de irradiación (figura V.25).

Tabla V.11. Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pBF

Producto radiolítico	λ (nm)	Sensibilidad (mUA-L/ μ mol)			r^2
		Valor	s	C. V. %	
4-Br-Cat	286	31.8	0.19	0.60	0.99820
4-Br-Res	284	30.81	0.093	0.30	0.99995
HQ	292	29.51	0.077	0.26	0.99996
pBQ	246	219.8	2.0	0.91	0.99924

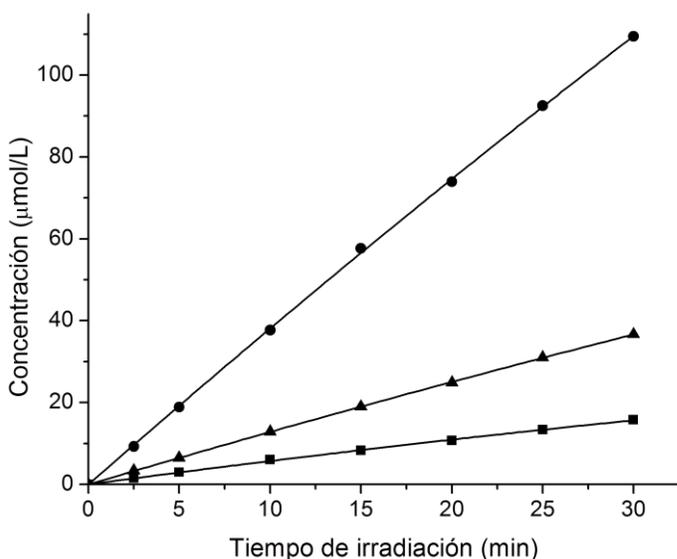


Figura V.25. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pBF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-Br-Cat, (▲) 4-Br-Res y (■) HQ.

Los datos mostrados en la figura V.25 presentan una curvatura característica, la cual indica que los productos primarios también reaccionan con el radical $\cdot\text{OH}$ para dar origen a productos secundarios.

La elaboración de curvas del área bajo el pico de los productos PR-Br1, PR-Br2 y PR-Br3 en función del tiempo de irradiación dio origen a parábolas indicando claramente que son productos secundarios.

V.3.3.1.1. Valores G del pBF en medio oxidante

Los datos de las gráficas de concentración de los productos radiolíticos en función del tiempo de irradiación fueron ajustados con la ecuación V.1. Este ajuste obtuvo coeficientes de correlación cuadráticos muy próximos a la unidad (tabla V.12), mostrando que la ecuación V.1 describe correctamente la formación de los tres productos radiolíticos del pBF. Además, los

coeficientes de variación de las pendientes obtenidas son menores al 5 %, indicando que estos datos son precisos y, de igual manera, los valores G que se calcularon con ellos.

Los valores G por posición de la producción del 4-Br-Cat, el 4-Br-Res y la HQ se muestran en la figura V.26. De estos valores G, se identifica que el 4-Br-Cat se forma en mayor proporción que el 4-Br-Res y la HQ. Es decir, el grupo –OH incrementa la densidad electrónica en la posición *orto* con respecto a la que tiene la posición *meta*.

Tabla V.12. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.25 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pBF en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
4-Br-Cat	3.90	0.05	1.28	0.99888	11.17	3.37
4-Br-Res	1.32	0.01	0.76	0.99995	11.17	1.14
HQ	0.60	0.02	3.33	0.99976	11.17	0.53
Total	---	---	---	---	11.17	5.03

La formación de la HQ, proveniente de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* del átomo de bromo del pBF, es mayor que la formación del fenol a partir de la radiólisis del bromobenceno ($G(\text{Fenol}) = 0.06$ [66]). La gran producción de la HQ es debida a que el grupo –OH del pBF incrementa la densidad electrónica en la posición *ipso*, al grado de hacerla más susceptible al ataque del radical $\bullet\text{OH}$ y, por ende, a la formación de la HQ.

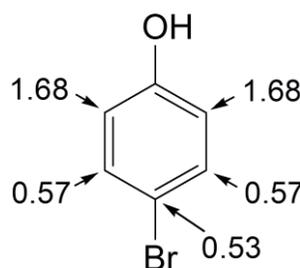


Figura V.26. Valores G del pBF.

V.3.3.2. Radiólisis en medio reductor

La radiólisis del pBF en disolución acuosa y en presencia de N_2O y H_2Asc produce los tres productos radiolíticos esperados; la HQ, el 4-Br-Res y el 4-Br-Cat (figura V.27) con t_R de 6.7, 17.9, 30.6 min, respectivamente.

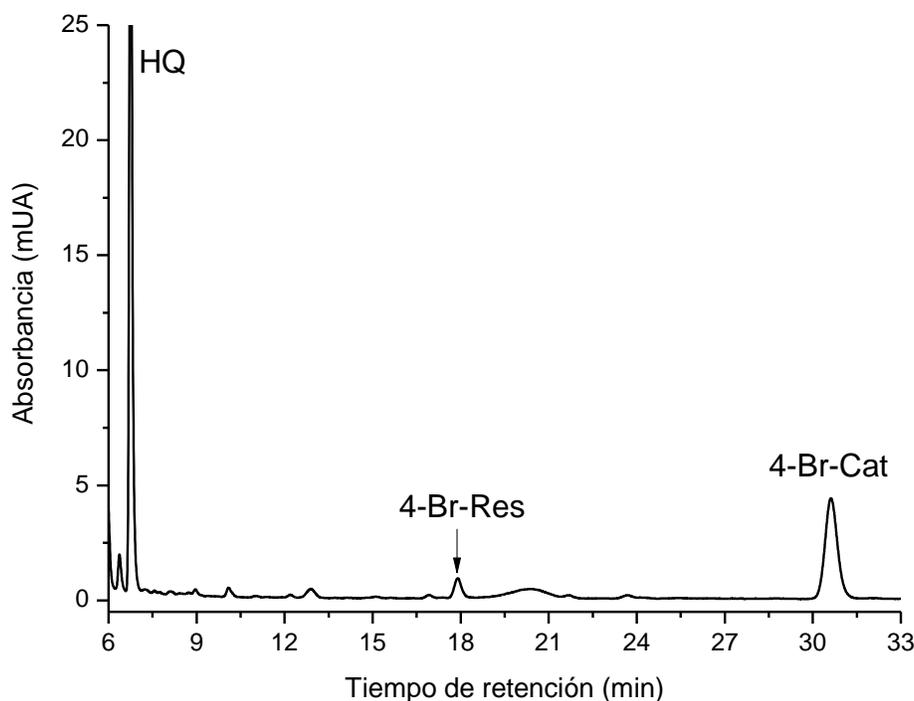


Figura V.27. Cromatograma de una disolución irradiada de pBF 5 mmol/L y H₂Asc 1 mmol/L saturada con N₂O. La detección se efectuó con una $\lambda = 292$ nm. Dosis absorbida de 188 Gy.

V.3.3.2.1. Valores G del pBF en medio reductor

La cuantificación de los productos radiolíticos del pBF en medio reductor se limitó a conocer únicamente la cantidad de HQ formada. Cabe señalar que el método de separación de los productos radiolíticos formados en medio reductor fue el mismo que se empleó en medio oxidante. Derivado de la cuantificación de la HQ, se procedió a elaborar la curva de concentración de la HQ en función del tiempo de irradiación (figura V.28). Dicha gráfica muestra la consabida forma que es característica de un producto radiolítico primario, o sea, muestra una curvatura leve en la medida que aumenta el tiempo de irradiación debido al consumo de la HQ para generar productos secundarios.

El ajuste de los datos de la gráfica V.28 con la ecuación V.1 da un valor de G igual al obtenido en medio oxidante como se muestra abajo.

Tabla V.13. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.29 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pBF en medio reductor.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
HQ	0.580	0.022	3.8	0.99815	10.66	0.53

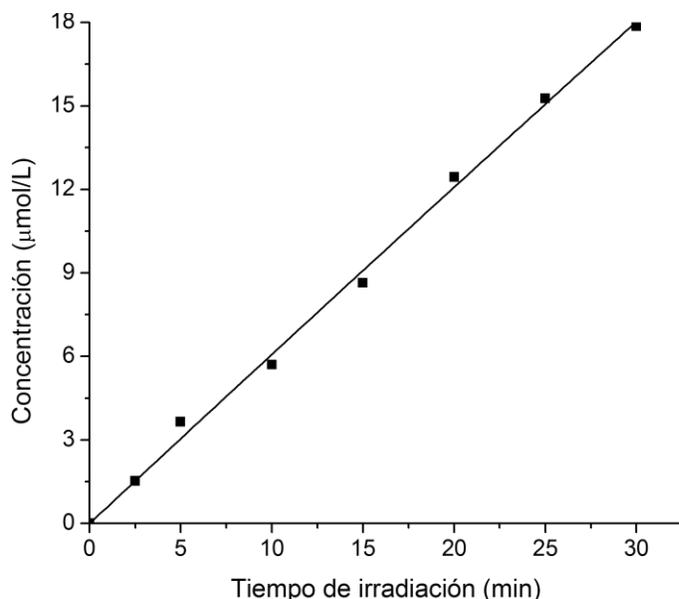


Figura V.28. Producción de la HQ en la radiólisis del pBF en medio reductor.

V.3.3.3. Radiólisis del pBF en medio oxidante y reductor

Los cromatogramas de la figura V.29 muestran los productos radiolíticos del pBF obtenidos en presencia de medio reductor y oxidante con una dosis de 160 Gy. Como en el caso del pFF y el pCF, los picos del derivado del catecol (4-Br-Cat) y del resorcinol (4-Br-Res) son más pequeños en medio reductor comparados con los obtenidos en medio oxidante. La baja formación del 4-Br-Cat y del 4-Br-Res en medio reductor es debida a la ausencia de un oxidante potente que oxide cuantitativamente a los radicales dihidroxiciclodexadienilo que dan origen a estos compuestos. Con respecto a la producción de la HQ, ésta es igual en ambos medios (tabla V.14), como ya se discutió previamente en el caso de pFF. Si bien es cierto que los dos valores G de la producción de la HQ son idénticos, la tendencia general que se cumple es que a mayor tamaño del halógeno del halofenol menor es la producción de la HQ.

Tabla V.14. Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pBF (n = 3).

Producto	Medio	
	Oxidante	Reductor
HQ	0.53 ± 0.02	0.53 ± 0.02

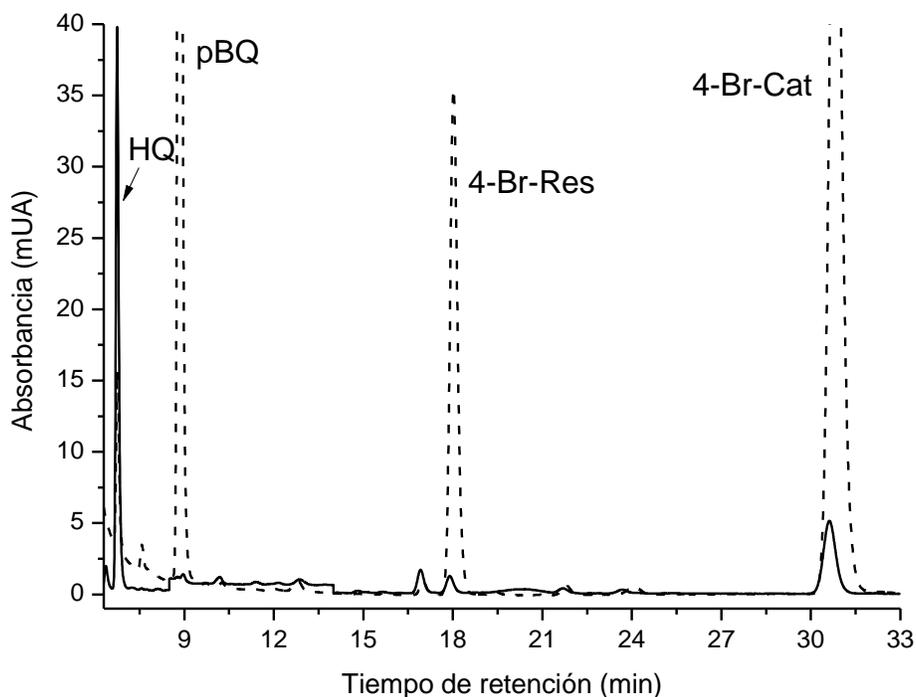


Figura V.29. Cromatogramas de una disolución irradiada de pBF 5 mmol/L en medio oxidante ($K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H_2Asc 1 mmol/L, —) saturada con N_2O . Dosis absorbida de 160 Gy.

V.3.4. *p*-Yodofenol

Los productos radiolíticos esperados del pYF son la HQ, el 4-I-Res y el 4-I-Cat (figura V.30).

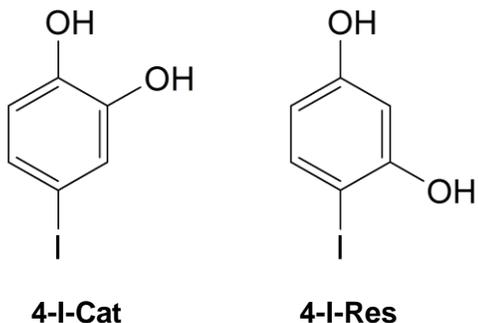


Figura V.30. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pYF.

La separación de los productos radiolíticos del pYF (figura V.31) se consiguió al utilizar el mismo eluyente que en el pCF y pBF. De los cromatogramas obtenidos de la separación de los productos radiolíticos del pYF únicamente la HQ (y la pBQ) fue identificada por su tiempo de retención y su espectro UV. Respecto a los demás picos obtenidos en los cromatogramas, se monitorearon sólo con su tiempo de retención, ya que no se contó con los patrones correspondientes. Los picos sobresalientes presentaron los siguientes tiempos de retención: 6.7 min (HQ), 8.2 min (PR-I1, $\lambda_{m\acute{a}x} = 248$ nm), 8.9 min (pBQ), 15.4 min (PR-I2, $\lambda_{m\acute{a}x} = 248$ nm), 23.3 min (PR-I3, $\lambda_{m\acute{a}x} = 262$ nm), 24.0 min (PR-I4, $\lambda_{m\acute{a}x} = 284$ nm) y 39.4 min (PR-I5, $\lambda_{m\acute{a}x} = 286$ nm).

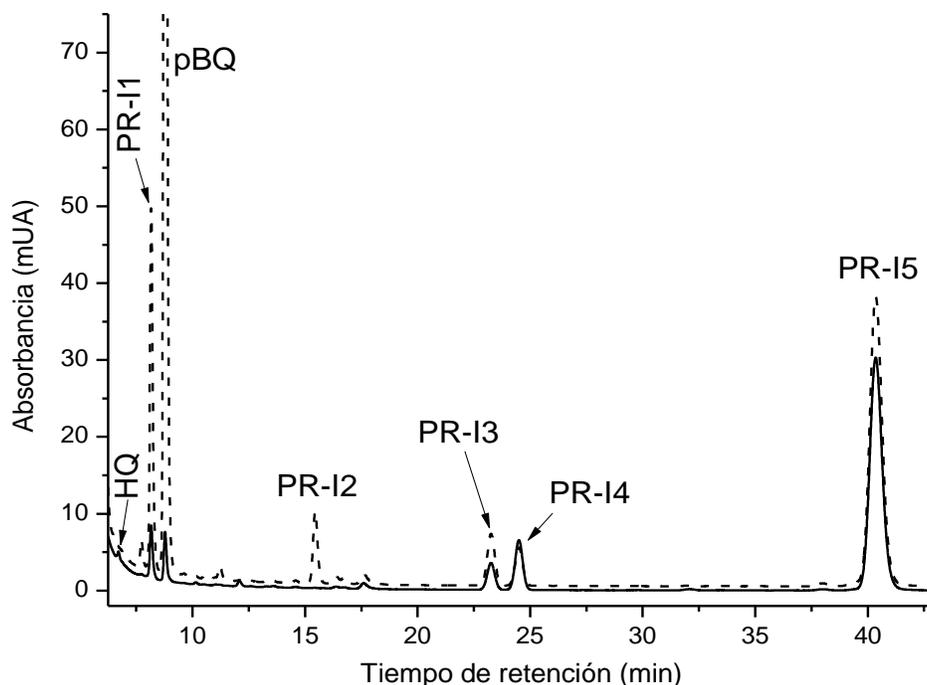


Figura V.31. Cromatograma de una disolución irradiada de pYF 5 mmol/L y $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (- -) y 292 nm (—). Dosis absorbida de 335 Gy. Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μ m); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 45:55 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

V.3.4.1. Radiólisis en medio oxidante

Los cromatogramas de las disoluciones irradiadas del pYF, en presencia de N_2O y $K_3Fe(CN)_6$, presentaron picos de los productos radiolíticos de los cuales se midió su área bajo la curva. La HQ y la pBQ fueron los únicos compuestos de los que se pudieron elaborar curvas de calibración para cuantificarlas (figura V.32).

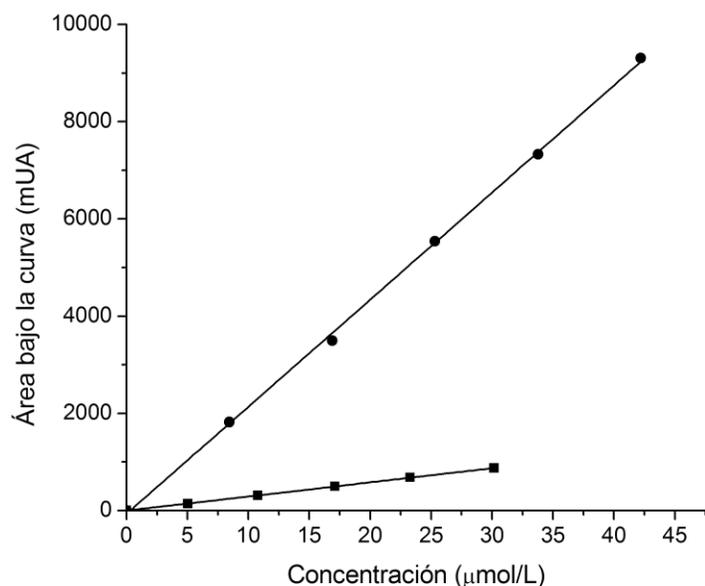


Figura V.32. Curvas de calibración de la HQ (■) y la pBQ (●). Los parámetros de las ecuaciones obtenidos por el método de cuadrados mínimos son para la HQ: $m = 29.51 \pm 0,077$ mUA·L/ μ mol con $r^2 = 0.99996$ y para la pBQ: $m = 219,8 \pm 2.0$ mUA·L/ μ mol con $r^2 = 0,99924$.

La cuantificación de la HQ producida en la radiólisis del pYF permitió elaborar curvas de concentración de aquella en función del tiempo de irradiación (figura V.33).

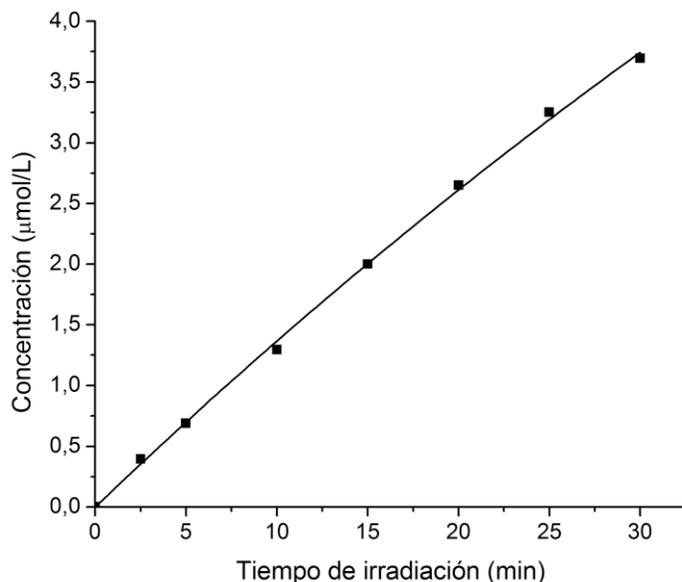


Figura V.33. Curva de concentración de la HQ producida en la radiólisis del pYF en medio oxidante en función del tiempo de irradiación.

En cuanto a los otros 5 productos radiolíticos, se elaboraron gráficas de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación. De éstas curvas se identificó que los productos PR-11, PR-12 y PR-13 son productos radiolíticos secundarios del pYF, ya que los datos son descritos por parábolas. Mientras que los productos PR-14 y PR-15 corresponden a productos radiolíticos primarios mostrados en la figura V.34.

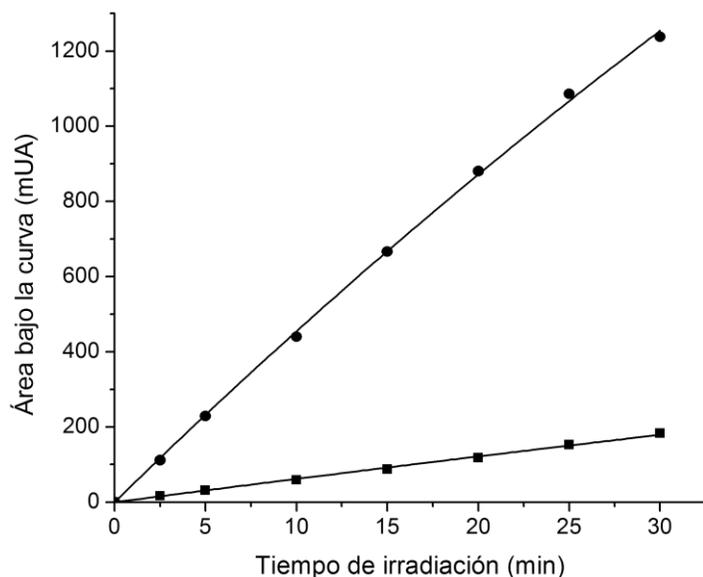


Figura V.34. Gráfica de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación de los productos radiolíticos con comportamiento de productos primarios del pYF: PR-14 (●) y PR-15 (■).

La diferenciación entre los productos primarios (PR-I4 y PR-I5) se logró al identificar los dos principales componentes de la reacción entre el 5-yodosalicialdehído (5-YSal) y agua oxigenada en medio básico (reacción de Dakin). La separación de la mezcla de reacción mediante CLAR originó dos picos grandes, uno perteneciente al 5-YSal y el otro al 4-I-Cat, cuyo tiempo de retención y longitud de absorción máxima fueron semejantes al del producto PR-I5, lo que permitió identificar al PR-I5 como el 4-I-Cat y al PR-I4, en consecuencia, al 4-I-Res. Los espectros UV de estos productos radiolíticos se muestran en la figura V.35, los cuales, por cierto, muestran parecido con los espectros UV de los otros catecoles y resorcinoles halogenados.

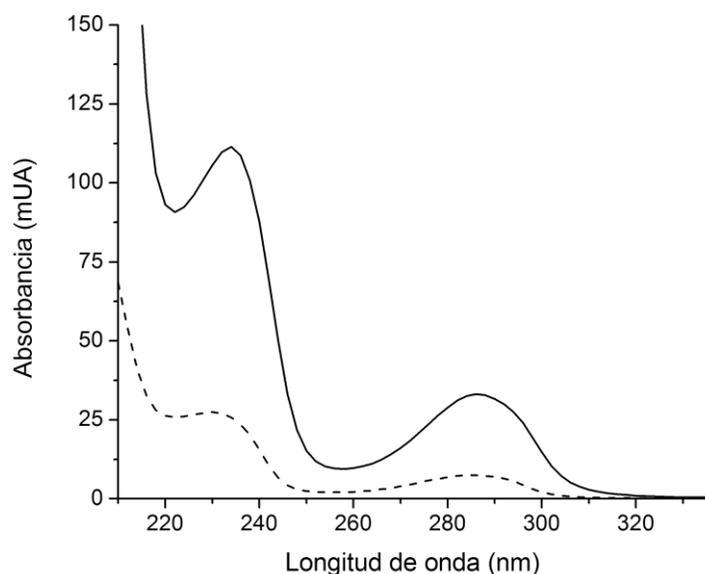


Figura V.35. Espectros UV del 4-I-Cat o PR-I5 (—, $\lambda_{\text{máx}} = 286 \text{ nm}$) y del 4-I-Res o PR-I4 (- - , $\lambda_{\text{máx}} = 284 \text{ nm}$).

V.3.4.1.1. Valores G del pYF en medio oxidante

La curva de concentración de la HQ de la disolución de pYF 5 mmol/L conteniendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y saturada con N_2O en función del tiempo de irradiación fue ajustada con la ecuación V.1 para calcular el rendimiento radiolítico de este producto (tabla V.15).

Tabla V.15. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.33 para calcular el valor G de la HQ producida en la radiólisis del pYF en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
HQ	0.146	0.005	3.42	0.99703	11.19	0.13

El valor G para la formación de la HQ en la radiólisis del pYF es mayor que el respectivo para la formación de fenol a partir del yodobenceno ($G(\text{Fenol}) = 0.08$ [66]) de la misma manera que en los *p*-halofenoles indicados anteriormente.

V.3.4.2. Radiólisis en medio reductor

La radiólisis del pYF en presencia de N_2O y H_2Asc produce, principalmente a la HQ, al 4-I-Res y al 4-I-Cat con $t_R = 6.7, 24.9$ y 41.2 , respectivamente, como lo muestra el cromatograma de la figura V.36. Cabe mencionar que se observan otros picos en dicho cromatograma, que corresponden a productos secundarios.

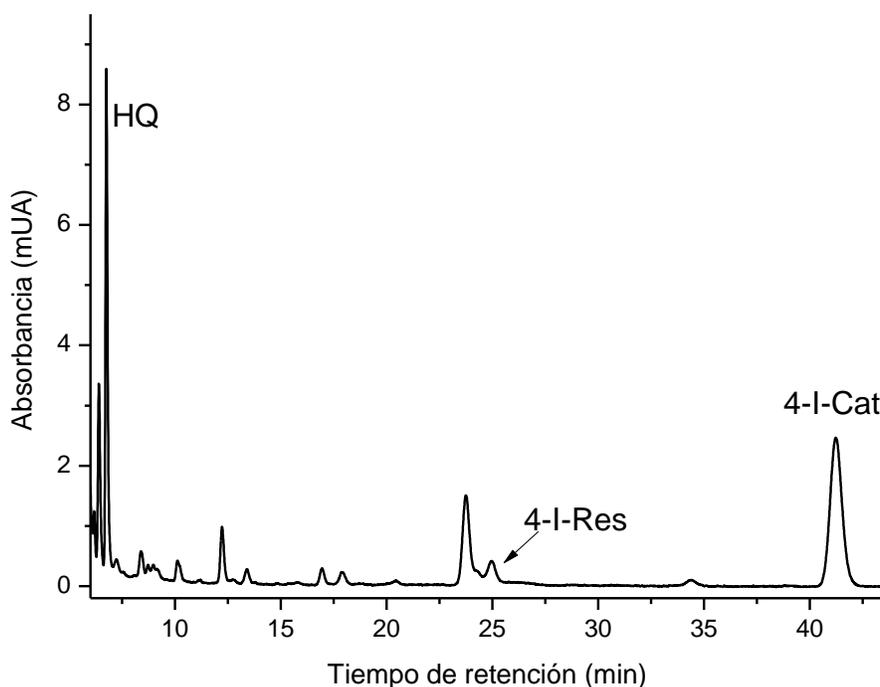


Figura V.36. Cromatograma de una disolución irradiada de pYF 5 mmol/L y H_2Asc 1 mmol/L saturada con N_2O . La detección se efectuó con una $\lambda = 292$ nm. Dosis absorbida de 213 Gy.

V.3.4.2.1. Valores G del pYF en medio reductor

El seguimiento de la radiólisis del pYF en medio reductor se centró en conocer únicamente la cantidad de HQ formada. De tal modo que con ayuda de curvas de calibración con coeficientes de correlación cuadráticos cercanos a la unidad se calculó la concentración de HQ y, de esta manera, se elaboraron curvas de concentración de ésta en función del tiempo de irradiación (figura V.37 y tabla V.16).

El coeficiente de variación de la pendiente mostrada en la tabla V.9 denota que ésta es precisa y, de igual modo, el valor G calculado para la formación de la HQ a partir de la radiólisis del pYF en medio reductor.

Tabla V.16. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.37 y valor G de la HQ proveniente de la radiólisis del pYF en medio reductor.

Producto radiolítico	$G(P)_0$	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
	(μmol/L·min)					
HQ	0.116	0.005	4.3	0.99801	10.67	0.10

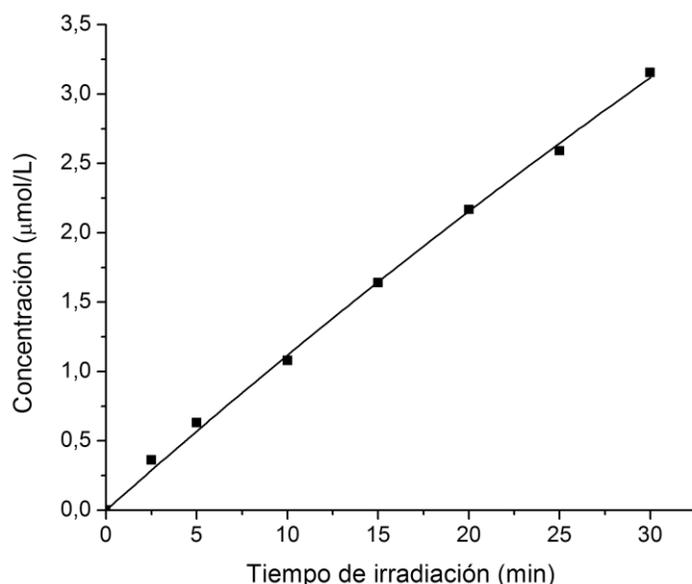


Figura V.37. Producción de la HQ en la radiólisis del pYF en medio reductor.

V.3.4.3. Radiólisis del pYF en medio oxidante y reductor

La radiólisis del pYF en medio oxidante y reductor produce los mismos productos radiolíticos primarios: HQ, 4-I-Res y 4-I-Cat (figura V.38). No obstante, la cantidad formada del 4-I-Res y el 4-I-Cat es menor en medio reductor que en medio oxidante de la misma forma que los otros tres *p*-halofenoles. Con respecto a la producción de HQ, la formación de ésta es menor en medio reductor comparada con la obtenida en medio oxidante (tabla V.17). Sin embargo, la tendencia observada en la radiólisis de los otros halofenoles también se observa en el caso del pYF, es decir, el paso determinante de la formación de la HQ es la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* del yodo.

Tabla V.17. Valores G de la HQ proveniente de la radiólisis del pYF (n = 3).

Producto	Medio	
	Oxidante	Reductor
HQ	0.126 ± 0.005	0.105 ± 0.004

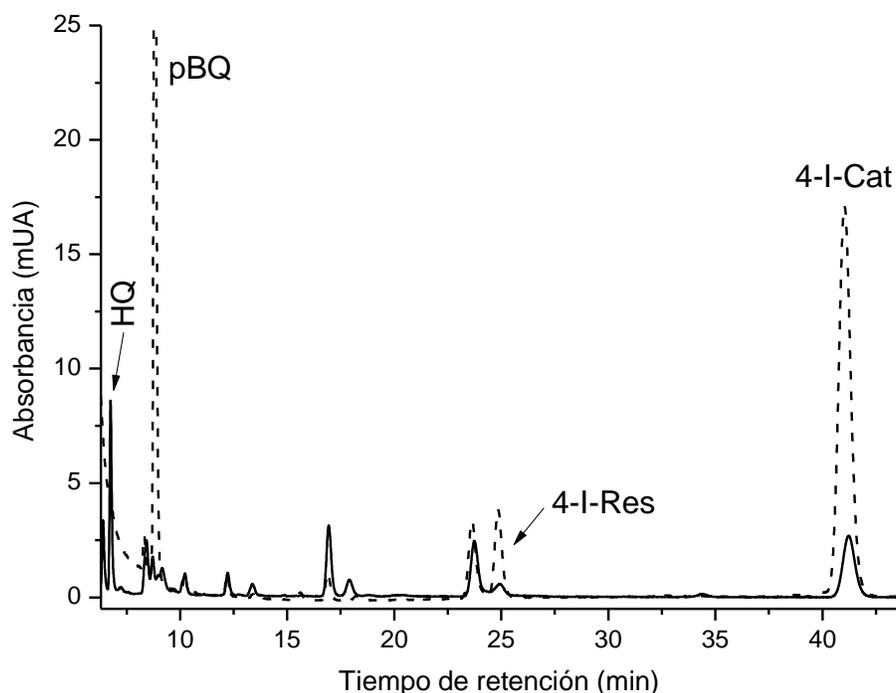


Figura V.38. Cromatogramas de una disolución irradiada de pYF 5 mmol/L en medio oxidante ($K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L, - -) y medio reductor (H_2Asc 1 mmol/L, —) saturada con N_2O . Dosis absorbida de 213 Gy.

V.3.5. *p*-Halofenoles

La revisión conjunta de los resultados obtenidos en la radiólisis de los pXF en medio oxidante (tabla V.18) permite notar que existe una considerable producción de los catecoles 4-halogenados (4-X-Cat) comparada con los resorcinoles 4-halogenados (4-X-Res), lo que implica un mayor ataque del radical $\bullet OH$ a la posición *orto* (con respecto al grupo $-OH$) de los pXF y en menor medida a la posición *meta* de los mismos. Esto permite inferir que el efecto concertado del grupo $-OH$ y del halógeno ($R = F, Cl, Br$ y I) ocasionan que la densidad electrónica, en el anillo aromático, esté mayormente distribuida en la posición *orto* y en menor proporción en la posición *meta* de los pXF. Esto último concuerda con los resultados observados en las reacciones de sustitución electrofílica aromática [3].

Por otro lado, dado que el flúor es más electronegativo que los otros halógenos, éste atrae más densidad electrónica. Esto implica que la posición *meta* (con respecto al grupo $-OH$) del pFF tiene menor densidad electrónica que la correspondiente del pCF, el pBF y el pYF. Es por ello que el valor G para la producción del 4-F-Res es ligeramente menor que el correspondiente del 4-Cl-Res y del 4-Br-Res.

Tabla V.18. Valores G de la formación de los productos radiolíticos primarios de los pXF.

X	HQ	4-X-Cat	4-X-Res	Valor G
F	1.40	1.48 x 2	0.52 x 2	5.39
Cl	0.59	1.69 x 2	0.65 x 2	5.26
Br	0.53	1.69 x 2	0.57 x 2	5.03
I	0.13	---	---	---

Finalmente, la producción de la HQ, la cual se obtiene a partir de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* del halógeno y la consiguiente eliminación del mismo, presenta el orden siguiente, de acuerdo a X: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Esta secuencia sugiere considerar al tamaño del halógeno ($\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) como factor importante en la formación de la HQ a partir de los pXF, ya que a mayor tamaño del halógeno habrá mayor impedimento estérico [76] a la adición del radical $\bullet\text{OH}$ en la posición *ipso* y, por consiguiente, será menor el valor G de ésta y, en consecuencia, menor la producción de la hidroquinona. Todo ello permite inferir que la etapa determinante de la reacción de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* está influida principalmente por el tamaño del halógeno.

V.3.6. *p*-Nitrofenol

El radical $\bullet\text{OH}$ se adiciona a las posiciones *orto*, *meta* y *para* del nitrobenzeno para originar los 3 isómeros del nitrofenol [63], es por ello que de la radiólisis del pNF se esperaría la formación del 4-nitrocatecol (4-NO₂-Cat) y la del 4-nitrorresorcinol (4-NO₂-Res) cuyas estructuras se pueden observar en la figura V.39.A. El patrón del 4-NO₂-Cat permitió obtener su respectivo espectro UV (figura V.39.B) y, de esta manera, se eligió una $\lambda = 346$ nm para cuantificarlo.

Las muestras irradiadas de disoluciones acuosas de pNF 2.5 mmol/L, en presencia de K₃Fe(CN)₆ 1 mmol/L y N₂O, fueron analizadas mediante CLAR con un eluyente constituido por 35 % de metanol y 65 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.00. Los cromatogramas obtenidos de la separación mostraron picos resueltos y bien definidos de los productos radiolíticos identificados del pNF. En la figura V.40 se observan los tiempos de retención de aquéllos que fueron: 7.7 min (HQ), 9.3 min (OHpBQ), 10.7 min (pBQ) y 23.8 min (4-NO₂-Cat). Además, se detectó otro producto radiolítico, el cual fue desconocido en este punto y se denominó como PR-N.

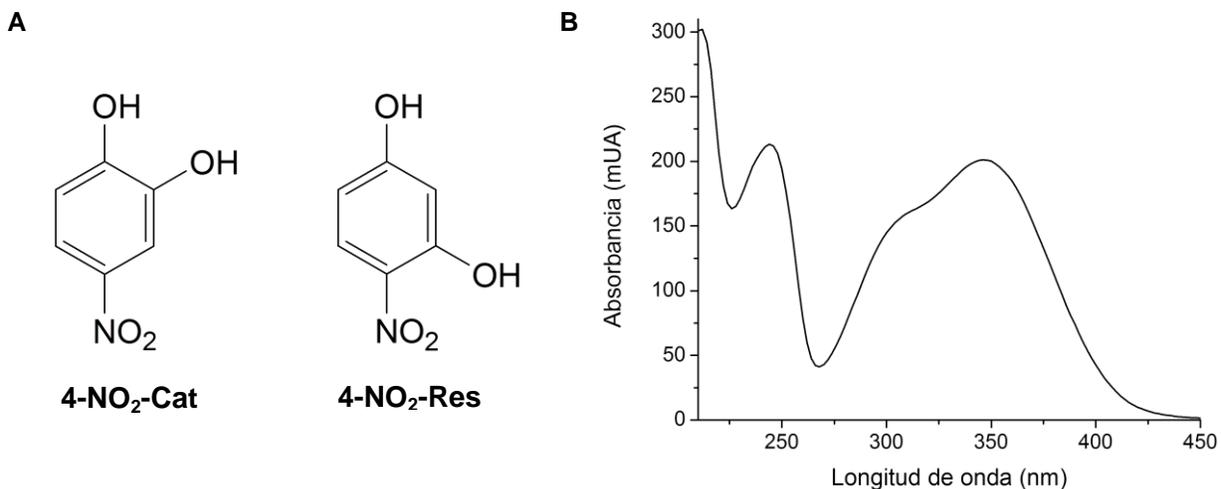


Figura V.39. A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios esperados del pNF y B. Espectro UV del 4-NO₂-Cat ($\lambda_{\text{máx}} = 244$ y 346 nm).

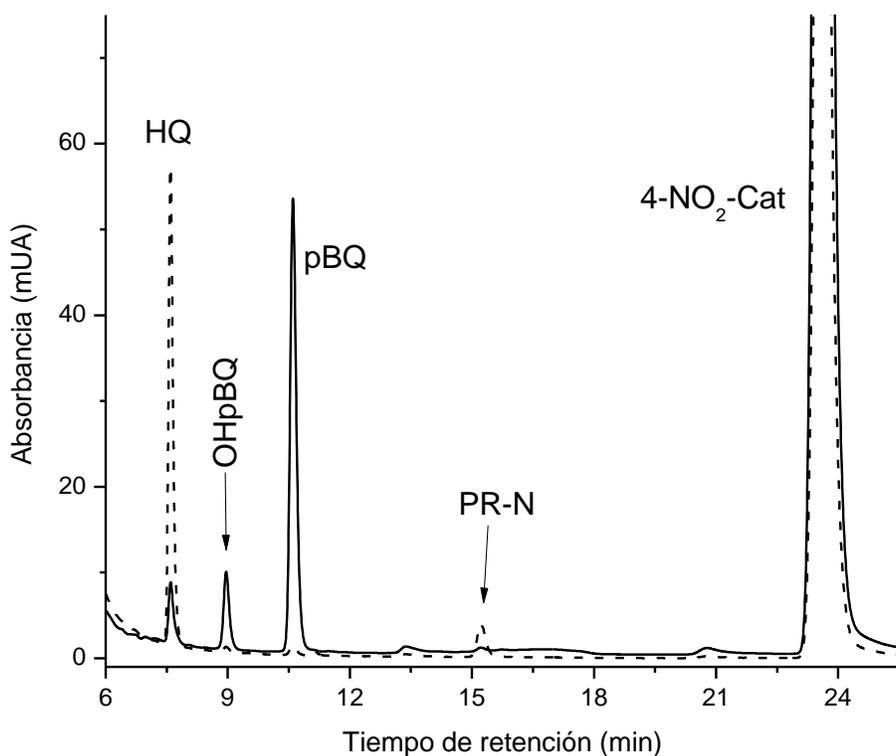


Figura V.40. Cromatograma de una disolución irradiada a una dosis absorbida de 321 Gy conteniendo pNF 2.5 mmol/L y K₃Fe(CN)₆ 1 mmol/L saturada con N₂O. Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μ m); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 35:65 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

La separación adecuada de los productos radiolíticos del pNF permitió efectuar la cuantificación de los mismos por medio de curvas de calibración (tabla V.19) y, así, se elaboraron curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios en función del tiempo de irradiación (figura V.41) en las que se identificó la curvatura esperada para los productos radiolíticos que son consumidos para generar productos secundarios.

Tabla V.19. Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pNF

Producto radiolítico	λ (nm)	Sensibilidad (mUA·L/ μ mol)			r^2
		Valor	s	C. V. %	
4-NO ₂ -Cat	346	76.39	0.38	0.50	0.99988
HQ	292	29.51	0,077	0.26	0,99996
pBQ	246	219,8	2.0	0.91	0,99924

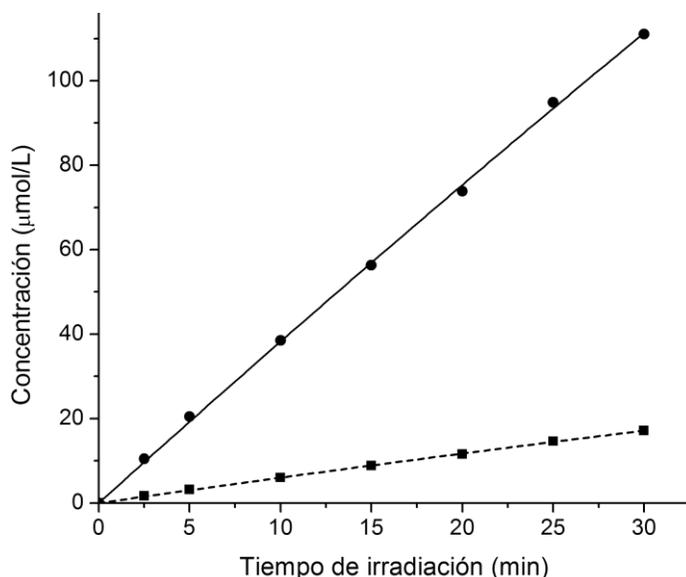


Figura V.41. Curvas de concentración de dos productos radiolíticos primarios del pNF en función del tiempo de irradiación: (●) 4-NO₂-Cat y (■) HQ.

V.3.6.1. Valores G del pNF en medio oxidante

Los datos de las curvas de concentración de la HQ y del 4-NO₂-Cat en función del tiempo de irradiación fueron ajustados con la ecuación V.1, de tal manera que se obtuvieron los valores de las pendientes a tiempo cero de las mismas y, con éstos, se calcularon los valores G de formación de la HQ y el 4-NO₂-Cat (tabla V.20).

Tabla V.20. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.41 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pNF en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
4-NO ₂ -Cat	3.963	0.066	1.67	0.99968	10.71	3.57
HQ	0.626	0.01	1.60	0.99965	10.71	0.56

En cuanto al producto PR-N, se elaboró una gráfica de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación para dar origen a una parábola, siendo indicativo de que PR-N es un

producto radiolítico secundario. Si bien es cierto que no se contó con el patrón del 4-NO₂-Res, se modificó la proporción de los componentes del eluyente para resolver todos los picos (productos radiolíticos) que se generan con el fin de identificar la presencia del 4-NO₂-Res. No obstante, los picos de los productos radiolíticos, aparte de los de la HQ y el 4-NO₂-Cat, no representan a otro producto radiolítico primario. Es decir, el 4-NO₂-Res se genera en cantidades tan pequeñas que no fue posible detectarlo ni cuantificarlo en este proyecto.

En este punto es necesario mencionar que el grupo nitro es un grupo electroattractor potente, lo que implica que atrae densidad electrónica en el anillo bencénico, reduciendo notablemente la carga sobre las posiciones *orto* y *para* con respecto al grupo nitro o *meta* e *ipso* con respecto al grupo –OH del pNF. Mientras que,

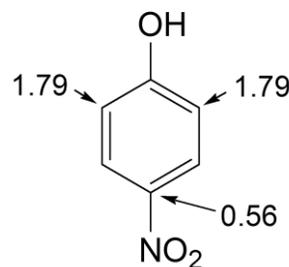


Figura V.42.
Valores G del pNF

por otro lado, el grupo nitro reduce poco la densidad electrónica en la posición *meta* respecto a él u *orto* con respecto al grupo –OH que, aunado al efecto electrodonador (*orto* y *para*) de éste, favorece la prevalencia de densidad electrónica en dicha posición [3]. Es por ello que de los valores G por posición del pNF (figura V.42) se detecta que la producción del 4-NO₂-Cat es abundante, indicando que la posición *orto* al grupo –OH cuenta con una gran densidad electrónica debido al efecto conjunto de los grupos –OH y nitro como se acabó de comentar. Así mismo, se puede explicar la ausencia del 4-NO₂-Res en los estudios realizados puesto que el grupo nitro inactiva considerablemente la posición *meta* (con respecto al grupo –OH) al grado de que el radical [•]OH se adiciona poco a esta posición, generando al 4-NO₂-Res en cantidades que no son detectables en las condiciones analíticas usadas.

La formación de fenol (eliminación del grupo nitro) en la radiólisis del nitrobenzeno sólo es detectada cuando se utilizan dosis mayores que 10 kGy [63]. En cambio, en la radiólisis del pNF, se forma HQ a bajas dosis, mostrando que el efecto donador de densidad electrónica del grupo –OH a la posición *ipso* del grupo nitro es importante.

V.3.7. Ácido *p*-hidroxibenzoico

La radiólisis del ApHB en presencia de $K_3Fe(CN)_6$ y de N_2O , de acuerdo a los estudios de Esparza [96], genera tres productos radiolíticos primarios, a saber la HQ y dos ácidos benzoicos dihidroxilados: el A3,4DHB y el A2,4DHB cuyas estructuras y espectros se muestran en la figura V.43.A y B de los que se decidió cuantificarlos con una $\lambda = 294$ nm.

La separación de los productos radiolíticos de muestras irradiadas del ApHB por medio de CLAR requirió de ajustar el pH de la disolución de fosfatos para conseguir la resolución deseada, lo que se consiguió al tener un eluyente constituido por 35 % de metanol y el resto (65 %) de una disolución de fosfatos 10 mmol/L pH 3.26 (figura V.44). Como en los casos de estudio anteriores, los productos radiolíticos primarios fueron identificados al compararlos con los tiempos de retención y espectros UV de compuestos auténticos. Los tiempo de retención de los productos detectados en los cromatogramas fueron: 7.7 min (HQ), 9.1 min (OHpBQ), 9.7 min (A3,4DHB), 10.8 min (pBQ) y 14.2 min (A2,4DHB).

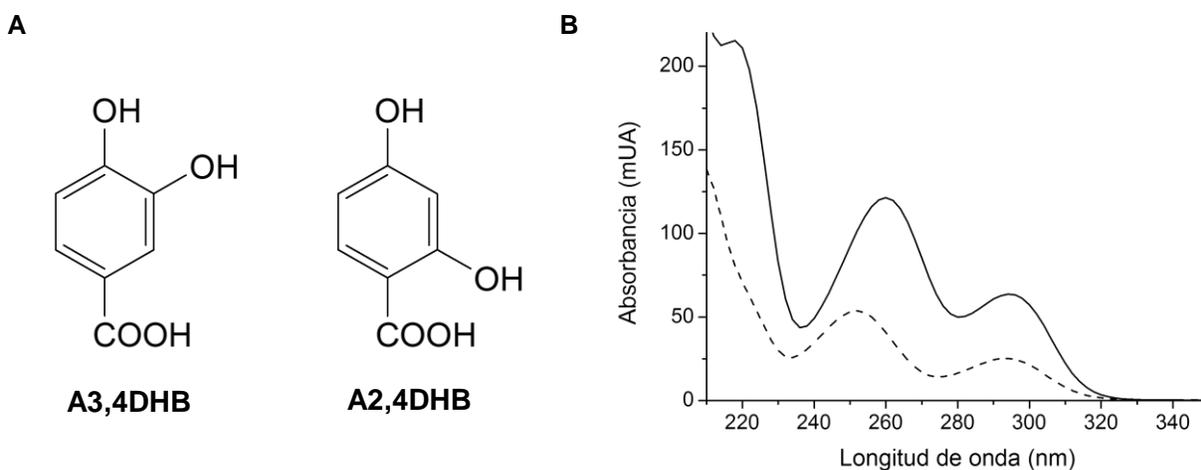


Figura V.43.A. Estructuras de los dos ácidos dihidroxilados que son productos radiolíticos primarios del ApHB. **B.** Espectros UV del A3,4DHB (—, $\lambda_{m\acute{a}x} = 260$ y 294 nm) y el A2,4DHB (- - , $\lambda_{m\acute{a}x} = 252$ y 294 nm).

Una consecuencia directa de la separación de los productos radiolíticos del ApHB fue la cuantificación de éstos por medio de curvas de calibración cuyos intervalos abarcaron las cantidades formadas de cada uno de los productos radiolíticos (figura V.45)

El paso siguiente a la cuantificación de los productos radiolíticos primarios del ApHB fue la elaboración de curvas de concentración de ellos en función del tiempo de irradiación (figura V.46) que al ser ajustadas con la ecuación V.1, se pudo indentificar que el modelo matemático explica adecuadamente la formación de los tres productos radiolíticos primarios.

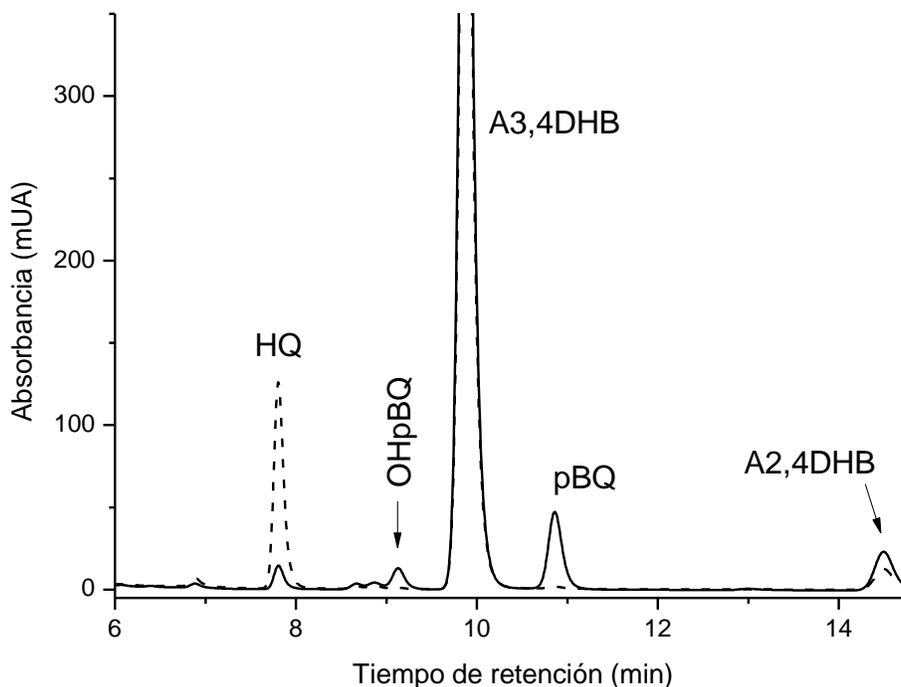


Figura V.44. Cromatograma de una disolución irradiada a una dosis absorbida de 327 Gy conteniendo ApHB 2.5 mmol/L y $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μ m); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.26) 35:65 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

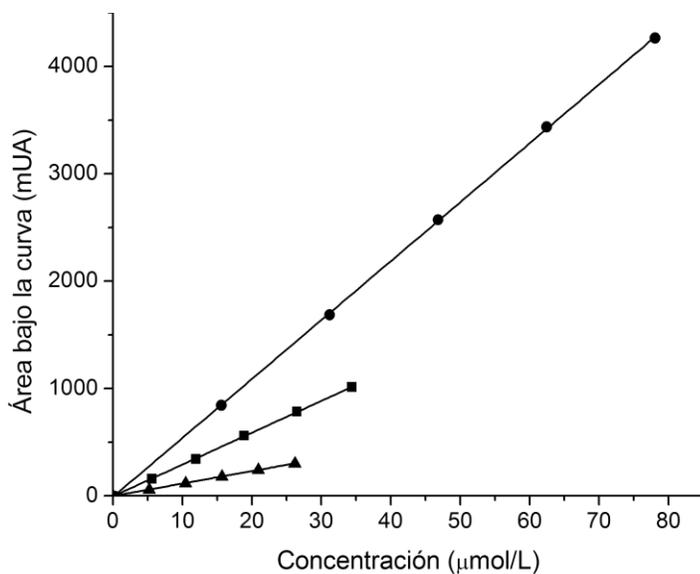


Figura V.45. Curvas de calibración de los productos radiolíticos del ApHB. Los parámetros de las ecuaciones obtenidos por el método de cuadrados mínimos son para la HQ (■): $m = 29.51 \pm 0.077$ mUA·L/ μ mol con $r^2 = 0.99996$; A2,4DHB (▲) $m = 11.30 \pm 0.030$ mUA·L/ μ mol con $r^2 = 0.99997$ y A3,4DHB. (●) $m = 96.55 \pm 0.29$ mUA·L/ μ mol con $r^2 = 0.99996$.

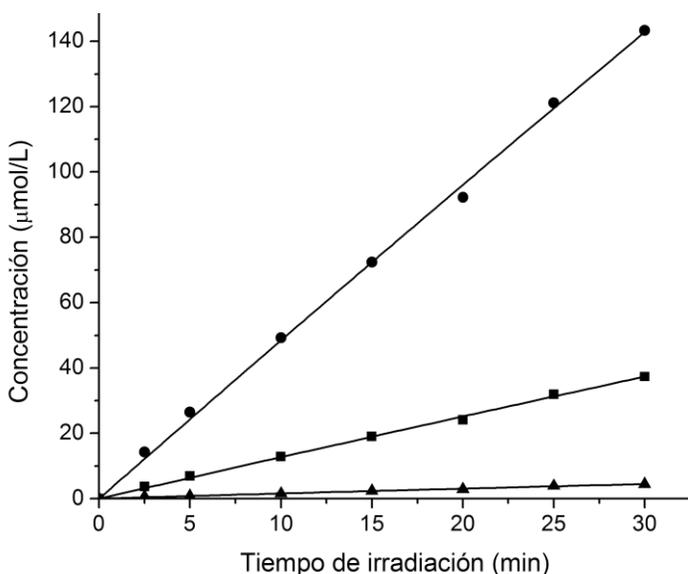


Figura V.46. Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del ApHB en función del tiempo de irradiación: (●) A3,4DHB, (▲) A2,4DHB e (■) HQ.

V.3.7.1. Valores G del ApHB en medio oxidante

Los valores G de los tres productos radiolíticos del ApHB se muestran en la tabla V.21 que, a su vez, se esquematizan por posición en la figura V.47.

Tabla V.21. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.46 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del ApHB en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
A3,4DHB	4.59	0.18	3.92	0.99830	10.89	4.06
A2,4DHB	0.435	0.013	2.99	0.99132	10.89	0.19
HQ	1.357	0.050	3.68	0.99811	10.89	1.20
Total	---	---	---	---	10.89	5.45

El valor G de la formación del A3,4DHB es mucho mayor que el de la formación del A2,4DHB y de la HQ, esto indica que la posición *orto* respecto al grupo $-\text{OH}$ cuenta con mayor densidad electrónica que las otras posiciones. Este resultado es una consecuencia del efecto donador del grupo $-\text{OH}$ a la posición *orto* y, por otro lado, a que dicha posición es poco desactivada por el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$). Caso contrario a la posición *meta* al grupo $-\text{OH}$, en el que la densidad electrónica es disminuida por el grupo carboxilo y poco incrementada por el grupo $-\text{OH}$, motivo por el que la formación del A2,4DHB es mucho menor que el del A3,4DHB.

El grupo –OH incrementa considerablemente la densidad electrónica en la posición *ipso* del grupo carboxilo, como en los casos de estudio anteriores, de tal manera que el valor G de la HQ originada en la radiólisis del ApHB es mayor que el valor G de la formación del fenol en la radiólisis del ácido benzoico ($G(\text{fenol}) = 0.4$ [69]).

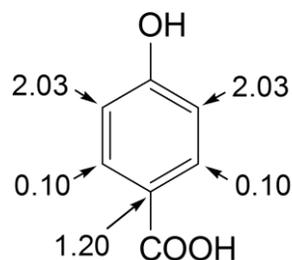


Figura V.47.
Valores G del ApHB

En este rubro conviene considerar los estudios de Klein y colaboradores [69] y de Oturan y Pinson [116] en los que indican que la descarboxilación inducida por el radical $\bullet\text{OH}$ es pequeña comparada con la adición del mismo radical a la posición *ipso* del grupo carboxilo y la consiguiente eliminación del grupo carboxilo.

Los valores G de la formación del A3,4DHB, A2,4DHB y la HQ obtenidos en este proyecto concuerdan con los informados por Esparza [96], en los que concluye que dichos valores dependen de las propiedades orientadoras de los grupos –OH y carboxilo.

V.3.8. *p*-Hidroxibenzaldehído

La adición del radical $\bullet\text{OH}$ al pHBA, por analogía con el benzaldehído irradiado bajo las mismas condiciones [72], se espera que produzca al ApHB, al 3,4-dihidroxibenzaldehído (3,4DHBA) y al 2,4-dihidroxibenzaldehído (2,4DHBA), cuyas estructuras y espectros se muestran en la figuras V.48.A y V.48.B, respectivamente. Además, por el efecto del grupo –OH como en el caso de la radiólisis del ApHB, también se espera la formación de la HQ (y la pBQ por efecto del medio oxidante). Tanto de los espectros UV de los compuestos mencionados, como de las separaciones preliminares, se seleccionaron $\lambda = 280$ y 256 nm para cuantificar a los benzaldehídos dihidroxilados y al ApHB.

Los productos radiolíticos primarios esperados del pHBA fueron identificados y separados con una resolución apropiada mediante CLAR al utilizar un eluyente constituido por 30 % de metanol y el 70 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.00. Como se esperaba, se identificó la presencia de la HQ como producto de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* del grupo formilo (–CHO). Los tiempos de retención de los productos fueron: 8.5 min (HQ), 12.2 min (pBQ), 14.9 min (3,4DHBA), 19.0 min (ApHB) y 33.2 min (2,4DHBA).

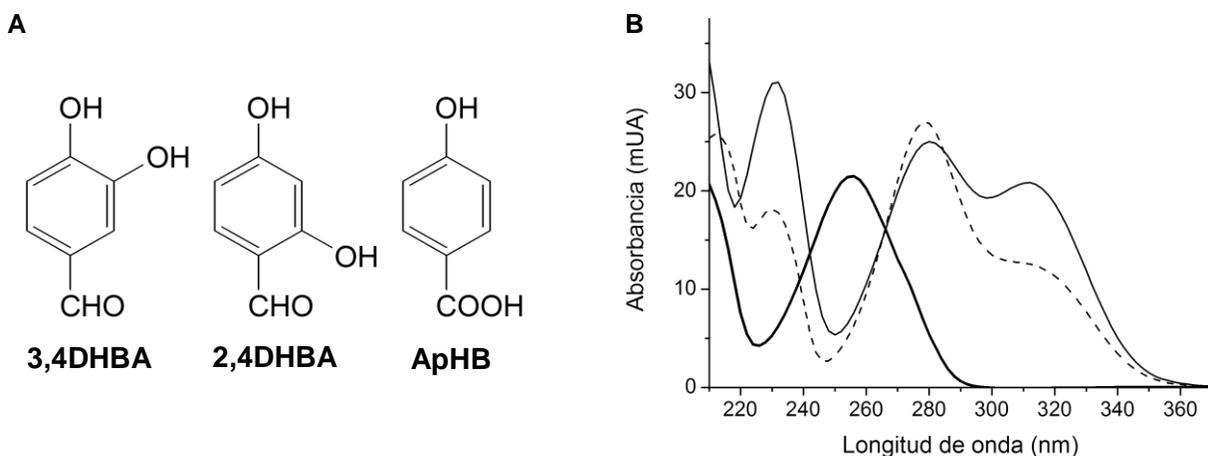


Figura V.48.A. Estructuras de tres de los productos radiolíticos del pHBA. **B.** Espectros UV del 3,4DHBA (—, $\lambda_{\text{máx}} = 232, 280$ y 312 nm), el 2,4DHBA (- -, $\lambda_{\text{máx}} = 230$ y 278 nm) y el ApHB (— · —, $\lambda_{\text{máx}} = 256$ nm).

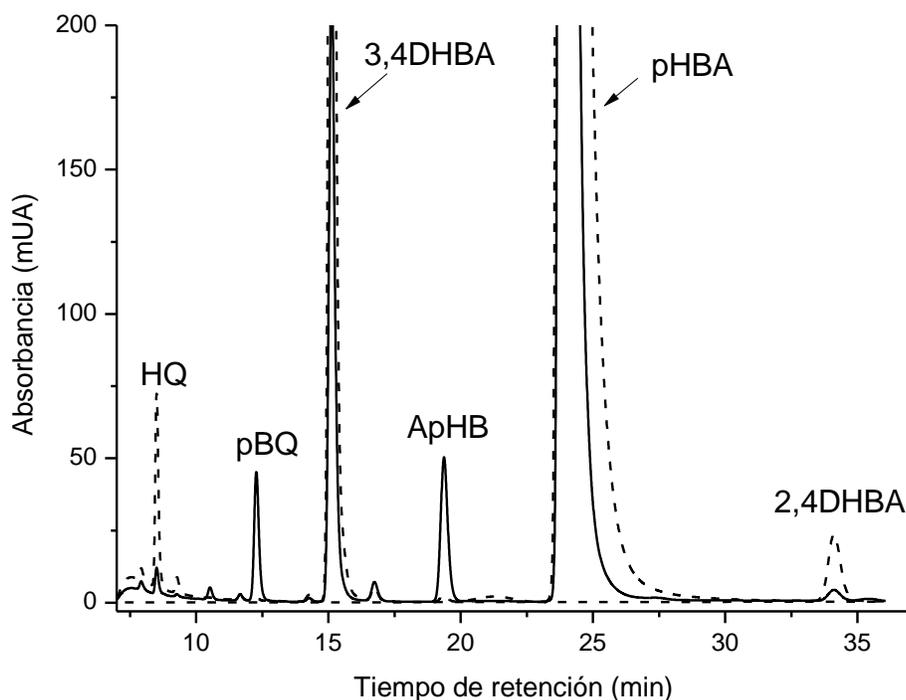


Figura V.49. Cromatograma de una disolución irradiada a una dosis absorbida de 374 Gy de pHBA 2.5 mmol/L y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μm); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 30:70 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

Las curvas de calibración de los cuatro productos radiolíticos del pHBA (tabla V.22) permitieron obtener datos de concentración precisos de cada uno de ellos. Teniendo estos datos se procedió a la elaboración de curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios en función del tiempo de irradiación (figura V.50).

Tabla V.22. Datos de un conjunto de curvas de calibración de los productos radiolíticos del pHBA

Producto radiolítico	λ (nm)	Sensibilidad (mUA·L/ μ mol)			r^2
		Valor	s	C. V. %	
3,4DHBA	280	121.03	0.29	0.24	0.99997
2,4DHBA	280	175.61	0.29	0.16	0.99999
ApHB	256	171.59	0.30	0.17	0.99998
HQ	292	29.51	0,077	0.26	0,99996
pBQ	246	219,8	2.0	0.91	0,99924

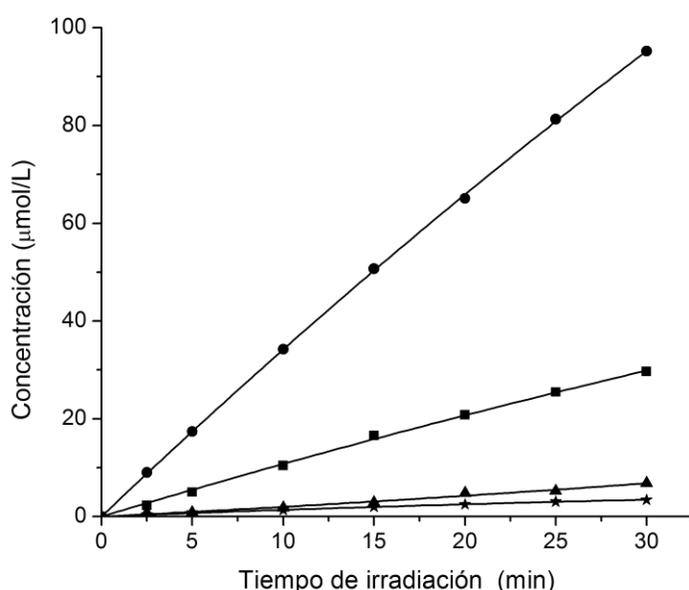


Figura V.50 Curvas de concentración de los productos radiolíticos primarios del pHBA en función del tiempo de irradiación: (●) 3,4DHBA, (▲) 2,4DHBA, (★) ApHB y (■) HQ.

Las curvas de la figura V.50 muestran, aunque poco pronunciada, la curvatura característica de los productos radiolíticos primarios, los cuales fueron producidos por la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático, así como al grupo carbonilo del pHBA.

V.3.8.1. Valores G del pHBA en medio oxidante

La ecuación V.1 fue utilizada nuevamente para ajustar los datos, en esta ocasión, de la gráfica de la figura V.50, siendo este ajuste adecuado como lo muestran los coeficientes de correlación cuadráticos de la tabla V.23, en el que, a su vez, se muestran los valores G calculados para los cuatro productos radiolíticos primarios del pHBA.

Tabla V.23. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.50 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pHBA en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
3,4DHBA	3.55	0.038	1.07	0.99985	12.47	1.37
2,4DHBA	0.188	0.0022	1.17	0.98463	12.47	0.07
ApHB	0.151	0.0035	2.32	0.99923	12.47	0.12
HQ	1.12	0.039	3.48	0.99848	12.47	0.87
Total	---	---	---	---	12.47	3.88

Los valores G por posición de los productos radiolíticos primarios se muestran en la figura V.51. En ellos se nota que el valor G de la formación del 3,4DHBA es mayor que el correspondiente para el 2,4DHBA, indicando que hay mayor densidad electrónica en la posición *orto* que en la *meta* (con respecto al grupo $-\text{OH}$). Estos resultados se deben al efecto del grupo

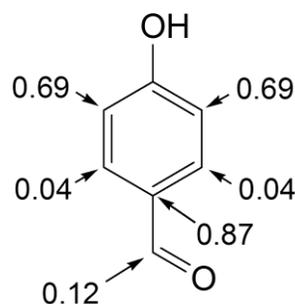


Figura V.51. Valores G del pHBA

$-\text{OH}$ que es un electrodonador y director *orto-para* y al del grupo formilo ($-\text{CHO}$) que es un electroatractor y director *meta*, donde el efecto concertado de ambos grupos inducen la distribución de carga, antes comentada, en el anillo aromático.

Por otro lado, la formación de la HQ es indicativa de la eliminación del grupo formilo, lo cual no es observado en la radiólisis del benzaldehído. Entonces, la formación de la HQ es ocasionada porque la posición *ipso* del grupo formilo es activada por el grupo $-\text{OH}$, de tal manera que es evidente la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a dicha posición con la consiguiente eliminación del grupo formilo y la producción de la HQ.

Para terminar el análisis de los resultados obtenidos en la radiólisis del pHBA, basta comentar que el grupo formilo es atacado por el radical $\bullet\text{OH}$ para formar el ApHB. Cabe destacar que el valor G de la formación de este ácido es mucho menor al informado por Sharma y col. para la formación del ácido benzoico en la radiólisis del benzaldehído ($G(\text{ácido benzoico}) = 2.1$ [72]). Una vez más, es el grupo $-\text{OH}$ el que al donar densidad electrónica al anillo, hace más idóneo a éste al ataque del radical $\bullet\text{OH}$ que al grupo formilo.

V.3.9. *p*-Hidroxibenzonitrilo

La radiólisis de disoluciones acuosas de benzonitrilo produce tres derivados hidroxilados, a saber, el *o*-, *m*- y *p*-hidroxibenzonitrilo [59] y, de manera análoga, se espera que la radiólisis del pHBN produzca derivados dihidroxilados, siendo éstos el 3,4-dihidroxibenzonitrilo (3,4DHBN) y el 2,4-dihidroxibenzonitrilo (2,4DHBN) cuyas estructuras se muestran en la figura V.52.A, así como el espectro UV del patrón del 3,4DHBN (figura V.52.B) del cual se eligió $\lambda = 292$ nm para cuantificarlo. Si bien en la radiólisis del benzonitrilo no se detectó la eliminación del sustituyente (grupo $-\text{CN}$) [59] como en el caso del nitrobenzeno [63] y del benzaldehído [72], en la radiólisis del pHBN sí se espera la eliminación del grupo $-\text{CN}$ en analogía con los resultados obtenidos en la radiólisis del pNF y del pHBA en los que se eliminó al sustituyente ($-\text{NO}_2$ o $-\text{CHO}$) para generar HQ. Es decir, en la radiólisis del pHBN también se espera la formación de la HQ.

Los productos radiolíticos del pHBN fueron separados mediante CLAR al emplear como eluyente una mezcla constituida por 22.5 % de metanol y 77.5 % de una disolución de fosfatos 10 mmol/L a pH 3.00. Todos los picos de los productos radiolíticos detectados tuvieron forma simétrica y estuvieron resueltos, siendo esto último un indicio de la separación apropiada de cada uno de los productos radiolíticos del pHBN (figura V.53). De dichos productos, la HQ, la OHpBQ, la pBQ y el 3,4DHBN fueron identificados como en los siete FpS anteriores, es decir, mediante sus tiempos de retención y sus espectros UV. Además de los productos antes mencionados, se detectaron 6 picos más, de los cuales uno de ellos correspondería al 2,4DHBN, es decir, uno de los productos radiolíticos primarios esperados.

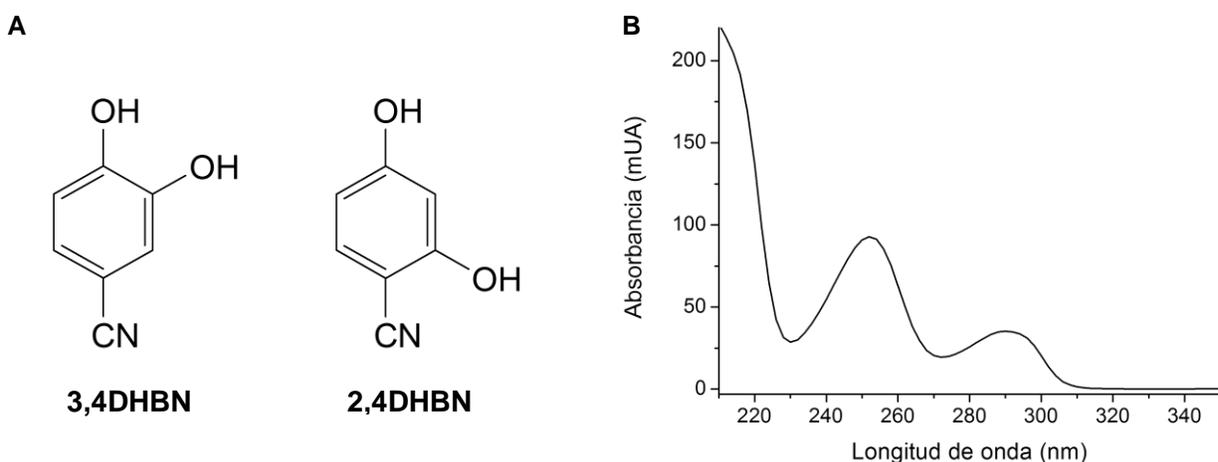


Figura V.52.A. Estructuras de dos de los productos radiolíticos primarios del pHBN. **B.** Espectro UV del 3,4DHBN con $\lambda_{\text{máx}} = 252$ y 290 nm.

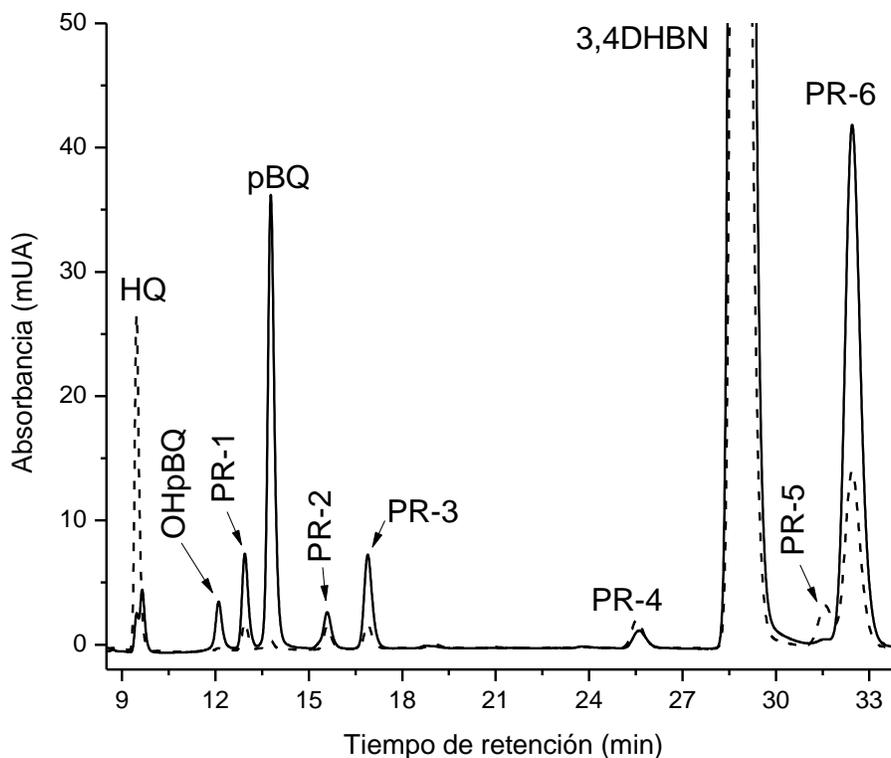


Figura V.53. Cromatograma de una disolución irradiada de pHBN 2.5 mmol/L y $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol/L saturada con N_2O . Los datos se obtuvieron con $\lambda = 246$ nm (—) y 292 nm (- -). Dosis absorbida de 373 Gy. Columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm d. i., 5 μ m); fase móvil MeOH-disol. Fosfatos (10 mmol/L, pH 3.00) 22.5:77.5 (v/v), flujo 0.5 mL/min.

Los productos radiolíticos detectados del pHBN tuvieron los siguientes tiempos de retención; 9.5 min (HQ), 12.1 min (OHpBQ), 12.9 min (PR-1), 13.8 min (pBQ), 15.6 min (PR-2), 16.9 min (PR-3), 25.6 min (PR-4), 28.8 min (3,4DHBN), 31.6 min (PR-5) y 32.5 min (PR-6).

El área bajo la curva de los picos de los productos radiolíticos primarios identificados (de los que se cuenta con los compuestos patrón): la HQ (incluyendo la pBQ) y el 3,4DHBN, permitieron proponer la concentración de las disoluciones de los patrones para obtener las curvas de calibración, como lo muestra la figura V.54. Con las curvas de calibración se llevó a cabo la cuantificación de los productos radiolíticos primarios identificados del pHBN y enseguida se elaboraron las curvas de concentración en función del tiempo de irradiación (figura V.55).

Respecto a los seis productos radiolíticos desconocidos, nombrados como PR-1 al -6, se elaboraron gráficas de área bajo la curva en función del tiempo de irradiación. De dichas gráficas se identificó que PR-5 y PR-6 presentaron la curvatura característica de los productos radiolíticos primarios. Mientras que las curvas de PR-1, PR-2, PR-3 y PR-4 fueron descritas por una parábola, mostrando que esos cuatro compuestos son productos radiolíticos secundarios.

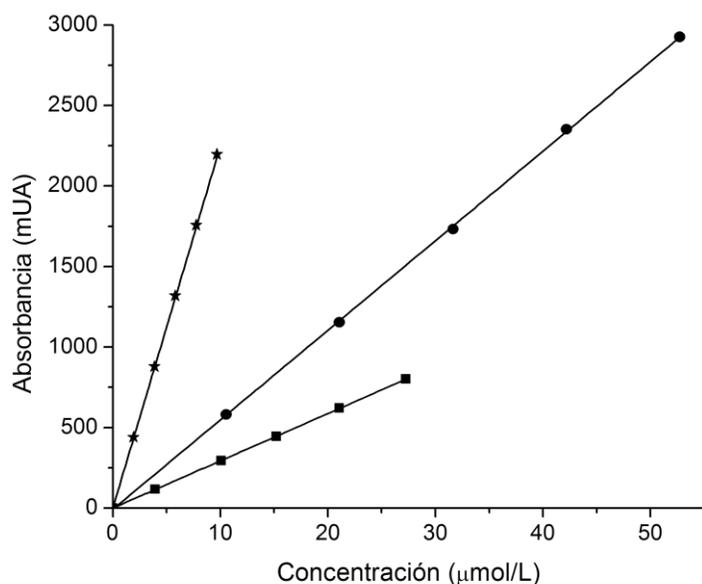


Figura V.54. Curvas de calibración de los productos radiolíticos del pHBN. Los parámetros de las ecuaciones obtenidos por el método de cuadrados mínimos son para la HQ (■): $m = 29.51 \pm 0,077$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0.99996$; la pBQ (★): $m = 219,8 \pm 2.0$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0,99924$ y el 3,4DHBN (●): $m = 55.59 \pm 0.31$ mUA·L/μmol con $r^2 = 0,99984$.

Los productos radiolíticos primarios esperados del pHBN son, como se comentó anteriormente, la HQ, el 3,4DHBN y el 2,4DHBN. Éste último bien puede ser el PR-6, puesto que su espectro UV (figura V.56) es parecido al del 3,4DHBN, ya que como se observó para seis de los FpS, los espectros UV de los catecoles R-sustituidos tienen formas similares a los espectros UV de los resorcinoles R-sustituidos. Por otro lado, la presencia de un cuarto producto radiolítico primario del pHBN necesariamente provendrá de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ al grupo ciano como lo contemplan Chutný y Swallow [74], que por medio de cálculos identifican al átomo de nitrógeno del grupo ciano como una zona muy probable de ataque del radical $\bullet\text{OH}$.

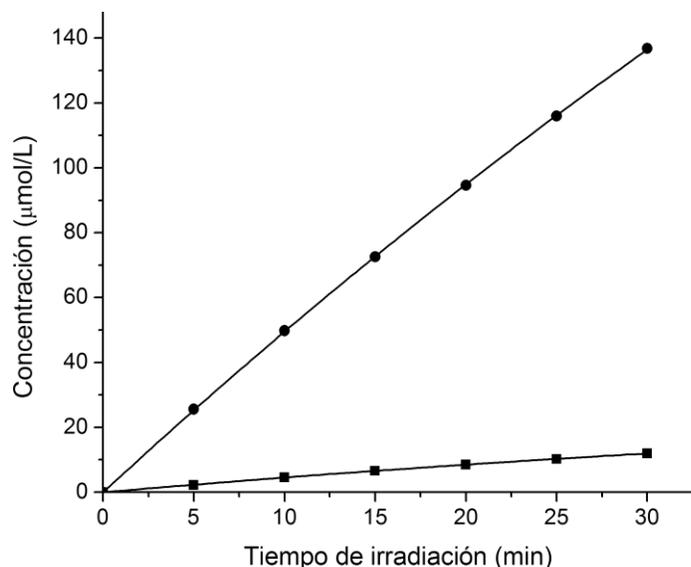


Figura V.55. Curvas de concentración de dos productos radiolíticos del pHBN, el 3,4DHBN (●) y la HQ (■) en función del tiempo de irradiación.

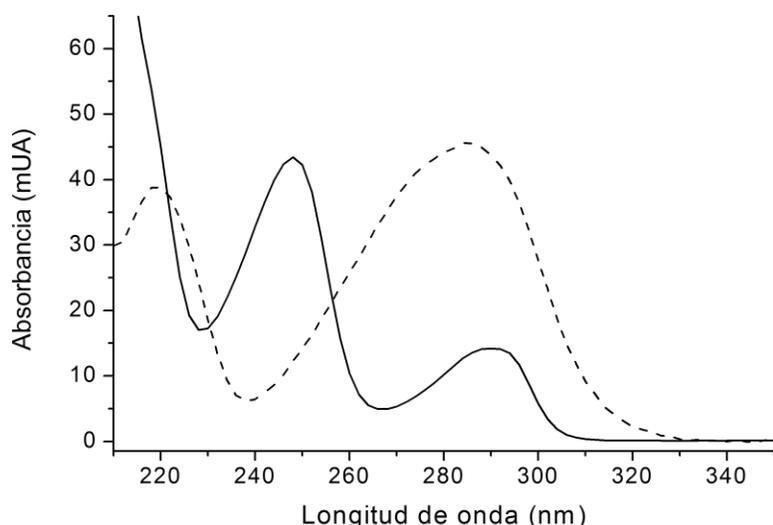


Figura V.56. Espectros UV de los productos radiolíticos PR-5 (- - , $\lambda_{\text{máx}} = 220$ y 284 nm) y PR-6 (—, $\lambda_{\text{máx}} = 248$ y 290 nm).

La adición del radical $\bullet\text{OH}$ al grupo ciano podría dar origen a un radical que al ser reducido generaría la oxima del pHBA (figura V.57.A), la cual no es detectada vía la comparación de cromatogramas de un patrón de la oxima del pHBA ($\lambda_{\text{máx}} = 266$ nm y $t_R = 20.8$ min) y una disolución irradiada de pHBN (figura V.57.B). Draganič y colaboradores [117], en la radiólisis acuosa de diferentes nitrilos, tampoco detectan oximas, sin embargo, informan sobre grandes cantidades de aldehídos y amoniaco formados, que provienen de la hidrólisis de iminas intermediarias. En consecuencia, se obtuvieron el cromatograma y espectro UV de un patrón del pHBA, cuyo t_R y espectro coincidieron totalmente con el del PR-5, conociendo así la identidad de dicho producto radiolítico. Inmediatamente después se elaboraron las curvas de calibración del pHBA y se obtuvieron sus respectivas curvas de concentración en función del tiempo de irradiación.

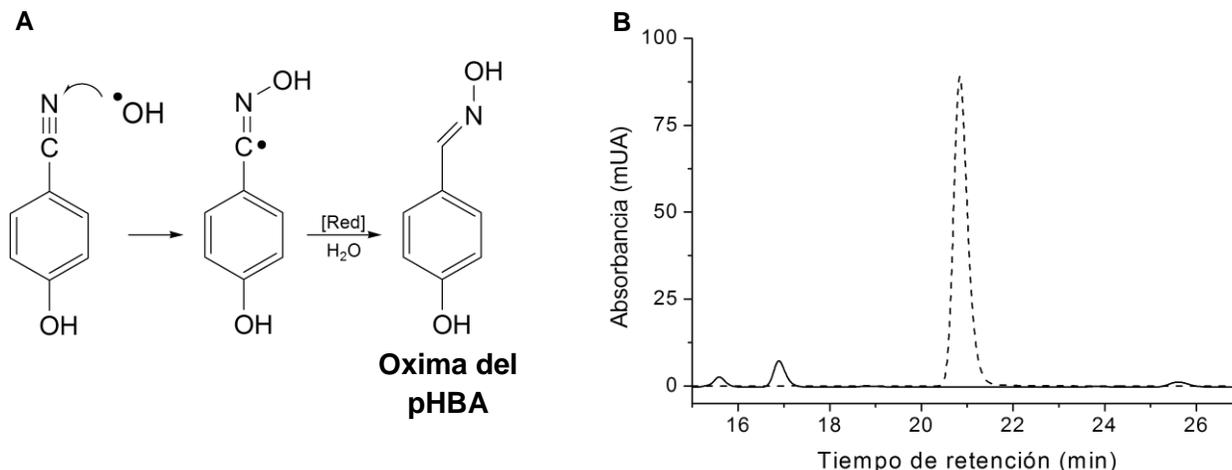


Figura V.57.A. Generación de la oxima del pHBA a partir de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ al pHBN. **B.** Cromatogramas del patrón de la oxima del pHBA (- -) y de una disolución irradiada de pHBN (—) en presencia de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y N_2O .

V.3.9.1. Valores G del pHBN en medio oxidante

Las curvas de concentración en función del tiempo de irradiación de los tres productos radiolíticos primarios del pHBN, identificados plenamente, fueron ajustadas con la ecuación V.1. De dicho ajuste se obtuvieron los parámetros mostrados en la tabla V.24, los que indican que la ecuación mencionada explica adecuadamente la formación de los productos radiolíticos primarios del pHBN.

Tabla V.24. Parámetros promedio obtenidos del ajuste de datos de gráficas del tipo V.55 para calcular los valores G de los productos radiolíticos del pHBN en medio oxidante.

Producto radiolítico	$G(P)_0$ ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)	$s_{G(P)}$	C.V.%	r^2	\dot{D} (Gy/min)	Valor G
3,4DHBN	5.178	0.025	0.48	0.99997	12.44	4.01
pHBA	0.01567	0.00070	4.46	0.99683	12.44	0.01
HQ	0.4881	0.0062	1.27	0.99978	12.44	0.38

Los valores G por posición del pHBN se muestran en la figura V.58. El valor G de la producción del 3,4DHBN, que es grande, indica indirectamente que la posición *orto* (con respecto al grupo $-\text{OH}$) cuenta con mucha densidad electrónica, la cual proviene por el efecto donador del grupo $-\text{OH}$, ya que éste es un orientador *orto-para*. Dicho efecto se suma con el del grupo ciano, puesto que éste es un director *meta*, siendo el efecto conjunto de ambos grupos ($-\text{OH}$ y ciano) los que favorecen la formación del 3,4DHBN.

Los estudios realizados por Eberhardt [59] sobre la radiólisis acuosa del benzonitrilo no detectan la formación de fenol (eliminación del grupo ciano) ni de benzaldehído (adición del radical $\cdot\text{OH}$ al grupo ciano). En cambio, en la radiólisis del pHBN se identificó y cuantificó la HQ que se produce por la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la posición *ipso* del grupo ciano. También se identificó y cuantificó el pHBA, el cual se formó por la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al grupo ciano. Estos resultados muestran que el grupo $-\text{OH}$ donó densidad electrónica suficiente para que dichas posiciones fueran susceptibles al ataque del radical $\cdot\text{OH}$.

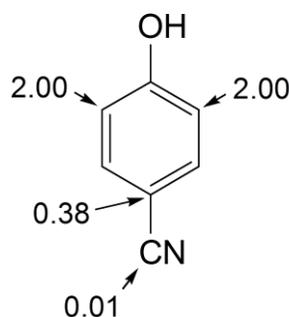


Figura V.58.
Valores G del pHBN

V.3.10. Fenoles *p*-sustituídos con sustituyentes orientadores *meta*

Los ocho FpS estudiados en este trabajo se pueden clasificar en dos grupos; el primero corresponde a los cuatro *p*XF, en donde el sustituyente (halógeno) es un átomo ligeramente desactivante y orientador *orto-para* y que ya ha sido analizado en la sección V.3.5. El segundo grupo involucra a los cuatro FpS restantes, cuyos sustituyentes son grupos fuertemente desactivantes y orientadores *meta* [3], cuyos resultados individuales ya fueron discutidos anteriormente y a continuación son analizados en conjunto.

La tabla V.25 muestra que la producción del 4-R-Cat (cuando R = NO₂, COOH o CN) es mayor que la formación de catecol a partir del fenol (G(Catecol) = 1.48 [56]), mientras que el valor G de la formación del 4-R-Res (cuando R = NO₂, COOH o CHO) es menor que la producción del resorcinol a partir de la radiólisis del fenol (G(Resorcinol) = 0.24 [56]). Cabe destacar que los sustituyentes nitro, carboxilo, ciano y formilo, al ser electroattractores fuertes, provocan que la densidad electrónica en la posición *meta* (con respecto al grupo –OH) sea escasa, induciendo un ligero ataque del radical •OH a esta posición y con ello una pequeña producción del 4-R-Res respectivo. Por otro lado, puesto que dichos sustituyentes inactivan poco la posición *orto* (respecto al grupo –OH), es en esta posición en la que se concentra gran parte de la densidad electrónica y, con ello, de manera concertada se favorece un mayor ataque a esta posición, originando una gran producción del 4-R-Cat correspondiente.

Por otro lado, el grupo –OH dona densidad electrónica suficiente en la posición *ipso* de los sustituyentes de tal manera que el radical •OH se adiciona a esta posición provocando la eliminación del sustituyente y la consiguiente formación de HQ. Asimismo, la distribución de la densidad electrónica en el FpS hace susceptibles a los grupos formilo y ciano de los FpS a la oxidación radiolítica por el radical •OH, aunque sea en menor medida, para producir grupos carboxilo y formilo, respectivamente. Finalmente, no se identifica una tendencia clara en la formación de la HQ para este grupo de FpS, pareciera entonces que dicho proceso depende de la naturaleza de cada sustituyente.

Tabla V.25. Valores G de la formación de los productos radiolíticos primarios de los FpS con sustituyentes *meta* directores.

R	HQ	4-R-Cat	4-R-Res	Otro	Valor G
NO ₂	0.56	1.79 x 2	---	---	---
COOH	1.20	2.03 x 2	0.10 x 2	---	5.45
CHO	0.87	0.69 x 2	0.04 x 2	0.12	3.88
CN	0.38	2.00 x 2	---	0.01	---
H*	2.01	1.48 x 2	0.24 x 2	---	5.84

*Fenol

V.3.11. Adición del radical $\bullet\text{OH}$ al grupo $-\text{OH}$ de los fenoles *p*-sustituidos

En el caso del fenol, se conoce sobre el ataque del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* al grupo $-\text{OH}$ mediante estudios realizados por radiólisis de pulsos. En estos estudios se ha identificado que el radical fenoxilo es producido con un rendimiento de aproximadamente 0.42, como un resultado de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ en la posición *ipso* del fenol.

En este estudio, la posibilidad del ataque del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *ipso* al grupo $-\text{OH}$ de los FpS se debería tomar en cuenta, sin embargo, CLAR usada en este trabajo no permite detectar este ataque, ya que dicha adición produciría los mismos FpS.

V.3.12. Constantes de velocidad parciales y relativas

Las constantes de velocidad de adición del radical $\bullet\text{OH}$ a las diferentes posiciones de los FpS son proporcionales a los valores G de los productos generados, de tal manera que los valores G de cada uno de los FpS permitieron calcular las constantes de velocidad parciales relativas (tabla V.26) de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a los FpS, en este caso respecto a la posición *ipso* del sustituyente.

Tabla V.26. Constantes de velocidad parciales y relativas de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a los FpS respecto al valor G de formación de la HQ.

FpS	Posición (con respecto al grupo $-\text{OH}$)			Grupo funcional R
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i> *	
pFF	1.09	0.37	1.00	0.00
pCF	2.86	1.10	1.00	0.00
pBF	3.17	1.07	1.00	0.00
pYF	---	---	1.00	0.00
pNF	3.19	---	1.00	0.00
ApHB	1.69	0.08	1.00	0.00
pHBA	0.79	0.05	1.00	0.14 ^{&}
pHBN	5.26	---	1.00	0.03 [#]

*Posición *ipso* con respecto al grupo sustituyente R, [&] R = CHO, [#] R = CN

Los valores de las constantes de velocidad parciales relativas muestran que, salvo para el pHBA, la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *orto* (respecto al grupo $-\text{OH}$) es mayor que a cualquier otra posición de los FpS. En general, las constantes de velocidad parciales de la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la posición *meta* (con respecto al grupo $-\text{OH}$) de los FpS es menor que las correspondientes a las otras posiciones, indicando que esta posición es la que tiene menor densidad electrónica.

VI. Conclusiones

Los resultados de este proyecto y su respectivo análisis permiten enunciar las siguientes conclusiones:

De la Química Analítica

- Los productos radiolíticos de los FpS, tanto primarios como secundarios, fueron separados mediante CLAR con una resolución mayor a la unidad.
- Los productos radiolíticos primarios de los FpS fueron identificados al comparar sus espectros UV y tiempos de retención con compuestos auténticos. Otros productos radiolíticos primarios fueron analizados principalmente por el comportamiento de sus curvas de concentración en función del tiempo de irradiación. Un producto secundario identificado por su comportamiento cuadrático en su rendimiento en función de la dosis fue la OHpBQ.
- La concentración de los productos radiolíticos primarios fue determinada apropiadamente mediante el uso de las sensibilidades de los patrones auténticos, de los cuales dos de ellos fueron sintetizados.

De la Química de Radiaciones

- La ecuación propuesta por Albarrán y Schuler (ecuación V.1) explicó adecuadamente la formación de los productos radiolíticos primarios obtenidos en este trabajo, de tal manera que permitió calcular los valores G de los mismos.

- Los valores G permitieron determinar las constantes parciales relativas de adición del radical $\cdot\text{OH}$ por posición a los FpS. Estas constantes son relativas al valor G de la hidroquinona (posición *ipso*).
- La mayor producción de catecoles 4-sustituidos, a partir de los *p*-halofenoles, se debe probablemente a la abundante densidad electrónica que hay en la posición *orto* al grupo –OH causada por el efecto electrodonador de éste. Mientras que para los FpS con sustituyentes *meta* directores, la producción de los catecoles 4-sustituidos es debida probablemente al efecto concertado del grupo –OH y del sustituyente *meta* director (–NO₂, –CHO, –COOH y –CN).
- En el caso de los resorcinoles 4-sustituidos a partir de los FpS con sustituyentes *meta* directores, la producción es baja a causa probablemente de la poca densidad electrónica en la posición *orto* al sustituyente *meta* director que es ocasionado por el efecto concertado de éste con el grupo –OH.
- De la producción de la HQ, se determinó que la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la posición *ipso* y la subsecuente eliminación del halógeno (sustituyente) de los FpS dependen principalmente del tamaño del halógeno eliminado, mientras que para los otros sustituyentes dependen de propiedades inherentes a cada uno de ellos. Además, en el caso de los pXF, las propiedades redox del medio de reacción (oxidante: K₃Fe(CN)₆ o reductor: H₂Asc) prácticamente no influyen en la formación de la HQ.
- Para el caso de los FpS cuando R = CN o CHO se identificaron otros productos radiolíticos primarios diferentes a los catecoles y resorcinoles 4-sustituidos. Siendo el 4-hidroxibenzaldehído para el 4-hidroxibenzonitrilo y el ácido *p*-hidroxibenzoico para el 4-hidroxibenzaldehído, los cuales fueron formados por el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ a los grupos CN o CHO, respectivamente.

Bibliografía

1. *The Merck Index. An encyclopedia of Chemicals, drugs, and biologicals.* 14^a ed., Merck & Co Inc., New Jersey, **2006**.
2. Yalkowsky, S., He, Y. *Handbook of aqueous solubility data: an extensive compilation of aqueous solubility data for organic compounds extracted from the AQUASOL DATABASE.* vol. 1, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
3. Morrison, R. T., Boyd, R. N. *Organic Chemistry.* 6a ed., Prentice Hall, New Jersey, **1992**.
4. Zhao, Z-Q., Xu, L-L., Li, W-B., Wang, M-Z., Shen, X-L., Ma, G-S., Shen, D-D., **2012**. Toxicity of three F-substituent aromatics in anaerobic system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *87*, 1489-1496.
5. *Chlorophenols other than pentachlorophenol.* en Environmental Health Criteria No. 93., International Programme on Chemical Safety / World Health Organization, Ginebra, **1989**.
6. Tortella, G. R., Rubilar, O., Gianfreda, L., Valenzuela, E., Diez, M. C., **2008**. Enzymatic characterization of Chilean native wood-rotting fungi for potential use in the bioremediation of polluted environments with chlorophenols. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, *24*, 2805-2818.
7. Wang, J., Qian, Y., **1999**. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms extrapped in carrageenan-chitosan gels. *Chemosphere*, *38*, 3109-3117.
8. Tariguian, A., Hill, G., Headley, J., Pedras, S., **2003**. Enhancement of 4-chlorophenol biodegradation using glucose. *Clean Techn. Environ. Pollicy*, *5*, 61-65.
9. Galíndez-Mayer, J., Ramón-Gallegos, J., Ruiz-Ordaz, N., Juárez-Jiménez, C., Salmerón-Alcocer, A., Poggi-Varaldo, H. M., **2008**. Phenol and 4-chlorophenol biodegradation by yeast *Candida tropicalis* in a fluidized bed reactor. *Biochem. Eng. J.*, *38*, 147-157.
10. Li, J., Cai, W., Zhu, L., **2011**. The characteristics and enzyme activities of 4-chlorophenol degradation by *Fusarium sp.* *Bioresour. Technol.*, *102*, 2985-2989.
11. Monks, T. J., Hinson, J. A., Gillette, J. R., **1982**. Bromobenzene and *p*-bromophenol toxicity and covalent binding in vivo. *Life Sciences*, *30*, 841-848.
12. Uhnáková, B., Petříckova, A., Biedermann, D., Homolka, L., Vejvoda, V., Bednár, P., Papouskova, B., Sulc, M., Martínková, L., **2009**. Biodegradation of brominated aromatics by cultures and laccase of *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, *76*, 826-832.
13. Westbury, A.-M., Warne, M. St. J., Lim, R. P., **2004**. Toxicity of, and development of predictive models for, substituted phenols to *Ceriodaphnia cf. Dubia* and *Vibrio fischeri*. *Australas. J. Ecotoxicol*, *10*, 33-42.

14. Shi, J., Feng, M., Zhang, X., Wei, Z., Wang, Z., **2013**. Acute oral toxicity and liver oxidant/antioxidant stress of halogenated benzene, phenol, and diphenyl ether in mice: a comparative and mechanism exploration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* Artículo en revista electrónica con DOI 10.1007/s11356-013-1622-0.
15. Rezouga, F., Hamdi, M., Sperandio, M., **2009**. Variability of kinetic parameters due to biomass acclimation: Case of para-nitrophenol biodegradation. *Bioresour. Technol.*, *100*, 5021-5029.
16. Subashchandrabose, S. R., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R., **2012**. *p*-Nitrophenol toxicity to and its removal by three select soil isolates of microalgae: the role of antioxidants. *Environ. Toxicol. Chem.*, *31*, 1980-1988.
17. Tomei, M. C., Annesini, M. C., Luberti, R., Cento, G., Senia, A., **2003**. Kinetics of 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing bath reactor. *Water Res.*, *37*, 3803-3814.
18. Megharaj, M., Rao, A. S., Venkateswarlu, K., **1993**. Influence of rice straw amendment on persistence and algal toxicity of *p*-nitrophenol in soil. *Soil Biol. Biochem.*, *25*, 1185-1188.
19. *Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol, 4-nitrophenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, **1992**.
20. Braunbeck, T., Storch, V., Nagel, R., **1989**. Sex-specific reaction of liver ultrastructure in zebra fish (*Brachydanio rerio*) after prolonged sublethal exposure to 4-nitrophenol. *Aquat. Toxicol.*, *14*, 185-202.
21. Wan, H., Holmén, A., Nagard, M., Lindberg, W., **2002**. Rapid screening of pKa values of pharmaceuticals by pressure-assisted capillary electrophoresis combined with short-end injection. *J. Chromatogr. A*, *979*, 369-377.
22. Tomás-Barberán, F. A., Clifford, M. N. Review., **2000**. Dietary hydroxybenzoic acid derivatives-nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.*, *80*, 1024-1032.
23. Prathibha, K., Sumathi, S., **2008**. Biodegradation of mixture containing monohydroxybenzoate isomers by *Acinetobacter calcoaceticus*. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, *24*, 813-823.
24. Kamaya, Y., Tsuboi, S., Takada, T., Suzuki, K., **2006**. Growth and inhibition effects of 4-hydroxybenzoic acid and some related compounds on the freshwater alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, *51*, 537-541.
25. Zhou, C., Jin, Y., Kenseth, J. R., Stella, M., Wehmeyer, K. R., Heineman, W., **2005**. Rapid pKa estimation using vacuum-assisted multiplexed capillary electrophoresis (VAMCE) with ultraviolet detection. *J. Pharm. Sci.*, *94*, 576-589.
26. Jin, L., Gu, Y., Dai, J., Wang, L., Wei, Z., Zhang, Z., **1999**. Toxicity of substituted benzaldehydes to photobacterium phosphoreum and quantitative structure-activity relationship. *Toxicol. Environ. Chem.*, *69*, 149-156.
27. Harper, D. B., **1985**. Characterization of a nitrilase from *Nocardia* sp. (*Rhodochrous* group) N.C.I.B. 11215, using *p*-hydroxybenzonnitrile as sole carbon source. *Int. J. Biochem.* *17* (6), 677-683.
28. Tsoulfanidis, N., Landsberger, S. *Measurement and detection of radiation*. 3a ed., CRC Press, Boca Raton, **2011**.
29. Adloff, J. P., Guillaumont, R. *Fundamentals of radiochemistry*. CRC Press, Boca Raton, **2000**.
30. Navarrete, M., Cabrera, L. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. 2ª ed., UNAM, Ciudad de México, **1993**.

31. Ehman, W. D., Vance, D. E. *Radiochemistry and nuclear methods of analysis*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, **1991**.
32. Turner, J. E. *Atoms, radiation, and radiation protection*. 2a ed., John Wiley & Sons, Inc, Nueva York, **1995**.
33. Farhataziz, Rodgers, M. A. J. *Radiation chemistry. Principles and applications*, VCH Publishers, New York, **1987**.
34. McLaughlin, W. L., Boyd, A. W., Chadwick, K. H., McDonald, J. C., Miller, A. *Dosimetry for Radiation Processing*. Taylor & Francis Ltd, Londres, **1989**.
35. Spinks, J. W. T., Woods, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. 3a ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1990**.
36. Shani, G. *Radiation dosimetry instrumentation and methods*. CRC Press, Boca Raton, **1991**.
37. *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*. Radiation dosimeters, Chapter 3, J. Izewska, G. Rajan. IAEA publication, Viena, **2005**.
38. Palm, Å., Mattsson, O., **2000**. Influence of sulphuric acid contaminants on Fricke dosimetry. *Phys. Med. Biol.* **45**, 111-114
39. Chatterjee, A., Magee, J. L., **1980**. Radiation Chemistry of Heavy-Particle Tracks. 2. Fricke Dosimeter System. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3537-3543.
40. N V Klassen, N. V., Shortt, K. R., Seuntjens, J., Ross, C. K., **1999**. Fricke dosimetry: the difference between $G(\text{Fe}^{3+})$ for ^{60}Co γ -rays and high-energy x-rays. *Phys. Med. Biol.*, **44**, 1609–1624.
41. Mozumder, a. *Fundamentals of Radiation Chemistry*. Academic Press, San Diego, **1999**.
42. Chase, G. D., Rabinowitz, J. L. *Principles of radioisotope methodology*. 3a ed., Burgess Publishing Company, Minneapolis, **1967**.
43. F. Ballarini, F., Biaggi, B., Merzagora, M., Ottolenghi, A., Dingfelder, M., Friedland, W., Jacob, P., Paretzke, H. G., **2000**. Stochastic aspects and uncertainties in the prechemical and chemical stages of electron tracks in liquid water: a quantitative analysis based on Monte Carlo simulations. *Radiat. Environ. Biophys.*, **39**, 179–188.
44. Draganic, I., Draganic, Z. D. *The radiation chemistry of water*. Academic Press, Nueva York, **1971**.
45. *Handbook of Nuclear Chemistry. Chemical. Applications of Nuclear Reactions and Radiations*. Eds. Vértes, A., Nagy, S., Klencsár, Z., Lovas, R. G., Rösch, F. Vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, **2003**.
46. Bielski, B. H. J., Allen, A. O., **1969**. The radiolytic yield of reducing radicals in neutral aqueous solution. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 153-163.
47. Cooper, R., **2011**. The History and Development of Radiation Chemistry. *Aust. J. Chem.*, **64**, 864–868.
48. Das, S., **2013**. Critical Review of Water Radiolysis Processes, Dissociation Products, and Possible Impacts on the Local Environment: A Geochemist's Perspective. *Aust. J. Chem.*, **66**, 522–529.
49. Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács, E., **2010**. Calculated and measured transient product yields in pulse radiolysis of aqueous solutions: Concentration dependence. *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 1154–1158.

50. Janata, E., Schuler, R. H., **1982**. Rate constant for scavenging e_{ac}^- in N_2O -saturated solutions. *J. Phys. Chem.*, *86*, 2078-2084.
51. Buxton, G. v., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., **1988**. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($^{\bullet}OH/^{\bullet}O^-$) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *17*, 513-886.
52. Bhatia, K., Schuler, R. H., **1974**. Oxidation of hydroxycyclohexadienyl radical by metal ions. *J. Phys. Chem.*, *78*, 2335-2338.
53. Klein, G. W., Schuler, R. H., **1978**. Oxidation of benzene by radiolytically produced OH radicals. *Radiat. Phys. Chem.*, *11*, 167-171.
54. Albarrán, G., Schuler, R. H., **2005**. Concerted effects of substituents in the reaction of $^{\bullet}OH$ radicals with aromatics: The cresols. *J. Phys. Chem. A*, *109*, 9363-9370.
55. Raghavan, N. V., Steenken, S. **1980**, Electrophilic reaction of the OH radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, *102*, 3495-3499.
56. Albarrán, G., Schuler, R. H., **2007**. Hydroxyl radical as a probe of the charge distribution in aromatics: Phenol. *J. Phys. Chem. A.*, *111*, 2507-2510.
57. Albarrán, G., Schuler, G. H., **2002**. Micellar electrophoretic capillary chromatographic analysis of the products produced in the radiolytic oxidation of toluene and phenol. *Radiat. Phys. Chem.*, *63*, 661-663.
58. Mohan, H., Mittal, J. P. *Radiation chemistry of organic halides in aqueous solution*, pp. 223-251 en: *Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*. Editado por Jonah, C. D., Rao, B S. M. Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2001**.
59. Eberhardt, M. K., **1977**. Radiation-induced homolytic aromatic substitution. 6. The effect of metal ions on the hydroxylation of benzonitrile, anisole, and fluorobenzene. *J. Phys. Chem.* *81*, 1051-1056.
60. Mohan, H., Mittal, J. P., **1995**. Direct evidence for H^+ -catalysed dehydration of fluorohydroxycyclohexadienyl radical: A pulse radiolysis study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *91*, 2121-2126.
61. Mohan, H., Mittal, J. P., **1995**. Formation of radical cations of chlorobenzene in aqueous solutions. A pulse radiolysis study. *Chem. Phys. Lett.*, *235*, 444-449.
62. Mohan, H., **1997**. Pulse radiolysis studies on $^{\bullet}OH$ radical induced reactions with substituted iodobenzenes in aqueous solutions. *Radiat. Phys. Chem.* *49*, 15-19.
63. Eberhardt, M. K., Yoshida, M., **1973**. Radiation-induced homolytic aromatic substitution. 1. Hydroxylation of nitrobenzene, chlorobenzene, and toluene. *J. Phys. Chem.*, *77*, 589-597.
64. Bhatia, K., Schuler, R. H., **1974**. Oxidation of hydroxycyclohexadienyl radical by metal ions. *J. Phys. Chem.*, *78*, 2335-2338.
65. Mohan, H., Mittal, J. P., **2002**. Hydroxyl radical induced reactions in aqueous solutions of halogenated benzenes: effect of electronegativity of halogen. *Chem. Phys. Lett.*, *364*, 599-607.
66. Ramos, M. R. Radiólisis de halobencenos en solución acuosa. Tesis de maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. Ciudad de México, **2013**.
67. Eberhardt, M. K., **1975**. Radiation-induced homolytic aromatic substitution. IV. Effect of metal ions on the hydroxylation of nitrobenzene. *J. Phys. Chem.*, *79*, 1913-1916.

68. Bathia, K., **1975**. Hydroxyl radical induced oxidation of nitrobenzene. *J. Phys. Chem.*, *79*, 1975, 1032-1038.
69. Klein, G. W., Bhatla, K., Madhavan, V., Schuler, R. H., **1975**. Reaction of $\bullet\text{OH}$ with benzoic acid. Isomer distribution in the radical intermediates'. *J. Phys. Chem.*, *79*, 1767-1774.
70. Matthews, R. W., D. F. Sangster, D. F., **1965**. Measurement by benzoate radiolytic decarboxylation of relative rate constants for hydroxyl radical reactions. *J. Phys. Chem.*, *69*, 1938-1946
71. Volkert, O., Schulte-Frohlinde, D., **1968**. Mechanism of homolytic aromatic hydroxylation III. *Tetrahedron Lett.*, *9*, 2151-2154.
72. Sharma, S. B., Mudaliar, M. Rao, B. S. M., Mohan, H., Mittal, J. P., **1997**. Radiation chemical oxidation of benzaldehyde, acetophenone, and benzophenone. *J. Phys. Chem. A*, *101*, 8402-8408.
73. Geeta, S., Sharma, S. B., Rao, B. S. M., Mohan, H., Dhanya, S., Mittal, J. P., **2001**. Study of kinetics and absorption spectra of OH adducts of hydroxyl derivatives of benzaldehyde and acetophenone. *J. Photochem. Photobiol., A*, *140*, 99-107.
74. Chutný, B., Swallow, J., **1970**. Aromatic anions and free radicals in the pulse radiolysis of aqueous solutions of benzonitrile. *Trans. Faraday Soc.*, 2847-2854.
75. Ye, M., **1992**. Determination of products in hydroxyl addition of halophenols by ion pairing chromatography. *J. Liq. Chrom.*, *15*, 2261-2271.
76. Ye, M., Schuler, R. H., **1990**. Determination of oxidation products in radiolysis of halophenols with Pulse Radiolysis, HPLC, and Ion Chromatography. *J. Liq. Chrom.*, *13*, 3369-3387.
77. Getoff, N., Solar, S., **1988**. Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in water. *Radiat. Phys. Chem.*, *31*, 121-130.
78. Stafford, U., Gray, K. A, Kamat, P. V., **1994**. Radiolytic and TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. *J. Phys. Chem.*, *98*, 6343-6351.
79. Schmid, S., Krajnik, P., Quint, R. M., Solart, S., **1997**. Degradation of monochlorophenols by γ -irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, *50*, 493-502.
80. Trojanowicz, M., Chudziak, A., Bryl-Sandelewska, T., **1997**. Use of reversed-phase HPLC with solid-phase extraction for monitoring of radiolytic degradation of chlorophenols for environmental protection. *J Radioanal. Nucl. Chem.*, *224*, 131-136.
81. Bettoli, M. G., Ravanelli, M., Tositti, L., Tubertini, O., Guzzi, L., Martinotti, W., Queirazza, G., Tamba, M., **1998**. Radiation induced decomposition of halogenated organic compounds in water. *Radiat. Phys. Chem.*, *52*, 327-331.
82. Zona, R., Schmid, S., Solar, S., **1999**. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation. *Wat. Res.*, *33*, 1314-1319.
83. Adeleke, O. F., Zhou, R.-M., Zu, J.-H., Ekoko, B. G., **2005**. Effect of electron beam irradiation on the degradation of monochlorophenols in aqueous solution. *J. Environ. Sci.*, *17*, 301-304.
84. Liu, S.-Y., Chen, Y.-P., Yu, H.-Q., Liy, Q.-R., **2005**. Degradation of *p*-chlorophenol by γ -radiolysis: Radiolytic intermediates and theoretical calculations. *Chem. Lett.*, *34*, 488-489.
85. González-Juárez, J. C., Jiménez-Becerril, J. **2006**. Gamma radiation-induced catalytic degradation of 4-chlorophenol using SiO_2 , TiO_2 , and Al_2O_3 . *Radiat. Phys. Chem.*, *75*, 768-772.

86. Yang, R., Wang, M., Shen, Z., Wang, W., Ma, H., Gu, J., **2007**. The degradation and mineralization of 4-chlorophenol in aqueous solutions by electron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1122–1125.
87. González-Juárez, J. C., Jiménez-Becerril, J. Carrasco-Ábrego, H., **2008**. Influence of pH on the degradation 4-chlorophenol by gamma radiocatalysis using SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **275**, 257-260.
88. Komiya, T., Kawakishi, S., Namiki, M., **1974**. Decomposition pathways of p-bromophenol on γ -irradiation in aqueous systems. *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 1589-1595.
89. Glowa, G. A., Mezyk, S. P., **1998**. The radiation chemistry of iodophenols. *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 127-135.
90. Song, W., Zheng, Z., Abual-Suud, R., Zhou, T., Hang, D., **2002**. Degradation and detoxification of aqueous nitrophenol solutions by electron beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 559-563.
91. Yu, S., Hu, J., Wang, J., **2010**. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **177**, 1061-1067.
92. Yu, S., Hu, J., Wang, J., **2010**. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 1039-1046.
93. Biswal, J., Paul, J., Naik, D. B., Sarkar, S. K., Sabharwal, S., **2013**. Radiolytic degradation o 4-nitrophenol in aqueous solutions: Pulse and steady state radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.*, **85**, 161-166.
94. Swoboda, F., Solar, S., **1999**. Comparative study on the radiolytic degradation of 4-hydroxybenzoate and 4-hydroxybenzoic ethyl ester. *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, 291-301.
95. Anderson, R. F., Patel, K. B., Stratford, M. R. L., **1987**. Radical spectra and product distribution following electrophilic attack by the OH[•] radical on 4-hydroxybenzoic acid and subsequent oxidation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 3177-3187.
96. Esparza, R. M. Radiólisis de los ácidos *o*-, *m*- y *p*-hidroxibenzoicos. Tesis de maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. Ciudad de México, **2009**.
97. Geeta, S., Sharma, S. B., Rao, B. S. M., Mohan, H., Dhanya, S., Mittal, J.P., **2001**. Study of kinetics and absorption spectra of OH adducts of hydroxyl derivatives of benzaldehyde and acetophenone. *J. Photoch. Photobio. A*, **140**, 99-107.
98. Geeta, S., Rao, B. S. M., Mohan, H., Mittal, J. P., **2004**. Radiation-induced oxidation of substituted benzaldehydes: a pulse radiolysis study. *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 194-198.
99. Lapertot, M., Pichat, P., Parra, S., Guillard, C., Pulgarin, C., **2006**. Photocatalytic degradation of p-halophenols in TiO₂ aqueous suspensions: Halogen effect on removal rate, aromatic intermediates and toxicity variations. *J. Environ. Sci. Heal. A*, **41**, 1009-1025.
100. Stafford, U., Gray, K. A, Kamat, P. V., **1994**. Radiolytic and TiO₂-assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6343-6351.
101. Pel, E., Bordin, G., Rodriguez, A. R., **1998**. HPLC Candidate reference method for oxidative hair dye analysis. I. Separation and stability testing. *J. Liq. Chromatogr. R. T.*, **21**, 883-901.
102. Zhong, W. J., Wang, D. H., Xu, X. W., Wang, B. Y., Luo, Q., Senthil-Kumaran, S., Wang, Z. J., **2011**. A gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous

- analysis of 50 phenols in wastewater using deconvolution technology. *Chinese Sci. Bull.*, **56**, 275-284.
103. Krimmel, B., Swoboda, F., Solar, S., Reznicek., **2010**. OH-radical induced degradation of hydroxybenzoic- and hydroxycinnamic acids and formation of aromatic products-A gamma radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 1247-1254.
 104. Albarran, G., Schuler, R. H., **2003**. Concerted effects in the reaction of $\bullet\text{OH}$ radicals with aromatics: radiolytic oxidation of salicylic acid. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 279-285.
 105. Oturan, M. A., Pinson, J., **1995**. Hydroxylation by electrochemically generated OH^\bullet radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: Products and isomers distribution. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13948-13954.
 106. Klejdus, B., Kubáň, V., **2000**. High performance liquid chromatographic determination of phenolic compounds in seed exudates of *Festuca arundinacea* and *F. pratense*. *Phytochem. Anal.* **11**, 375-379.
 107. Hansen, T. V., Skattebøl, L., **2005**. One-pot synthesis of substituted catechols from the corresponding phenols. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3357-3358.
 108. Ahluwalia, V. K., Parashar, R. K. *Organic Reaction Mechanisms*. 2a ed., Alpha Science, Harrow, **2005**.
 109. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. 5a ed., Brookes Cole, Boston, **1998**.
 110. Corse, J., Ingraham, L. L., **1951**. The monofluorocatechols. *J. Org. Chem.*, **16**, 1345-1348.
 111. Saito, S., Kawabata, J., **2005**. Effects of electron-withdrawing substituents on DPPH radical scavenging reactions of protocatechuic acid and its analogues in alcoholic solvents. *Tetrahedron*, **61**, 8101-8108.
 112. *Table of Isotopes*. 7a ed. Editado por Lederer, C. M., Shirley, V. S., Browne, E. Wiley, New York, **1978**.
 113. *OriginPro 8 SR0*; OriginLab Corporation., Northampton, MA, 01060, **2007**.
 114. Schuchmann, M. N., Bothe, E., von Sonntag, J., von Sonntag, C., **1998**. Reaction of OH radicals with benzoquinone in aqueous solutions. A pulse radiolysis study. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 791-796.
 115. Albarran, G., Schuler, R. H., **2008**. Determination of the spectroscopic properties and chromatographic sensitivities of substituted quinones by hexachlorate (IV) oxidation of hydroquinones. *Talanta*, **74**, 844-850.
 116. Oturan, M. A., Pinson, J., **1995**. Hydroxylation by electrochemically generated OH^\bullet radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: Products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13948-13954.
 117. Draganić, I., Draganić, Z., Petković, L., Nikolić, A. **1973**. The radiation chemistry of aqueous solutions of simple RCN compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7193-7199.

Anexo 1. Determinación de valores G por medio de un modelo cinético

El estudio de la radiólisis de compuestos aromáticos, como el del ácido salicílico en disolución acuosa, ha permitido proponer un modelo para calcular los valores G de los productos radiolíticos. Este modelo, propuesto por Albarrán y Schuler [104] se presenta a continuación, en el cual se considera que:

En la radiólisis del ácido salicílico, los productos de interés (P) son formados en la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con el salicilato (S).



Y son consumidos en reacciones secundarias

Despreciando reacciones terciarias, la dependencia de $[\text{P}_1]$ con la dosis (D) está dada por la relación:

$$[\text{P}_1]_D = G(\text{P}_1)_0 \cdot F \cdot D$$

Donde $[\text{P}_1]_D$ es la dependencia de la dosis para la formación de los productos iniciales a la dosis D , $G(\text{P}_1)_0$ es el rendimiento inicial de P_1 y F es un factor que corrige la competencia entre las reacciones A.1 y A.2.

Suponiendo que k_2 es similar para todos los productos y despreciando reacciones terciarias, F está dado por la relación:

$$F = \frac{k_1 [\text{S}]}{k_1 [\text{S}] + k_2 [\text{P}_1]_D} - \frac{k_2 [\text{P}_1]_D}{k_1 [\text{S}] + k_2 [\text{P}_1]_D} \quad \text{A.3}$$

Donde $[\text{S}]$ es la concentración del salicilato y $[\text{P}_1]_D$ es la concentración de los productos que han sido generados a la dosis D . Durante las primeras etapas de la radiólisis hay baja pérdida del salicilato y la generación de los productos es aproximadamente proporcional a la dosis:

$$[\text{P}_1]_D \approx G(\text{P}_1)_0 \cdot D$$

Y la ecuación A.3 puede ser aproximada como:

$$F = \frac{1 - Q \cdot D}{1 + Q \cdot D} \quad \text{A.4}$$

Donde

$$Q = \frac{k_2}{k_1} \frac{G(P_1)_0}{[S]} \quad \text{A.5}$$

El parámetro Q provee una medida de la curvatura de las gráficas de rendimiento de los productos generados en función de la dosis y , como indica la ecuación A.5, Q debe ser inversamente proporcional a la concentración de salicilato. Con las suposiciones anteriores, la concentración total del producto a la dosis D deberá estar dada por:

$$\begin{aligned} [P_1]_D &= G(P_1)_0 \int_0^D \frac{1 - Q \cdot D}{1 + Q \cdot D} dD \\ &= G(P_1)_0 \cdot \{ 2 \cdot (\ln(1 + Q \cdot D)/Q) - D \} \end{aligned} \quad \text{A.6}$$

A dosis bajas la pérdida de productos a través de reacciones secundarias es pequeña, por lo que la ecuación A.6 se reduce a:

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 \cdot \{ \ln(1 + Q \cdot D)/Q \} \quad \text{A.7}$$

A dosis muy bajas, la ecuación A.7 se reduce aún más a:

$$[P_1]_D \approx G(P_1)_0 \cdot D \quad \text{A.8}$$

Como, por supuesto, era de esperarse.

Si todos los productos reaccionan con el radical $\bullet\text{OH}$ con razones similares, el parámetro Q tendrá que ser semejante para todos los productos, como aproximadamente es observado, indicando que hay una pequeña diferencia entre las reacciones secundarias. La formación de productos específicos debe ser representada por:

$$f_1 \cdot [P_1]_D = f_1 \cdot G(P_1)_0 \cdot \{ 2 \cdot (\ln(1 + Q \cdot D)/Q) - D \} \quad \text{A.9}$$

Donde f_1 es la fracción del radical $\bullet\text{OH}$ que da origen a un producto particular. Los autores encuentran que en estudios con ácido salicílico 5 mM, donde las reacciones secundarias son relativamente de poca importancia, la dependencia de la dosis es explicada muy bien por la ecuación A.9. Dichos estudios muestran una curvatura ligera por lo que las pendientes iniciales pueden ser determinadas con bastante precisión usando la ecuación A.9 con un valor común de Q . Además, los autores también encuentran que la razón de Q para ácido salicílico entre 1 y 5 mM es ~ 4 , aproximadamente como se espera para la ecuación A.5.