



PRODUCCION DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS POR IRRADIACIÓN DE HCN A DOS DIFERENTES TEMPERATURAS

María Colín-García, Negrón-Mendoza, Alicia y Sergio Ramos Bernal

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Circuito Exterior Ciudad Universitaria 04510, México D. F. mcolin@nucleares.unam.mx

RESUMEN

Prácticamente todos los compuestos bioquímicos esenciales para la vida se pueden sintetizar a partir de moléculas muy sencillas; una de las moléculas clave es el ácido cianhídrico que ha sido detectado ampliamente en el Universo. El HCN en solución se tomó como sistema experimental para evaluar así la producción de ácidos carboxílicos al ser expuesto a dosis muy grandes de radiación a dos diferentes temperaturas (77 y 310 K). Los resultados indican que la irradiación de HCN genera diferentes compuestos, entre ellos, los ácidos carboxílicos. El número de ácidos formados se incrementa al aumentar la dosis de irradiación. El comportamiento alcanza un máximo y después, se produce un decremento en la cantidad de compuestos formados, el comportamiento es similar en los sistemas a bajas temperaturas y a temperatura ambiente. Esto indica que este grupo de compuestos es fácil de sintetizar a partir de moléculas sencillas: HCN y H₂O, lo que resalta su papel en los procesos de evolución química. Entre los compuestos identificados resaltan los ácidos oxálico, malónico, succínico, tricarbálico, entre otros. El ácido fumárico y málico no se formaron en ningún experimento a bajas temperaturas, pero si lo hicieron a temperatura ambiente.

INTRODUCCIÓN

Una de las moléculas clave en la síntesis de compuestos bioquímicos esenciales para la vida es el HCN que ha sido detectado ampliamente en el Universo. Este compuesto es muy singular, dado que se le asocia negativamente con la vida actual por su naturaleza altamente tóxica. En 1924, cuando A. I. Oparin propuso la teoría del origen de la vida, ya habían sido detectados el CN y HCN en el Sistema Solar, particularmente en los espectros de cometas. Actualmente, se sabe que el HCN es una de las moléculas más ampliamente distribuidas en el medio interestelar, pero no sólo él, también sus derivados (por ejemplo, cianoacetileno, cianamida, etc.). El ácido cianhídrico ha sido detectado en el ISM, atmósferas de estrellas, satélites y cometas (Wood y Chang 1985, Irvine 1998). En estos últimos cuerpos, es uno de los componentes reactivos más importantes. Oró (1981) sugirió que el HCN es uno de los compuestos clave en la síntesis de compuestos bioquímicamente necesarios para el origen de la vida; debido a su reactividad y a la capacidad que tiene para condensar consigo mismo y con otros compuestos. Dada su importancia cosmoquímica y biológica actuales, el ácido cianhídrico se tomó como sistema experimental para simular un sistema monocomponente y evaluar así su comportamiento al ser expuesto a dosis muy grandes de radiación..

Los cometas están constituidos en buena medida por hielos que han sido expuestos a la acción de la radiación a lo largo de su vida. Por esta razón soluciones de ácido cianhídrico (0,15M) se congelaron e irradiaron a diferentes dosis. Con el objeto de tener una idea clara de las reacciones que tienen lugar en el sistema se usó como referencia un sistema que contenía soluciones del mismo compuesto, pero que fueron irradiadas a temperatura ambiente (310 K).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Producción de HCN

El HCN se produjo por adición de un ácido fuerte a una disolución que contiene una sal de cianuro, típicamente KCN. Se colocó en un matraz una pequeña cantidad de KCN (1 g), se agregó H₂SO₄ (75%) y se

dejó reaccionar hasta que se agotaba la producción de gas. El HCN producido era conducido por tubos de vidrio a un matraz en que era disuelto en agua tridestilada. El procedimiento se repitió hasta lograr una concentración de 0.2 M. La concentración con la que se trabajó fue de 0.15 M.

Se colocaron alícuotas de esta solución en jeringas de irradiación.

Irradiación

La solución fue burbujeadas con argón, con el fin de crear una atmósfera inerte que no interfiriera con el sistema de estudio. Unas alícuotas fueron congeladas usando nitrógeno líquido, las otras fueron mantenidas a temperatura ambiente. Ambas muestras fueron irradiadas en el irradiador Gammabeam 651-PT que se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM).

Análisis

Las muestras fueron analizadas en estado líquido, por lo tanto, aquellas que se encontraban a 77K fueron descongeladas a temperatura ambiente.

La fase acuosa de las soluciones, de ambas series de experimentos, se evaporó en un rotavapor a temperatura controlada. Se llevó a cabo una hidrólisis ácida (10 ml de metanol, 1 ml de HCl) de una muestra del residuo seco obtenido (100 mg). Esto se colocó en un tubo de cultivo. Se agregaron 3 ml de metanol mezclado con trifluoruro de boro (comercial). Se calentó a baño maría a una temperatura de entre 80-92°C durante 30 minutos. A continuación, se enfrió al chorro del agua, y se evaporó por corriente de aire el exceso de metanol. Se realizó una doble extracción agregando 5 ml de tolueno y un mililitro de agua cada vez. La parte orgánica se separó y se filtró pasándola por un embudito con fibra de vidrio y sulfato de sodio anhidro. El filtrado se evaporó, nuevamente por corriente de aire. Los ésteres formados fueron analizados por cromatografía de gases.

RESULTADOS

El análisis muestra que la irradiación de ácido cianhídrico genera diferentes ácidos carboxílicos; de hecho, se produce un gran número de estos compuestos. En la Fig. 1 se muestra un cromatograma de los ésteres metílicos de dos muestras irradiadas a diferentes tiempos y con diferentes temperaturas.

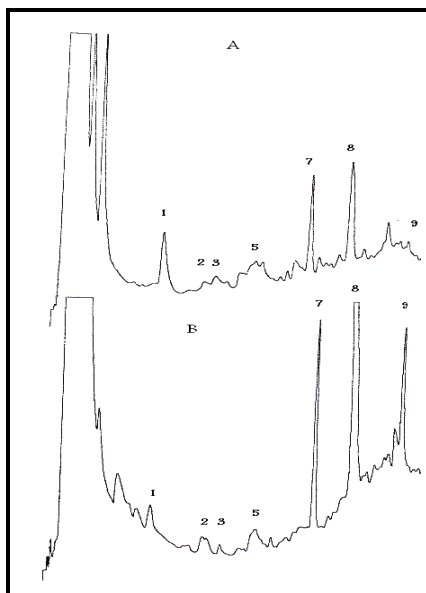


Fig. 1. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de los ácidos carboxílicos formados por irradiación de HCN 0.15 M. A Irradiado a 293 K y con una dosis de 67.22 Mrad. B Irradiada a 77 K y con una dosis de 3.75 Mrad. La figura 9B está amplificada por un factor de 20. Los ácidos carboxílicos identificados corresponden a: 1) oxálico, 2) malónico, 3) succínico, 5) glutárico, 7) carboxisuccínico, 8) tricarbálico y 9) cítrico.

El análisis del número de ácidos carboxílicos formados (Fig. 2) indica conforme se aumenta la dosis de irradiación se produce un mayor número de compuestos. Este comportamiento, se presenta hasta que se llega a cierta dosis y se alcanza un máximo en el número de compuestos. Después, si se continúa irradiando se produce un decremento en la cantidad de compuestos formados. Por su parte, el sistema a bajas temperaturas presenta un comportamiento similar. A bajas dosis se incrementa el número de ácidos carboxílicos que después disminuye conforme la dosis aumenta.

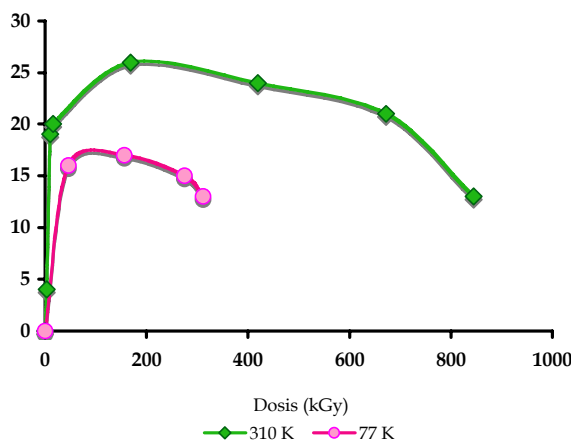


Fig. 2. Número de ácidos carboxílicos producidos en función de la dosis para los dos sistemas estudiados.

Se identificaron muchos de los ácidos carboxílicos que se formaron. El análisis cualitativo de los ácidos indica que el ácido cítrico se forma casi siempre cuando se irradia a temperatura ambiente, salvo a bajas dosis (3,08 kGy). Le siguen el ácido malónico, el aconítico y el carboxisuccínico que se forman en 8 de 10 experimentos.

En el sistema a bajas temperaturas, el ácido succínico, el carboxisuccínico, el tricarbálico, el isocítrico y el cítrico se forman casi siempre, mientras que el resto de los ácidos identificados se forman a sólo una dosis. El análisis muestra también que los ácidos: fumárico y málico no se formaron en ningún experimento a bajas temperaturas, pero si lo hicieron a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

La irradiación del ácido cianhídrico en soluciones líquidas o congeladas produce un número importante de compuestos orgánicos, entre ellos de ácidos carboxílicos. La producción de estos ácidos depende de la dosis en principio, es decir, la cantidad de ácidos aumenta al incrementar la dosis. Sin embargo, al pasar un valor de máximo, el número disminuye gradualmente, lo cual puede deberse a la descomposición. El número de ácidos que se forman en el sistema congelado es menor que el que se forma cuando la solución se irradia a temperatura ambiente. Dos ácidos (fumárico y málico) no se formaron en los experimentos a bajas temperaturas. Estos resultados apoyan la tesis de la gran capacidad del ácido cianhídrico para sintetizar nuevas moléculas bioquímicamente relevantes.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- Irvine, W. M. 1998. Extraterrestrial organic matter: a review. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 28: 365-383.
- Oró, J. y A. Lazcano-Araujo. 1981. The role of HCN and its derivatives in Prebiotic Evolution. En: Vennesland, B., E. E. Conn, C. J. Knowles, J. Westley y F. Wissing (Eds). *Cyanide in Biology*. Academic Press. Londres.
- Wood, J. A. y S. Chang (Edits.) 1985. *The Cosmic History of the Biogenic Elements and Compounds*. National Aeronautics and Space Administration, Scientific and Technical Information Branch. Washington, D.C. 80 pp.