

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**CARACERIZACIÓN, MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS, DE UN
ANÁLOGO DE LOS AEROSOLES DEL SATÉLITE DE SATURNO: TITÁN**



MARÍA GABRIELA PANIAGUA CABARRÚS

QUÍMICA

Guatemala, Octubre 2006

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**CARACTERIZACIÓN, MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS, DE UN
ANÁLOGO DE LOS AEROSOLLES DEL SATÉLITE DE SATURNO: TITÁN**



INFORME DE TESIS

Presentado por

MARÍA GABRIELA PANIAGUA CABARRÚS

Para optar al Título de

QUÍMICA

Guatemala, Octubre 2006

INDICE

I. RESUMEN.....	1
II. INTRODUCCION.....	3
III. ANTECEDENTES.....	5
Titán.....	5
Atmósfera de Titán.....	8
Los aerosoles de Titán.....	11
Simulaciones y Síntesis de Aerosoles.....	12
Espectrometría de Masas.....	14
IV. JUSTIFICACION.....	17
V. OBJETIVOS.....	19
VI. HIPOTESIS.....	19
VII. MATERIALES Y METODOS.....	20
VIII. RESULTADOS.....	24
IX. ANALISIS DE RESULTADOS.....	26
X. CONCLUSIONES.....	42
XI. RECOMENDACIONES.....	43
XII. REFERENCIAS.....	44
XIII. ANEXOS.....	46

JUNTA DIRECTIVA

OSCAR MANUEL CÓBAR PINTO, Ph. D.	DECANO
Licda. JANNETTE SANDOVAL MADRID DE CARDONA, M.A.	SECRETARIA
Licda. LILIAN RAQUEL IRVING ANTILLÓN, M.A.	VOCAL I
Licda. LILIANA VIDES DE URIZAR	VOCAL II
Licda. BEATRIZ EUGENIA BATRES DE JIMÉNEZ	VOCAL III
Br. ÁNGEL DAMIÁN REYES VALENZUELA	VOCAL IV
Br. ÁNGEL JACOBO CONDE PEREIRA	VOCAL V

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Sandra Ramírez ya que sin su asesoría y apoyo no hubiera sido posible realizar este trabajo de tesis.

Al Laboratorio de Atmósferas Planetarias Simuladas del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos ya que el trabajo de tesis se realizó en esta institución, con el apoyo de los proyectos: CONACyT 40449 y PROMEP 103.5/03/1134.

A mi madre y hermana, porque por ellas soy.

A todas esas personas que se han cruzado en mi vida, ya sea por mucho o poco tiempo, porque todos y todas han influido en mí para ser quien ahora soy y llegar donde estoy.

DEDICATORIA

A mi madre, mi hermana, Edda, y Valentina, gracias infinitas por enseñarme a vivir, cada una desde su forma de ver la vida me han ayudado a ser fuerte y alcanzar mis metas.

A Edgar gracias por ser mi compañero de vida. Te Amo, hoy y siempre.

Ana Luisa gracias por ser mi cómplice en las aventuras del diario vivir.

A mi papa, a mi abuelita, a mis tíos y primos gracias por ser mí familia.

A Telma, Luis, Marleny, Erick y Alan, aunque a veces estén lejos siempre están en mi corazón

A mis amigos de la universidad por compartir tantas alegrías y tristezas a lo largo de estos años, en especial a Emilio, Sofía, Pedro, Patty, Claudia, Mirza, Bagda, Marta, Carmela, German y Rolando

A mi maestro de la vida Igor.

Al Dr. Alfredo Gálvez a quien admiro personal y profesionalmente.

A Marvin y Sandra por ser aliento y consuelo para mi loco corazón.

A Celina, Alejandra, Ilda, Marilyn y Manuel, por los momentos especiales que hemos compartido.

A mis compañeras de trabajo, en especial a Doris y Beatriz, por la paciencia mostrada hasta ahora.

A Eva, Raúl, Aarón, Salome y Oscar, por las risas que compartimos cada día.

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Atmósferas Planetarias Simuladas del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, en la ciudad de Cuernavaca, Morelos, México bajo la dirección de la Dra. Sandra I. Ramírez Jiménez con el apoyo de los proyectos de investigación CONACyT 40449 y PROMEP 103.5/03/1134.

I. RESUMEN

Titán es la luna más grande de Saturno y el único satélite del Sistema Solar que posee una atmósfera fría y densa. La composición de esta atmósfera, así como los fenómenos que ocurren en ella hacen de Titán un enorme laboratorio natural en el cual una variedad de experimentos relacionados con la evolución química toman lugar hoy en día. En los últimos años los científicos han realizado muchos experimentos de simulaciones planetarias obteniendo mezclas complejas de sólidos identificados como análogos de aerosoles planetarios. Algunas de las propiedades físicas y químicas de estos análogos se conocen desde hace algunos años, sin embargo, poco se sabe acerca de su estructura química debido a la gran dependencia que su síntesis tiene con los parámetros experimentales. Más aún, la estructura química de los análogos de los aerosoles se modifica sustancialmente bajo condiciones experimentales iniciales diferentes. Es por ello que en el presente trabajo se desarrolló un método para separar e identificar a los compuestos químicos presentes en un análogo de los aerosoles de Titán sintetizado en un sistema de flujo continuo.

Debido a que estos análogos de aerosoles son una mezcla compleja de hidrocarburos y compuestos nitrogenados, la primera etapa consistió en una separación por diferencia de polaridad obteniéndose tres fracciones que posteriormente se caracterizaron mediante espectrometría de masas en modo de ionización química, obteniendo información acerca del peso molecular de los compuestos, y en modo de impacto electrónico, obteniendo información más detallada acerca de la estructura de los compuestos analizados. Se identificaron 17 moléculas orgánicas de las cuales 6 están conformadas exclusivamente por carbono e hidrógeno y 11 poseen en su estructura carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Estos resultados serán útiles en estudios de modelaje molecular y en futuras simulaciones de laboratorio. También podrán ser útiles en la interpretación de la información obtenida por la misión Cassini-Huygens. El vínculo entre las simulaciones experimentales relacionadas con la luna Titán, el modelaje computacional de su ambiente planetario y su observación directa o remota, permitirán darnos una mejor idea de qué tan alejados se encuentran nuestros experimentos de los procesos que realmente ocurren en el satélite.

II. INTRODUCCION

Titán es el mayor de los satélites del planeta Saturno y el único de ellos que posee atmósfera densa y fría. A pesar de que fue descubierto hace unos 350 años, se mantuvo prácticamente en el olvido hasta el inicio de este siglo. La atmósfera del satélite contiene nubes y polvo que impiden la visión de su superficie. Su interior es un núcleo rocoso, cubierto por una capa de hielo.

Situado a 9.5 unidades astronómicas (UA) del Sol, está compuesto por 55% de hielo y rocas, los principales gases que conforman su atmósfera son el nitrógeno molecular (N_2) y el metano (CH_4). A su atmósfera llegan diferentes fuentes de energía como la radiación ultravioleta, partículas energéticas del medio interestelar y de la magnetosfera de Saturno, la entrada esporádica de meteoritos y recientemente se ha propuesto la acción de descargas eléctricas.

Es importante resaltar que la mayoría de las simulaciones de la atmósfera de Titán que se han realizado, no se reporta una composición química concreta de los análogos de los aerosoles sintetizados. Por tal razón se hace necesario realizar un estudio sistemático que permita separar e identificar a la compleja mezcla de sólidos orgánicos que han sido sintetizados en los laboratorios de simulación planetaria y a los cuales llamamos análogos de aerosoles.

En el presente trabajo se emplearon técnicas analíticas simples como las extracciones sólido-líquido utilizando tres disolventes: hexano, metanol y acetato de etilo con la intención de separar a los compuestos orgánicos presentes en el análogo de aerosoles por diferencia en su polaridad, obteniendo una fracción de mayor polaridad, una de polaridad media y una fracción apolar. La caracterización química de los componentes de la mezcla se realizó con la técnica instrumental de

espectrometría de masas, a partir de la cual se puede obtener información de la estructura molecular de compuestos orgánicos.

La identificación de los compuestos orgánicos presentes en el análogo de aerosoles estudiado puede ayudar a futuros estudios de modelaje molecular de la atmósfera de Titán, apoyar las observaciones que se realizan de manera remota desde la Tierra, o directa a través de misiones espaciales, así como ayudar en el desarrollo y calibración de futuros instrumentos de exploración planetaria. También se puede proponer como una herramienta importante para la interpretación de las observaciones realizadas por la misión Cassini-Huygens en su reciente paso de exploración por el satélite Titán. Estas observaciones y toda la información obtenida, permitirán obtener un mejor entendimiento del planeta Saturno, sus famosos anillos, su magnetosfera y sobre todo de Titán, su principal luna así como de sus otras lunas o “satélites helados.”

Titán constituye un fantástico laboratorio natural y remoto para el estudio de la Química Prebiótica en condiciones tentativamente similares a las de la Tierra Primitiva. Por eso, cuando sean interpretadas todas las observaciones realizadas por la sonda Huygens y se nos vayan revelando sus hallazgos en Titán, quizá se derrumbe el dogma de que la vida es una prerrogativa exclusiva de la Tierra.

III. ANTECEDENTES

TITAN

Titán fue descubierto por el renombrado astrónomo Christiaan Huygens, en la noche del 25 de marzo de 1655 (1). Es un satélite que por su tamaño bien podía haber sido un planeta. Es mayor que Mercurio y sólo es superado por el gigantesco satélite de Júpiter, Ganímedes (2). Por su tamaño se podría clasificar como un planeta rocoso tipo terrestre, pero está muy alejado del Sol, donde predominan los cuerpos gaseosos con mucho hielo y escaso núcleo.

En 1908 el astrónomo catalán Comas Solá observó desde un telescopio que el disco de Titán era menos brillante en los bordes que en su centro, lo que lo llevó a predecir que el satélite debía tener una atmósfera. Ningún satélite tiene esta peculiaridad y es precisamente esta atmósfera la que hace de Titán un cuerpo único en el Sistema Solar. Sabiendo que la espectroscopía infrarroja puede aplicarse a las estrellas o a cualquier otro cuerpo celeste, en 1944 Gerard Kuiper detectó la presencia de metano en Titán y con ello surgió una amplia gama de hipótesis acerca de la composición de su atmósfera (1). En 1978, Donald Hunten detectó etano, etileno y acetileno, realizando mediciones espectroscópicas desde la Tierra, Hunten también predijo el nitrógeno molecular como el principal constituyente de la atmósfera densa de Titán (3).

Los estudios de la luz irradiada por la atmósfera de Titán demostraron que ésta cambiaba de acuerdo con las posiciones que ocupaban el Sol, la Tierra y Titán y que estos cambios diferían de los observados en otros casos como la Luna, por ejemplo. Se concluyó, entonces, que una bruma o extensas nubes cubrían el satélite actuando como obstáculo que impedía la observación directa de su superficie a través del telescopio. Debido a esto, casi todo lo que se sabía del satélite, hasta antes del 2005, se lo debemos a las sondas Viajero, sobre todo a la

Viajero 1 que en 1980 suministró la información que forma las bases para las consideraciones de hoy en día de la atmósfera y superficie de Titán.

La nave Viajero 1 pasó a solamente 6,500 kilómetros de la superficie de Titán pero fue suficiente para poder realizar cálculos acerca de la masa de Titán, la cual se calculó midiendo el tiempo que tardaban en desaparecer las señales de radio emitidas desde la nave. Además la intensidad de estas señales permitió medir el diámetro de Titán, con esta información se pudo calcular la densidad del satélite. La interferencia de las señales de radio también sirvió para determinar la composición y la estructura térmica de la atmósfera de Titán (ver Tabla 1). También se analizaron las señales de radiación infrarroja y ultravioleta. Se realizaron mediciones desde la nave Viajero y desde la Tierra. De este modo se pudo definir mejor la composición de la atmósfera de Titán y detectar la presencia de partículas en suspensión (1).

La información de la superficie se pudo obtener a través de estudios basados en ondas de radio, las cuales atraviesan la capa de nubes y partículas que impiden la observación visual. Las ondas de radio se caracterizan por ser reflejadas por las superficies rocosas y ser absorbidas por las superficies líquidas. Para realizar estos estudios se emitieron señales de radio desde la Tierra hacia Titán que fueron detectadas luego de reflejarse en el satélite por Radiotelescopios ubicados en Socorro, Nuevo México USA. Se comprobó que las señales volvían o no dependiendo de la posición de Titán. Esto sugirió a los investigadores la presencia de océanos y de superficies sólidas. Esa hipótesis fue corroborada por el hecho de que la órbita de Titán es elíptica. Si este satélite estuviera cubierto mayoritariamente por lagos y mares, la atracción del campo gravitatorio de Saturno determinaría que su órbita se tornase circular en un tiempo inferior al de la edad del Sistema Solar, cosa que no se observa, a pesar de que se cree que Titán tiene la misma edad que la Tierra y el Sistema Solar.

Tabla 1. Propiedades físicas y astronómicas de Titán. (adaptada de Clarke *et al.* 1997)

Radio de la superficie	2572 km
Masa	1.346×10^{26} g
Gravedad superficial	135 cm./s^2
Densidad media	1.881 g/cm^3
Proporción hielo:roca (en masa)	~52:48
Distancia del Sol	9.546 AU
Distancia de Saturno	1.226×10^6 km
Periodo orbital alrededor de Saturno	15.95 días (terrestres)
Periodo orbital alrededor del Sol	30 años
Inclinación respecto a Saturno	0.33°
Inclinación respecto al Sol	26.1°
Albedo	0.20
Flujo solar	1.1% del de Tierra
Presión en la superficie	1496 ± 20 mbar
Temperatura	
Superficie	94 K
Tropopausa (42 Km.)	71.4 K
Estratósfera (200 Km.)	170 K
Exobase (1600 Km.)	186 ± 20 K

El modelo actual más probable para explicar el origen de Titán consiste en proponer que surgió de la propia nebulosa que originó a Saturno, conforme se fue condensando, fue aumentando la temperatura y diferenciándose en distintos estratos: un núcleo rocoso, una capa líquida y una atmósfera. El núcleo rocoso de 2575 km de radio, está rodeado por capas de clatratos de amoníaco-agua y metano-agua, a continuación existe una capa de amoníaco y metano hidratado, y más externamente se cree que podrían existir lagos u océanos de etano mezclados con metano. Y por último, el atributo más significativo de Titán, su masiva atmósfera de 1.5 bares, la cual se extiende hasta 1600 km y que contiene nubes y polvo que impiden la visión directa de la superficie (4).

La temperatura en la atmósfera de Titán oscila entre 70 y 180 K. La temperatura superficial es de 94 K, excluyendo así la posibilidad de lagos u océanos de agua líquida, pero permitiendo la existencia de hidrocarburos en forma

líquida. Su perfil vertical de temperatura es bastante parecido al de la Tierra. En la Tierra el perfil de temperatura es originado principalmente por la presencia de dos gases de efecto invernadero: CO_2 , el cual no puede condensarse en la atmósfera de la Tierra, y H_2O , que sí puede condensarse. En Titán, la situación es similar, con la presencia de otros dos gases de efecto invernadero: H_2 no condensable y CH_4 condensable. Además, las dos atmósferas también incluyen especies “anti-invernadero” nubes y neblinas (3).

LA ATMOSFERA DE TITAN

La atmósfera de Titán está compuesta principalmente por N_2 y CH_4 , además de trazas de hidrocarburos, nitrilos, monóxido de carbono y dióxido de carbono (ver Tabla 2). Los modelos actuales de evolución atmosférica en Titán identifican dos épocas. La primera de éstas, estimada en aproximadamente 100 millones de años de duración, está identificada por la formación de clatratos en un núcleo rocoso seguido por calentamiento acrecional y la liberación de compuestos volátiles atrapados en los clatratos. Esto habría de producir una atmósfera conteniendo los mismos gases que la nebulosa de la cual se formó Titán. La segunda época, que continúa actualmente, es identificada por procesos fotoquímicos e impacto electrónico de esta atmósfera primordial (4).

¿Pero cómo se puede explicar que Titán tiene una atmósfera que es más densa que la de planetas mucho más masivos como la Tierra, Marte y Mercurio? Quizá la atmósfera de Titán estuvo congelada durante la época en que la atmósfera de Marte, y en menor grado la de la Tierra, se vaciaron por el bombardeo pesado. Alternativamente, pudo haber un suministro de las sustancias más volátiles, como el amoníaco, metano y monóxido de carbono, atrapados dentro de Titán por capas de agua congelada y capaces de escapar sólo lentamente a través de las grietas de los hielos. Es también probable que la atmósfera de Titán haya sido más eficientemente “inundada” por material cometario que entró en épocas

relativamente recientes, comparadas con la entrada de material cometario hacia los planetas interiores (2).

Tabla 2. Composición de la Atmósfera de Titán. (adaptada de Owen et. al.)

Constituyentes Mayores	Porcentaje
Nitrógeno	82-99
Metano	1-6
Argón	1-6
Constituyentes Menores	Partes por Millón
Hidrógeno	2.0
Hidrocarburos	
Etano	20
Acetileno	4
Etileno	1
Propano	1
Metilacetileno	0.03
Diacetileno	0.02
Compuestos Nitrogenados	
Ácido cianhídrico	1
Cianógeno	0.02
Cianoacetileno	0.03
Acetonitrilo	0.003
Dicianoacetileno	Condensado
Compuestos Oxigenados	
Monóxido de carbono	50
Dióxido de carbono	0.01

Otra dificultad para explicar la atmósfera de Titán es la presencia de metano (CH₄) como la forma dominante de carbono al mismo tiempo que el nitrógeno molecular (N₂) como la forma dominante de nitrógeno, ya que el CH₄ es característico de un

ambiente reductor mientras que el N_2 es encontrado preferentemente en ambientes oxidantes.

Aun cuando varias fuentes de energía contribuyen hoy en día a los procesos que ocurren en la atmósfera de Titán, se cree que las más significativas son la luz solar UV y los electrones de la magnetósfera de Saturno. Los procesos que se cree ocurren en Titán, así como la parte de la atmósfera en la cual las absorciones pueden ocurrir son mostrados en la Figura 1 (4).

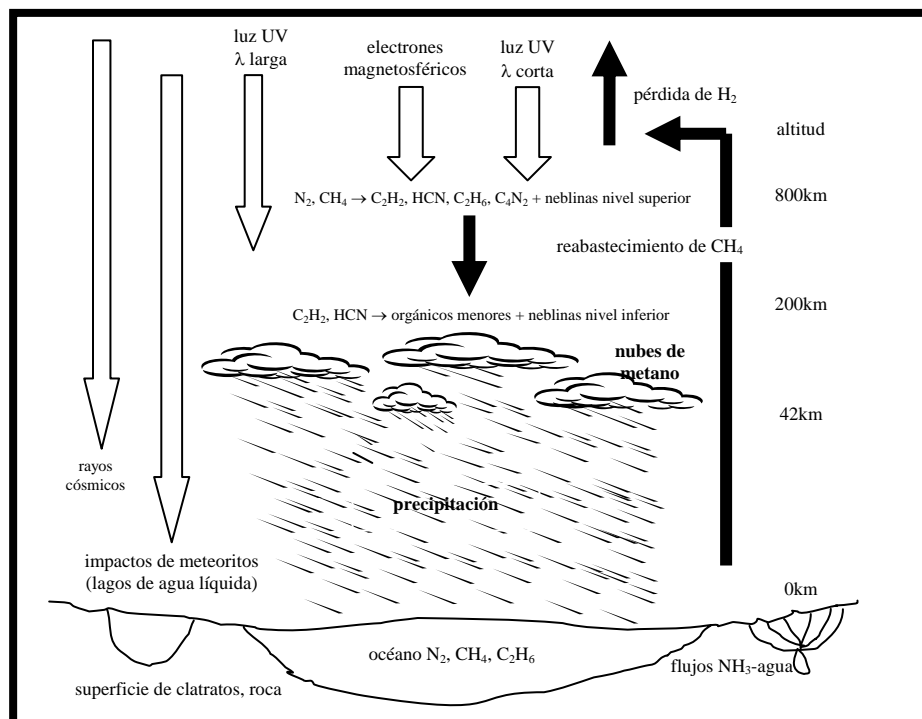


Figura 1. Esquema de los procesos energéticos que se cree que ocurren en Titán. (4)

Como consecuencia de la acción de esas fuentes de energía, algunas de las moléculas de los gases que componen la atmósfera de Titán son continuamente dissociadas y recombinadas, formando compuestos más estables y resistentes al bombardeo de esas fuentes, mientras otras sufren fotodisociaciones

y recombinaciones sucesivas, que dan lugar a moléculas más complejas. Por ejemplo, el metano puede disociarse formando varios radicales: CH, CH₂ y CH₃, así como átomos de hidrógeno. El hidrógeno molecular escaparía al exterior, ya que debido a su pequeña masa no puede ser retenido por la atmósfera. Los radicales de carbono formados son muy reactivos y dan origen a hidrocarburos tales como etano, acetileno, etileno y cadenas de poliacetileno, entre otros. El nitrógeno también sufre una fotodisociación y puede dar lugar a otros compuestos muy interesantes como el ácido cianhídrico.

LOS AEROSOL DE TITÁN

Debido a la baja temperatura de Titán los compuestos formados por la disociación de metano y nitrógeno se condensan y se convierten en partículas sólidas suspendidas, a las cuales se les llama aerosoles. Estas partículas de aerosol descienden lentamente chocando entre sí, originando agregados sólidos los cuales caen rápidamente y finalmente son depositados en la superficie (2).

Al acercarse a la superficie la temperatura aumenta y las partículas de aerosol son calentadas lentamente, entonces algunas moléculas condensadas de CH₄, C₂H₆ y C₃H₈ pueden regresar a la fase líquida. Los otros productos fotoquímicos deben permanecer sólidos. Dado que sólo los alcanos pueden ser solubles en la mezcla oceánica de Titán (compuesta principalmente de etano y metano), los otros compuestos sólidos se convierten en una gran cantidad de material que flota en la superficie o que reposa en el fondo oceánico de Titán. Las determinaciones de laboratorio acerca de las densidades de los materiales insolubles sugieren que el último de éstos es el caso más probable (4).

Esta representación bastante cualitativa no es muy satisfactoria cuando se trata de entender el ambiente de la superficie de Titán. Para hacer un progreso en el entendimiento acerca de los procesos atmosféricos del satélite se necesita entender que tan complejos son los compuestos orgánicos que forman a Titán (2).

SIMULACIONES Y SINTESIS DE AEROSOLES

Las simulaciones experimentales son una poderosa herramienta para los estudios atmosféricos planetarios, por esta razón se han desarrollado sistemas de laboratorio que simulen ambientes planetarios (5).

El origen de las simulaciones de laboratorio de la evolución química de atmósferas planetarias fue el experimento realizado por Stanley Miller (1953, 1955) en el cual, basándose en la hipótesis de Oparín, trató de representar el ambiente atmosférico de la Tierra primitiva, circulando vapor de agua en una mezcla de metano, amoníaco e hidrógeno, y sometiendo estos gases a descargas eléctricas continuas. En la fase gaseosa encontró una serie de compuestos orgánicos y aminoácidos y en las paredes del recipiente, observó un residuo café pegajoso.

Pero no fue hasta 1966 que Donova realizó la primera síntesis orgánica en un ambiente parecido al de Titán utilizando una mezcla de N_2/CH_4 y descargas eléctricas para producir diferentes hidrocarburos y nitrilos. A partir de entonces Toupance *et al.* en 1971, Balestic en 1974 y Scattergood *et al.* en 1974, Toupance *et al.* en 1975, Scattergood *et al.* en 1975 han realizado experimentos bajo condiciones similares llegando a resultados similares.

A éstos le siguieron otros experimentos, algunos de los cuales estaban específicamente dedicados al estudio de la química en Titán, y para el final de los años 70, quedó bien establecido que la irradiación de luz UV o las descargas eléctricas en este tipo de mezclas podían producir no sólo compuestos orgánicos gaseosos, sino también un sólido café rojizo (6). En 1979 Carl Sagan y Bishum Khare llamaron “*tholins*” a este sólido orgánico café rojizo que obtuvieron después de someter a descargas eléctricas una mezcla de CH_4 , NH_3 y H_2O . Este sólido sintetizado durante la simulación experimental fue el primer análogo de las partículas sólidas de aerosol que se creía se producían en la atmósfera superior

de Titán (7). De aquí en adelante aumentó el interés por el estudio de los análogos de aerosoles, para tratar específicamente de identificar estructuralmente a cada uno de los compuestos que componen estos análogos de aerosol lo que, debido a la complejidad de la mezcla, no es una tarea fácil.

Para tratar de resolver este problema Sagan *et al.* (1992) realizaron un tratamiento ácido a los análogos que habían producido por una serie de experimentos, obteniendo como resultado una mezcla racémica de aminoácidos, tanto biológicos como no biológicos, así como grandes cantidades de urea. También analizaron estos análogos por espectrometría de masas y encontraron hidrocarburos aromáticos policíclicos de 2 a 4 anillos. Así mismo analizaron por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM) las muestras obtenidas por la pirólisis de los análogos, se detectaron más de 100 productos, incluyendo hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, nitrilos, hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's), aminas, pirroles, piracinas, piridinas, pirimidinas y adenina (8).

Otros autores (Scatergood y Owen 1977, Cabane *et al.* 1955) han reportado los resultados que han obtenido por la pirólisis de los compuestos presentes en los análogos de aerosoles y posterior análisis por CG-EM, donde se observan compuestos similares a los reportados anteriormente. McDonald *et al.* (1994) estudió las señales obtenidas por el espectro infrarrojo encontrando la presencia de enlaces C-H, enlaces N-H principalmente de grupos amino primarios y secundarios, también reportaron la presencia de nitrilos, grupos acetilénicos, nitrilos conjugados, grupos alqueno y grupos di-nitro (6).

Hasta la fecha se siguen realizando simulaciones de laboratorio para tratar de recrear la atmósfera de Titán y producir compuestos sólidos, el problema es que estos aerosoles no son un compuesto específico o una mezcla de pocos compuestos identificables, sino una familia de compuestos orgánicos complejos y variados. Ninguna de las condiciones de laboratorio usadas hasta ahora para

sintetizar aerosoles análogos recrean exactamente las condiciones que prevalecen en la atmósfera superior de Titán, ni se acercarán nunca, simplemente por las grandes escalas de tiempo de producción de compuestos orgánicos en Titán (2).

Sin embargo, estudiando los diferentes análogos de aerosol producidos bajo condiciones experimentales, se han encontrado similitudes con respecto a sus propiedades físicas y químicas. Las familias principales que conforman estos sólidos son hidrocarburos y nitrilos. Estos compuestos son solubles en etilenglicol, dimetilsulfoxido, agua, metanol y etanol. Son ligeramente solubles en hexano. No tiene una solubilidad detectable en benceno, así como en metano y etano (9). Las propiedades ópticas dependen de las condiciones experimentales por las que cada muestra fue producida (10).

Cabe resaltar que de las simulaciones realizadas de las que se tienen reportes, en ninguna de ellas se menciona la realización de análisis directos de los compuestos sólidos formados, los resultados que se muestran en los estudios realizados corresponden a los productos obtenidos por algún tratamiento previo, generalmente la pirólisis, a estos análogos.

ESPECTROMETRIA DE MASAS

En las últimas décadas han surgido conceptos revolucionarios en la Espectrometría de Masas, que se han traducido en una gran mejora tanto en su uso, como en el método analítico y en el diseño de nuevos equipos.

En forma general podemos decir que para determinar la masa molecular de los compuestos es necesario ionizar a las moléculas mediante alguna de las diferentes técnicas de ionización como impacto electrónico, ionización química, bombardeo con átomos rápidos. Estas técnicas se identifican por sus siglas en inglés como EI, CI y FAB respectivamente. Los iones formados en cada caso son acelerados hacia el analizador magnético que los separa en función de su relación

masa-carga (m/z) y son recogidos en un colector o detector que registra la señal producida. Esta señal es digitalizada y enviada a un ordenador, donde puede ser manipulada. Se produce así un espectro de masas donde en el eje de abscisas se representa la relación m/z y en el eje de ordenadas la abundancia iónica relativa de cada uno de los iones detectados (13).

Las técnicas más convenientes para el análisis de los análogos de aerosoles son las de ionización química e impacto electrónico, ya que proporcionan información valiosa acerca de la masa molecular, así como de la composición estructural, respectivamente. La técnica de impacto electrónico es la más conocida y mejor caracterizada de todos los métodos de ionización. Se hace incidir un haz de electrones con la muestra en fase gaseosa. Los electrones chocan con las molécula neutras del analito produciendo un ion cargado positivamente. Al mismo tiempo, la molécula gana mucha energía interna. Este proceso de ionización puede producir un ion molecular (M^+) que tendrá el mismo peso molecular y la composición elemental del analito inicial, o puede producir un ion del fragmento que corresponde a un segmento más pequeño de la molécula del analito.

En la técnica de ionización química se utilizan reacciones entre iones y moléculas energéticas para producir iones del analito. El proceso de ionización comienza cuando un gas reactivo como el metano, isobutano o amoníaco es ionizado por impacto electrónico. Los iones originados por el gas ionizado impactan contra las moléculas de la muestra que adquieren un protón, pierden un hidruro o sufren una transferencia de carga; en cualquier caso retienen muy poca energía interna. Esta es una técnica de ionización suave. Por ello hace que los compuestos muestren muy poca o ninguna fragmentación.

Estos métodos analíticos son herramientas que pueden ayudar a la caracterización química de las compuestos sintetizados en los experimentos de simulación, aunque hasta que la misión Cassini-Huygens llegue a Titán se

obtendrán respuestas que aseguren si las técnicas que se han desarrollado hasta ahora sobre simulaciones planetarias se acercan lo suficiente a la realidad.

IV. JUSTIFICACION

Titán, el satélite más grande de Saturno, es un objeto de estudio particularmente interesante debido a que es el único satélite del Sistema Solar que posee una atmósfera fría y densa que incluye a la molécula orgánica más simple, el metano.

Los gases que conforman la atmósfera del satélite, metano y nitrógeno molecular, son transformados por las diferentes fuentes de energía que lo impactan y son convertidos en una gran diversidad de compuestos, formando una densa capa sobre su superficie. Es en esta capa de aerosoles que se centra este trabajo de investigación. El estudio detallado de las características físicas, químicas, ópticas, etcétera de estos aerosoles es importante ya que, su análisis la identificación atinada de los compuestos químicos que los conforman puede proveer mucha información acerca de los procesos de formación de moléculas en ambientes planetarios, de las fuentes de energía que intervienen en éstas, de las condiciones de temperatura o presión necesarias para su formación, etc.

La información obtenida acerca de la composición química de los sólidos de Titán también puede ser usada como una valiosa guía para las campañas de observación y para el modelaje teórico de la atmósfera estudiada. Además, estos análogos experimentales de aerosoles son usados para el desarrollo y calibración de instrumentos para el análisis *in situ* de las atmósferas extraterrestres (11). El modelaje teórico, por otro lado, es una poderosa herramienta para acercarse a los procesos microfísicos los cuales gobiernan el comportamiento y evolución de las partículas, tales como condensación, coagulación, difusión y sedimentación. Sin embargo, el desarrollo de tales modelos requiere la disponibilidad de muchos datos químicos y físicos de las partículas de aerosol. Estos datos necesarios pueden ser obtenidos de las simulaciones experimentales en el laboratorio, algunos datos ya están disponibles, pero todavía no se tienen datos concretos

acerca de la estructura de los compuestos que conforman las partículas sólidas en la atmósfera de Titán (11). Los estudios que se han realizado solo llegan a la identificación de los productos obtenidos por la pirólisis del análogo de aerosol, pero no se conoce con detalle la estructura química de los compuestos que conforman a la mezcla, ni la manera en que estos interactúan para originar a los sólidos que se encuentran suspendidos en la atmósfera de Titán.

Las moléculas que se espera encontrar en los análogos de aerosoles son de gran relevancia para los estudios de Química Prebiótica y Origen de la Vida. La presencia de precursores de aminoácidos es principalmente esperada. Sin embargo, muchas otras moléculas las cuales pueden estar presentes en cantidades grandes y que todavía no han sido identificadas como potencialmente importantes en la promoción de reacciones prebióticas pueden ser descubiertas.

Por último se puede decir que Titán ofrece un enorme laboratorio natural en el cual una variedad de experimentos relacionados con la evolución química están tomando lugar hoy en día (12). Esto permite continuar con el estudio de la evolución química bajo condiciones totalmente naturales, abarcando tiempos inmensos.

V. OBJETIVOS

V.1 General:

V.1.1 Aplicar dos diferentes técnicas de ionización en espectrometría de masas (impacto electrónico y ionización química) para caracterizar a las familias de compuestos orgánicos existentes en una muestra de un análogo de los aerosoles de Titán.

V.2 Específicos:

V.2.1 Separar, utilizando la técnica de extracción sólido-líquido y aplicando el principio de diferencias de polaridad, a las familias de compuestos orgánicos contenidos en un análogo de los aerosoles de Titán.

V.2.2 Utilizar la técnica de impacto electrónico (EI) para obtener información estructural de los compuestos presentes en una muestra de análogo de aerosol.

V.2.3 Utilizar la técnica de ionización química (CI) para obtener información acerca de la masa molecular de los compuestos presentes en una muestra de análogo de aerosol.

V.2.4 Con la información analítica recopilada, caracterizar químicamente a los compuestos separados.

VI. HIPOTESIS

Por tratarse de un estudio descriptivo cuyo principal objetivo consiste en la caracterización química de una muestra de un análogo de los aerosoles de Titán no se plantea una hipótesis.

VII. MATERIALES Y METODOS

Universo: Análogo de los aerosoles de Titán

Muestra: Análogo sintetizado por irradiación con una descarga eléctrica aplicada a una mezcla gaseosa de 10% CH₄ y 90% N₂.

Materiales:

Cristalería:

Balón de fondo redondo de 100 ml

Refrigerante recto

Adaptador para termómetro

Embudo de vidrio

Adaptador para destilación

Vasos de precipitados de 50 ml

Matrices Erlenmeyer de 10 ml

Agitador de vidrio

Termómetro

Manta de calentamiento

Reóstato

Anillo de metal

Pinzas de metal

Espátula

Micropipetas

Papel filtro

Equipo:

Espectrómetro de masas JEOL MStation JMS-700

Sonicador

Reactivos:

Hexano grado analítico

Metanol grado analítico

Acetato de etilo grado analítico

Muestra:

Análogo de aerosol proporcionado por el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México.

Método:

La muestra del análogo de aerosol a estudiar fue proporcionada por la Dra. Sandra I. Ramírez Jiménez, investigadora del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México.

Esta muestra se obtuvo de la siguiente manera:

- a) Composición de la mezcla inicial de gases: 10% metano y 90% nitrógeno, ambos gases de alta pureza adquiridos a PRAXAIR.
- b) Tiempo de irradiación: 165 horas de manera intermitente (5 minutos de irradiación por 2 de no irradiación)
- c) Forma de irradiación: con un plasma originado mediante dos electrodos de Fe protegidos con una mica y colocados dentro de un reactor de vidrio en forma de "U" (ver Figura 2).
- d) Recolección de los aerosoles: una vez transcurrido el tiempo de irradiación, los aerosoles se tomaron del interior del reactor con una espátula estéril.

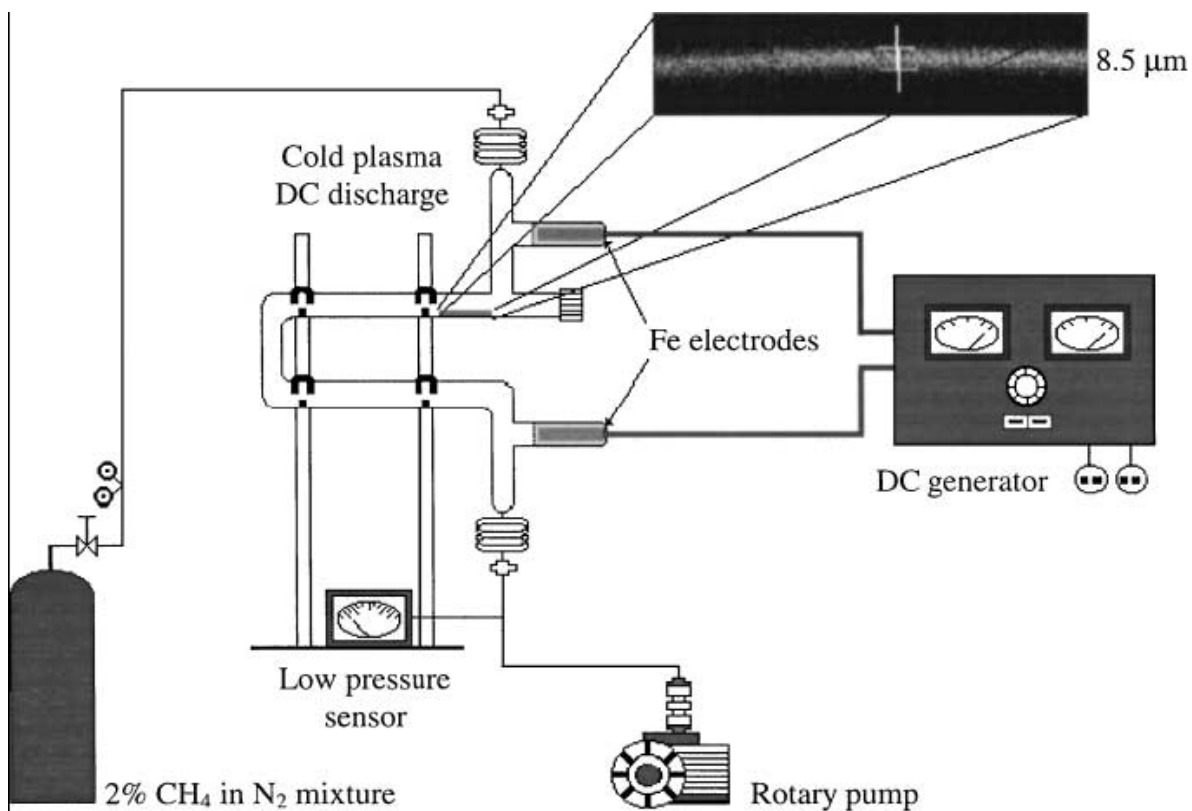


Figura 2. Representación esquemática del sistema experimental utilizado para la síntesis de los análogos de los aerosoles de Titán mediante la irradiación de una mezcla de N₂ : CH₄ (98 : 2) con una descarga eléctrica de tipo luminosa.

Para separar y analizar los componentes de dicha muestra se tomaron 3 fracciones de 0.1g cada una y se trabajaron de la siguiente forma:

- a) A la primera fracción se le agregaron 5mL de hexano para separar los hidrocarburos.
- b) A la segunda fracción se le agregaron 5mL de acetato de etilo para separar los nitrilos con cadenas alquílicas.

- c) La tercera fracción se trató con 5mL de metanol para captar a los compuestos menos polares.
- d) Se filtró cada fracción de la muestra obtenida.
- e) Se analizaron las tres fracciones líquidas obtenidas por espectrometría de masas utilizando la técnica de ionización química (CI) (19).
- f) Se analizaron las tres fracciones líquidas obtenidas por espectrometría de masas utilizando la técnica de impacto electrónico (EI) (19).
- g) Se interpretaron los espectros obtenidos y se propuso una estructura química para cada uno de ellos.

III. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis realizado mediante espectrometría de masas a las muestras del análogo de los aerosoles de Titán. Se utilizaron dos técnicas de ionización, el impacto electrónico y la ionización química, para caracterizar a los análogos de los aerosoles planetarios, ya que proporcionan información valiosa acerca de la masa molecular, así como de la composición estructural, respectivamente.

Las relaciones de masa/carga (m/z) identificadas con la técnica de ionización química (IQ) que pueden asociarse con masas moleculares permiten proponer a los siguientes compuestos químicos como constituyentes del análogo de los aerosoles de Titán analizado en el presente trabajo.

Para la fracción extraída con hexano

N o.	Ión Molecular	Fórmula Mínima	Compuesto
1	462	C ₃₄ H ₅₄	4,5-dipropil-4,5-bis-(4-tert-butilfenil)octano
2	403	C ₂₆ H ₂₁ N ₅	3-anilin-1,4-difenil-5-fenilimino-1,2,4-triazolina
3	316	C ₂₃ H ₄₀	<i>n</i> -heptaldecilbenceno
4	280	C ₂₂ H ₁₆	9E-estirilantraceno
5	256	C ₂₀ H ₁₆	1,1,1-(1-etenil-2-ilidene)trisbenceno
6	168	C ₁₂ H ₂₄	Ciclododecano

Para la fracción extraída con acetato de etilo

No.	Ión Molecular	Fórmula Mínima	Compuesto
7	386	C ₂₈ H ₅₀	1-fenildocosano
8	247	C ₁₇ H ₂₉ N	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)piridina
9	247	C ₁₇ H ₂₉ N	Trimexilina
10	247	C ₁₇ H ₂₉ N	N,N-dibutilanfetamina

Para la fracción extraída con metanol

No.	Ión Molecular	Fórmula Mínima	Compuesto
11	306	$C_{22}H_{14}N_2$	4-((1-pirenilimino)-metil))-piridina
12	306	$C_{21}H_{26}N_2$	N,N'-Bis-(2,6-dietilfenil)-carbodiimida
13	280	$C_{18}H_8N_4$	2,3-Dicianodibenzo(f,h)quinoxalina
14	159	$C_9H_9N_3$	5-amino-3-fenilpirazol
15	159	$C_{11}H_{13}N$	2,4,5-trimetilfenilacetitrilo
16	159	$C_{11}H_{13}N$	Cianuro de 2,4,6-trimetilbencilo
17	145	$C_{10}H_{11}N$	4,7-dimetil-1H-indol

IX. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En una primera etapa, el espectro que se obtiene de cada análisis es una gráfica en la que se muestra la variable tiempo, en minutos, sobre el eje de las abscisas y los valores de abundancia relativa, en unidades arbitrarias, en el eje de las ordenadas. Un espectro modelo se incluye en el Anexo 1. A partir de un gráfico como ese se puede obtener el espectro de masas en cada punto de tiempo. En un espectro de masas se muestra la relación masa/carga (m/z) de todos los fragmentos producidos en el eje de las abscisas y valores de abundancia relativa en unidades arbitrarias, en el eje de las ordenadas. De ahí que se presenta más de un espectro de masas para cada muestra analizada.

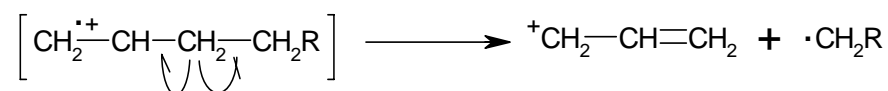
Para el análisis de la muestra del análogo de aerosoles de la atmósfera de Titán se utilizaron dos técnicas o modos de ionización en espectrometría de masas. Las dos técnicas utilizadas son las más apropiadas debido a su eficiencia en el aporte de valiosa información relacionada con la estructura y masa molecular de los compuestos. Estas son la técnica de ionización química y la técnica de impacto electrónico. La técnica de ionización química permitió identificar las masas moleculares de los compuestos tentativamente presentes en las muestras. Esto debido a la baja fragmentación que, en general, produce esta técnica en las moléculas. Los espectros obtenidos mediante impacto electrónico complementan la información obtenida a través de la ionización química pues proporcionan las relaciones de masa/carga correspondientes a los fragmentos más estables de cada compuesto químico identificado como constituyente de la muestra o análogo de aerosol de Titán.

La caracterización química de la muestra (análogos de aerosoles de Titán) inició con la extracción sólido-líquido de tres fracciones de diferente polaridad ya que el análisis de la muestra original produciría espectros muy complejos que no

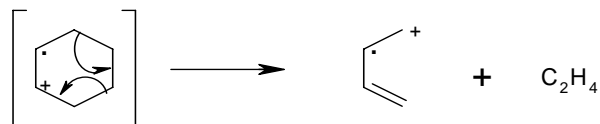
permitirían identificar claramente los compuestos presentes. Para lograr esta separación se utilizaron los siguientes disolventes: hexano, acetato de etilo y metanol.

En la fracción de hexano se separaron principalmente a los hidrocarburos, compuestos formados únicamente por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H). Para estos compuestos los iones moleculares de mayor estabilidad son los derivados de sistemas puramente aromáticos. Cuando se tienen sustituyentes que disponen de formas favorecidas de fragmentación, el ión molecular será menos intenso, mientras que las señales correspondientes a fragmentos estables serán relativamente más intensas. Los compuestos aromáticos, las oleofinas conjugadas, los compuestos de anillo saturado y los hidrocarburos de cadena lineal corta, proporcionan un ión molecular notable debido a la estabilidad de los mismos (19).

Los dobles enlaces favorecen la ruptura alílica y originan un ión carbonio alílico estabilizado por resonancia (19) como se muestra a continuación:

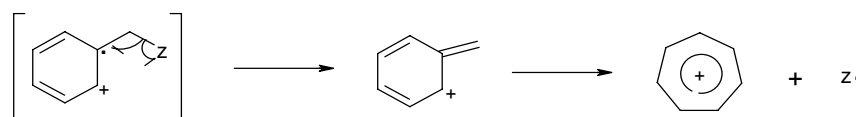


Los anillos insaturados sufren un rearrreglo de tipo retro Diels-Alder:



Los anillos saturados pierden cadenas en el enlace alfa de la cadena, la carga positiva permanece en el anillo.

Los anillos aromáticos sustituidos sufren fácilmente fracturas en el enlace beta, formando un ion bencilo estabilizado por resonancia o formando el ion tropillo (anillo de 7 miembros con carga positiva)



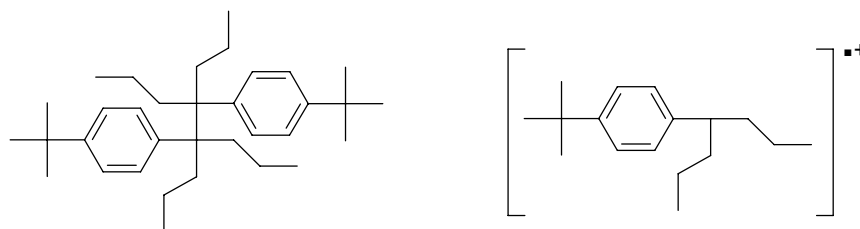
Se debe mencionar que la técnica utilizada para el análisis de la muestra nos permite proponer estructuras de los compuestos, pero no nos permite afirmar categóricamente la presencia de los mismos en la muestra. Para tener resultados precisos debemos valernos de otras técnicas analíticas como la espectrometría de masas tandem (fragmentaciones sucesivas), la resonancia magnética nuclear de protón y/o de carbono 13 o con el uso de estándares cuya estructura y fragmentación se conozcan perfectamente.

Los espectros de masas mencionados en lo sucesivo se agrupan y pueden visualizarse en el Anexo 2. En el texto se menciona el número que a cada espectro se le ha asignado y entre paréntesis se menciona la técnica de ionización utilizada en su obtención, IE para impacto electrónico y IQ para ionización química.

A la fracción apolar obtenida con hexano y en base a los iones moleculares observados, se pueden asociar los siguientes compuestos:

1. 4,5-Dipropil-4,5-bis-(4-tert-butilfenil)octano

En el espectro 1 (IQ), se puede identificar un pico de relación masa/carga (m/z) = 462, que puede asociarse a la fórmula molecular $C_{34}H_{54}$ (20, 21). Al fragmentar esta molécula esperaríamos un pico con m/z 231 debido a la estabilidad que posee la molécula por formarse un radical terciario, además de estar en la posición adyacente al anillo aromático. Los demás picos esperados debidos a la ruptura de las ramificaciones en el anillo se pueden observar en el espectro 2 (IE).

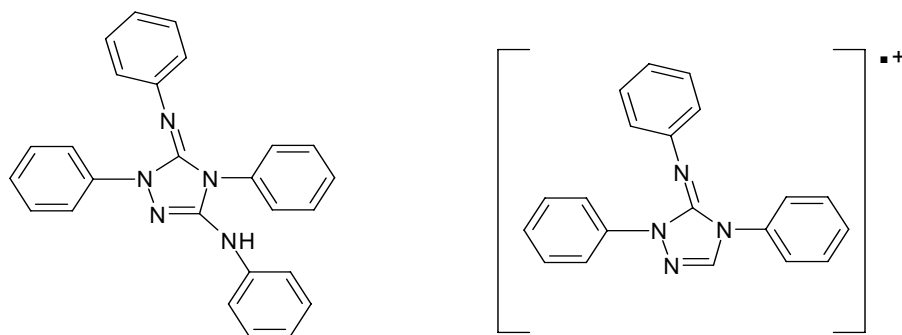


Fórmula molecular del compuesto No. 1 tentativamente identificado como 4,5-Dipropil-4,5-bis-(4-tert-butilfenil)octano

Relación m/z	Fragmento Esperado	Abundancia
231	$C_{17}H_{27}$	5
174	$C_{13}H_{18}$	4
131	$C_{10}H_{11}$	11
77	C_6H_5	30

2. 3-anilina-1,4-difenil-5-fenilimino-1,2,4-triazolina:

En el espectro 3 (IQ), se puede identificar un pico de relación masa/carga (m/z) = 403, que podemos asociar a la fórmula molecular $C_{26}H_{21}N_5$ (20, 21). Al fragmentar esta molécula esperaríamos un pico con m/z 312 debido a la pérdida de ion anilinio, este pico puede observarse en el espectro 4 (IE). Así mismo podemos observar el fragmento de m/z 91 que corresponde al ion anilinio separado de la molécula (19).

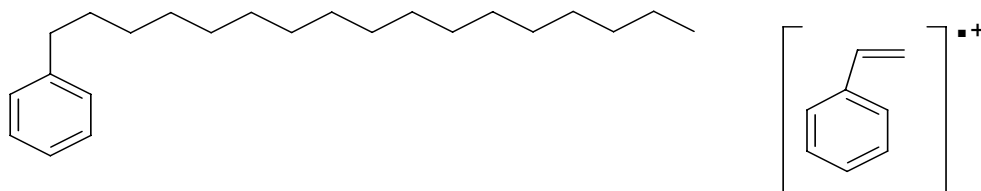


Fórmula molecular del compuesto No. 2 tentativamente identificado como 3-anilino-1,4-difenil-5-fenilimino-1,2,4-triazolina

Relación m/z	Fragmento Esperado	Abundancia
312	C ₂₀ H ₁₆ N ₄	5
221	C ₁₄ H ₁₁ N ₃	5
91	C ₆ H ₅ N	16

3. *n*-heptaldecilbenceno:

En el espectro 5 ((IQ) se puede identificar un pico de relación masa/carga (m/z) = 316 que se asocia a la siguiente estructura (20, 21), su fragmento más abundante es el de m/z 105.



Fórmula molecular del compuesto No. 3 tentativamente identificado como *n*-heptaldecilbenceno

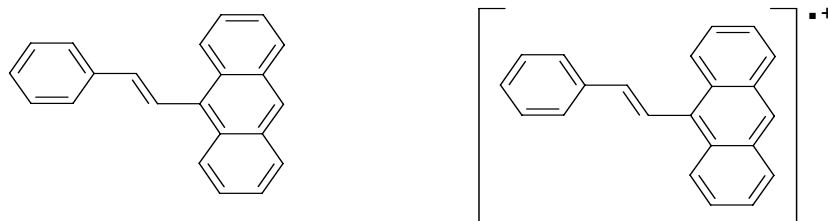
Los picos presentes en el espectro 4 (IE) respaldan la molécula propuesta ya que se pueden observar los fragmentos correspondientes a la pérdida consecutiva de grupos metilo, característico de las cadenas lineales (19). También se observa un pico de m/z 92 que es indicativo de un benceno sustituido y da lugar a la

formación de un radical tropilio el cual a su vez forma el ion tropilio (C_7H_7)⁺ que proporciona mayor estabilidad al fragmento formado.

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
301	$C_{22}H_{37}$	9
287	$C_{21}H_{35}$	no presente
273	$C_{20}H_{33}$	6
259	$C_{19}H_{31}$	5
245	$C_{18}H_{29}$	5
231	$C_{17}H_{27}$	7
217	$C_{16}H_{25}$	5
203	$C_{15}H_{23}$	7
189	$C_{14}H_{21}$	6
175	$C_{13}H_{19}$	10
161	$C_{12}H_{17}$	10
147	$C_{11}H_{15}$	10
135	$C_{10}H_{13}$	11
119	C_9H_{11}	11
105	C_8H_9	15
92	C_7H_7	5

4. 9E-estirilantraceno:

En el espectro 3 (IQ) se identifica un pico de relación masa/carga (m/z) = 280, el cual puede asociarse con el compuesto No. 4 (20, 21).



Fórmula molecular del compuesto No. 4 tentativamente identificado como 9E-estirilantraceno

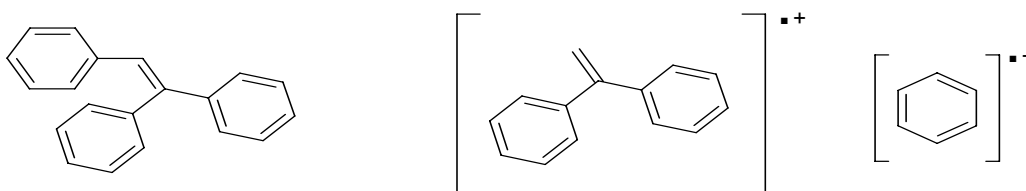
Al observar el espectro 2 (EI) podemos ver que se encuentra el pico de m/z 280 lo que respalda la estructura propuesta ya que esta molécula por tener un sistema de

conjugación de electrones bastante largo es muy estable, y presenta poca fragmentación, esto da como resultado que el pico más abundante en el espectro de este compuesto sea también el correspondiente al ion molecular. Los fragmentos formados también son moléculas muy estables ya que presentan sistemas de conjugación extendidos a través de toda la molécula.

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
189	C ₁₅ H ₉	8
91	C ₇ H ₇	24

5. 1,1,1-(1-etenil-2-ilidene)trisbenceno:

En el espectro 5 (IQ) se identifica un pico de relación masa/carga (m/z) = 256, el cual puede asociarse con el compuesto No. 5 (20, 21).



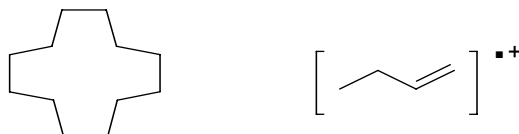
Fórmula molecular del compuesto No. 5 tentativamente identificado como 1,1,1-(1-etenil-2-ilidene)trisbenceno

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
178	C ₁₄ H ₁₀	9
77	C ₆ H ₅	20

Este compuesto puede identificarse en los espectros de ambas técnicas utilizadas (espectro 2 y espectro 5) debido a la estabilidad del ion molecular, los fragmentos esperados pueden observarse en los espectros obtenidos.

6. Ciclododecano:

En el espectro 3 (IQ) se identifica un pico de relación $m/z = 167$ [M-1] que se asocia con el compuesto siguiente (20, 21).



Fórmula molecular del compuesto No. 6 tentativamente identificado como ciclododecano

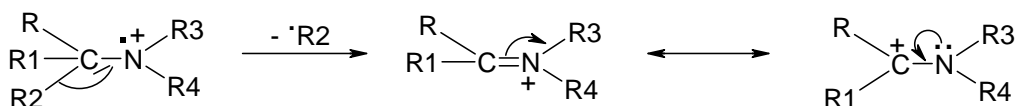
Relación m/z	Fragmento	Abundancia
140	$C_{10}H_{20}$	no presente
125	C_9H_{17}	11
111	C_8H_{15}	9
97	C_7H_{13}	30
83	C_6H_{11}	41
69	C_5H_9	69
55	C_4H_7	70
41	C_3H_5	55

Un anillo saturado se fragmenta para producir moléculas de olefinas neutras, ya que la ruptura de un enlace en estas moléculas no produce una diferencia en la masa molecular, cuando se da la segunda ruptura de enlace es cuando se pierde una molécula de eteno. Las rupturas consecutivas en una estructura de este tipo, que no esta ramificada da lugar a la pérdida de moléculas de CH_2 consecutivas (19). Los picos correspondientes a estos fragmentos se encuentran presentes en el espectro 4 (IE).

La fracción soluble en acetato de etilo muestra compuestos hidrocarbonados y compuestos que poseen nitrógeno, los cuales se mencionan a continuación:

Las aminas primarias no ramificadas presentan picos en 30, este es el pico base en todas las aminas primarias, secundarias y terciarias que no tienen ramificación

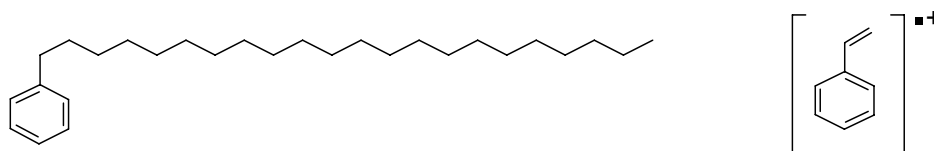
en alfa. La escisión de la ramificación mas larga en el átomo α del carbono es la preferida



Cuando el carbono vecino tiene un H como sustituyente puede observarse un pico M-1 (19:44).

7. 1-fenildocosano:

En el espectro 6(IQ) se identifica un pico de relación $m/z = 386$. El fragmento más estable es el de $m/z 105$, debido a la estabilidad que posee el ion formado como ya se explicó anteriormente.



Fórmula molecular del compuesto No. 7 tentativamente identificado como 1-fenildocosano

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
371	$C_{27}H_{47}$	no presente
357	$C_{26}H_{45}$	no presente
343	$C_{25}H_{43}$	no presente
329	$C_{24}H_{41}$	no presente
315	$C_{23}H_{39}$	no presente
301	$C_{22}H_{37}$	no presente
287	$C_{21}H_{35}$	no presente
273	$C_{20}H_{33}$	no presente
259	$C_{19}H_{31}$	no presente
245	$C_{18}H_{29}$	no presente
231	$C_{17}H_{27}$	no presente

217	C ₁₆ H ₂₅	1
203	C ₁₅ H ₂₃	no presente
189	C ₁₄ H ₂₁	1
175	C ₁₃ H ₁₉	2
161	C ₁₂ H ₁₇	2
147	C ₁₁ H ₁₅	3
135	C ₁₀ H ₁₃	3
119	C ₉ H ₁₁	3
105	C ₈ H ₉	7
92	C ₇ H ₇	4

No todos los picos correspondientes a la pérdida de grupos metilos se encuentran presentes, debido a que la estabilidad de los mismos es muy baja estos compuestos no se mantienen el tiempo suficiente como para ser detectados.

8. 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)piridina:

En el espectro 8 (IQ) se identifica un pico de relación m/z = 247. El fragmento más estable es el de m/z 232.



Fórmula molecular del compuesto No. 8 tentativamente identificado como 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)piridina

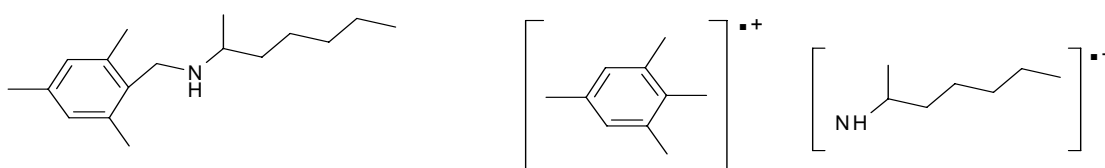
Relación m/z	Fragmento	Abundancia
232	C ₁₆ H ₂₆ N	1
205	C ₁₄ H ₂₃ N	no presente
191	C ₁₃ H ₂₁ N	1

Para este compuesto la fragmentación esperada será la pérdida de un metilo, debido a la estabilidad del radical terciario formado, además de la estabilidad que confiere la resonancia de los electrones del anillo aromático. Los picos esperados

se encuentran presentes confirmando la posibilidad de que se encuentre presente la estructura propuesta.

9. Trimexelina:

El pico que se observa en el espectro 8 (m/z 247) también puede asociarse con el compuesto siguiente:



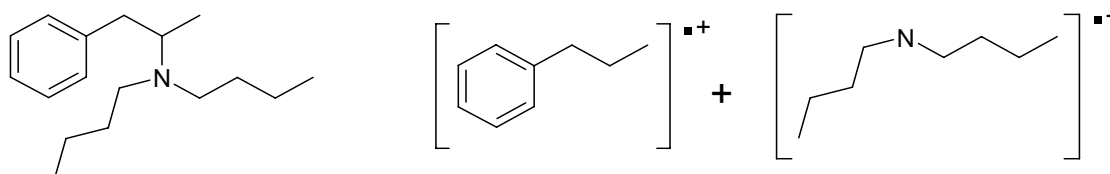
Fórmula molecular del compuesto No. 9 tentativamente identificado como trimexelina

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
133	$C_{10}H_{13}$	2
113	$C_7H_{15}N$	9

La fragmentación de este compuesto se daría en el enlace C-N, produciendo un fragmento con m/z 133 y otro con m/z 113, ambos están presentes en el espectro 7 (IE) lo que respalda que la estructura propuesta pueda estar presente en la mezcla analizada.

10. N,N-dibutilanfetamina:

La tercera estructura que puede asociarse al pico de $m/z = 247$, observado en el espectro 8 (IE) es la siguiente:



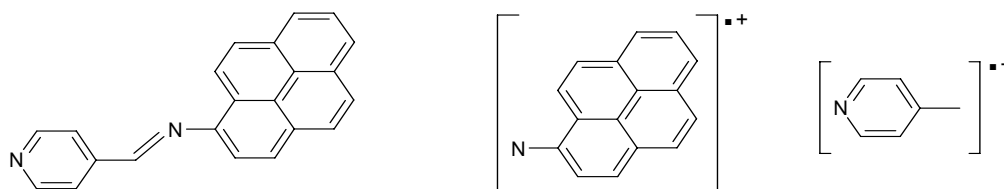
Fórmula molecular del compuesto No. 10 tentativamente identificado como N,N-dibutilanfetamina

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
128	C ₈ H ₁₈ N	6
119	C ₉ H ₁₁	5
71	C ₄ H ₉ N	16

El fragmento esperado es el que se produce por la ruptura entre el enlace C-N, y como se forma un radical secundario en ambos casos, los dos fragmentos se pueden encontrar en el espectro.

11. 4-((1-pirenilimino)-metil))-piridina:

En el espectro 10 (IQ) se identifica un pico de relación m/z = 306, el cual puede asociarse con el compuesto No. 11. Los fragmentos esperados serán de m/z 215 y 91.



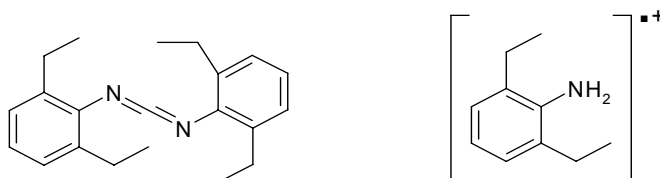
Fórmula molecular del compuesto No. 11 tentativamente identificado como 4-((1-pirenilimino)-metil))-piridina

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
215	C ₁₆ H ₉ N	1
91	C ₆ H ₅ N	1

Se espera muy poca fragmentación para este compuesto, así como señales muy débiles debidas a la ruptura del enlace C-N alifático, esto concuerda con el espectro 11 (IE) obtenido para el análisis de la mezcla con la técnica de impacto electrónico.

12. N,N'-Bis-(2,6-dietilfenil)-carbodiimida:

Otra estructura que puede asociarse con una masa molecular de 306 es el siguiente compuesto:



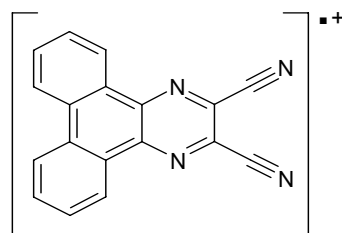
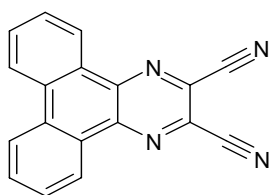
Fórmula molecular del compuesto No. 12 tentativamente identificado como N,N'-Bis-(2,6-dietilfenil)-carbodiimida

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
149	C ₁₀ H ₁₅ N	100

Para este compuesto la fragmentación se espera en el enlace C-N, dando lugar a un fragmento de m/z 149, el cual puede observarse en el espectro 12 (IE), lo que respalda que esta molécula pueda estar presente en la mezcla analizada.

13. 2,3-Dicianodibenzo(f,h)quinoxalina:

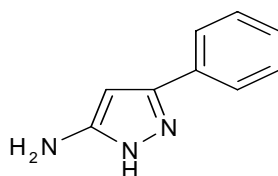
Para el pico de m/z 280 también podemos asociar el compuesto de fórmula C₁₈H₈N₄, el cual por poseer un sistema de conjugación muy extenso deberá ser un compuesto muy estable y no se espera fragmentación, esto explica por que encontramos el pico de m/z 280 en el espectro obtenido con la técnica de impacto electrónico (espectro 12 y 13)



Fórmula molecular del compuesto No. 13 tentativamente identificado como 2,3-Dicianodibenzo(f,h)quinoxalina

14. 5-amino-3-fenilpirazol:

El pico presente en el espectro 10 (IQ) correspondiente al ion m/z 159 puede asociarse con el compuesto No. 14



Fórmula molecular del compuesto No. 14 tentativamente identificado como 5-amino-3-fenilpirazol

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
77	C_6H_5	25

Este compuesto se fragmentará para dar un ion estable de m/z 77, correspondiente al fenilo.

15. 2,4,5-trimetilfenilacetoniitrilo:

El compuesto 15 también puede asociarse al ion molecular de m/z 159



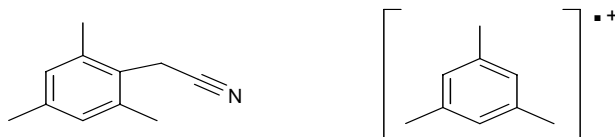
Fórmula molecular del compuesto No. 15 tentativamente identificado como 2,4,5-trimetilfenilacetronitrilo

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
132	C ₁₀ H ₁₂	5
118	C ₉ H ₁₀	5
41	C ₂ H ₃ N	67

La fragmentación se favorece cuando se forman moléculas neutras estables, como es el caso de la fragmentación de esta molécula para producir acetonitrilo, que a su vez presenta un ion de m/z 41 (espectro 12).

16. cianuro de 2,4,6-trimetilbencilo:

También puede asociarse al compuesto No. 16 con un peso molecular de 159:



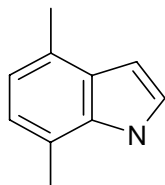
Fórmula molecular del compuesto No. 16 tentativamente identificado como cianuro de 2,4,6-trimetilbencilo

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
132	C ₁₀ H ₁₂	5
118	C ₉ H ₁₀	5
41	C ₂ H ₃ N	67

Este compuesto presentara el mismo proceso de fragmentación que el anterior.

17. 4,7-dimetil-1H-indol:

En el espectro 10 (IQ) también se observa un ion con m/z 145, la cual puede asociarse con el siguiente compuesto:



Fórmula molecular del compuesto No. 17 tentativamente identificado como 4,7-dimetil-1H-indol

Relación m/z	Fragmento	Abundancia
144	C ₁₀ H ₁₀ N	8
129	C ₉ H ₇ N	21
115	C ₈ H ₅ N	15

El compuesto por ser una molécula estable no se espera mucha fragmentación, pueden observarse los fragmentos debidos a la pérdida de los grupos metilo.

Cabe mencionar que en el presente trabajo no se pretende dilucidar el mecanismo de formación de los compuestos propuestos, así como los procesos que intervienen en la transformación de los mismos, ese tema se debe tratar en investigaciones posteriores.

X. CONCLUSIONES

- X.1. A partir de un análogo de los aerosoles de Titán sintetizado bajo la acción de un plasma eléctrico en un sistema de flujo continuo, se lograron obtener tres fracciones diferenciadas por su polaridad por medio de extracciones sólido-líquido.
- X.2. Esta extracción permitió separar a los compuestos orgánicos presentes en el análogo de aerosol en dos grupos, el de los compuestos de tipo hidrocarburo, los cuales integran únicamente átomos de carbono y de hidrógeno en su estructura química y el de los compuestos nitrogenados, que integran además de los dos tipos de átomos mencionados a átomos de nitrógeno.
- X.3. Por medio de la técnica de ionización química se pudieron asociar diferentes pesos moleculares con los cuales se propusieron los compuestos identificados.
- X.4. Entre los compuestos caracterizados mediante la espectrometría de masas utilizando los modos de ionización de impacto electrónico y ionización química, se identificaron 17 compuestos orgánicos que incluyen compuestos de tipo aromático, compuestos nitrogenados e hidrocarburos lineales y cíclicos.
- X.5. En el grupo de los compuestos de tipo hidrocarburo se encontraron principalmente compuestos aromáticos, mientras que en el grupo de los compuestos nitrogenados predominan las aminas aromáticas. Estos hallazgos pueden explicarse debido a la alta estabilidad química que presentan este tipo de compuestos y que les permite mantenerse íntegros.

X.6. Se identificaron también algunos compuestos de tipo nitrilo, es decir compuesto que incluyen un átomo de nitrógeno unido a través de un triple enlace a un átomo de carbono ($-C\equiv N$). Este hecho es interesante ya que permite suponer que la química desarrollada durante la síntesis del análogo de aerosoles ocurrió en un ambiente rico en especies atómicas reactivas.

XI. RECOMENDACIONES

- XI.1. Realizar estudios complementarios de la caracterización química del análogo de los aerosoles de Titán, en donde se utilicen otras técnicas de identificación espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear y la espectrometría de masas tandem.
- XI.2. Comparar los resultados analizando muestras de análogos de aerosol sintetizadas bajo diferentes condiciones experimentales en las que se varíen, entre otros parámetros, la composición de la mezcla inicial de gases, el tipo y el tiempo de irradiación, la extracción con otros disolventes.
- XI.3. Comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con la información que se genere a partir de las observaciones realizadas durante la misión Cassini-Huygens en el sistema de Saturno y Titán.
- XI.4. Realizar una investigación más detallada de los procesos que dan lugar a la formación de los compuestos planteados para dar mayor soporte a la investigación.

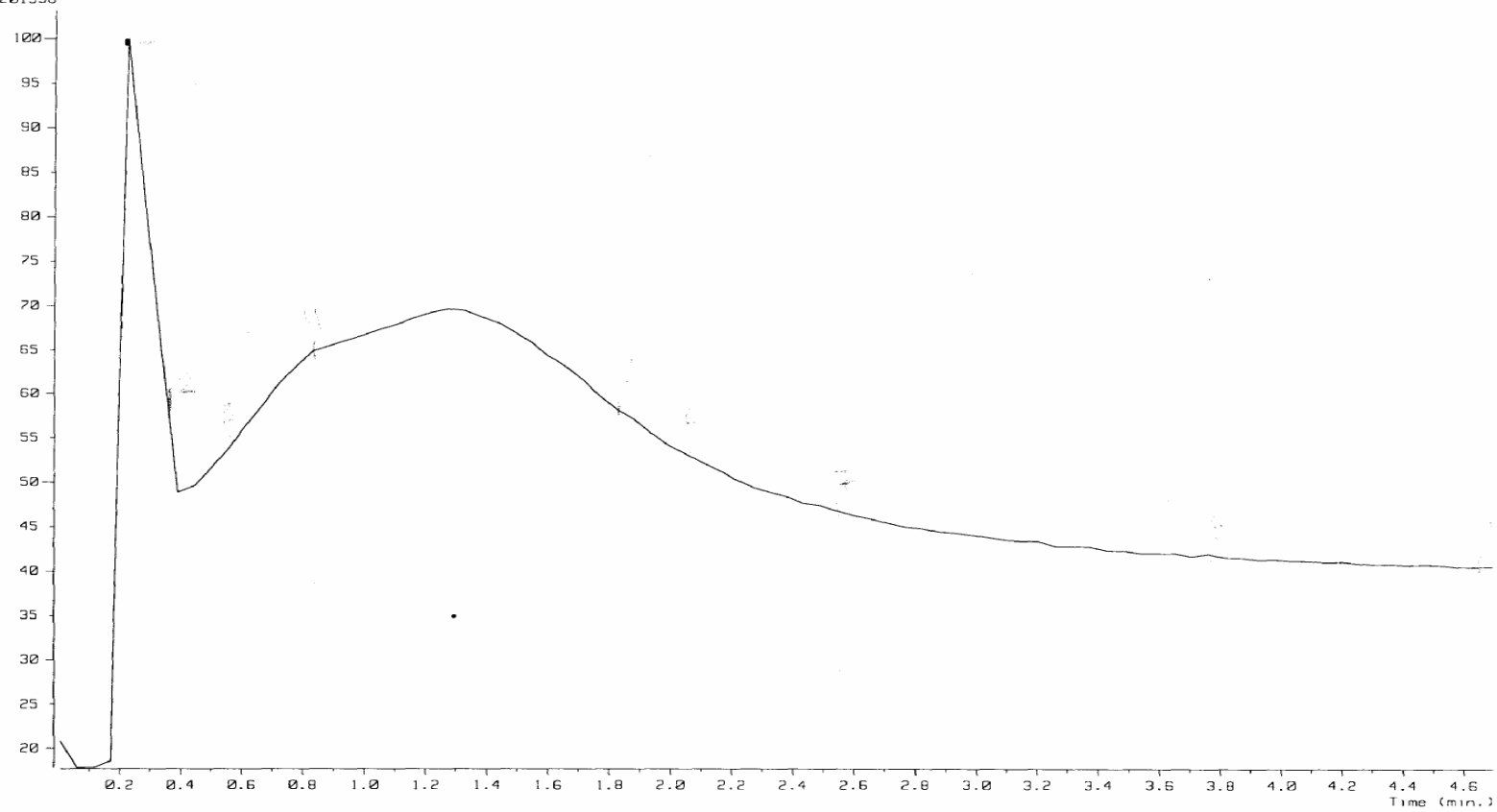
XII. REFERENCIAS

1. Morrison, D., Owen, T. and Soderblom, L. A. (1986) The Satellites of Saturn, *Satellites*, The University of Arizona Press, Tucson, 764-802.
2. Taylor, F.W. and Coustenis, A. (1998) Titan in the Solar System, *Planet. Space Sci.* **46 (9/10)**, 1085-1097.
3. Raulin, F. (1998) Titan, *The Molecular Origins of Life*, Cambridge University Press, 365-385.
4. Clarke, D. W. and Perris, J. P. (1997) Chemical Evolution on Titan: Comparisons to the Prebiotic Earth, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **27**, 225-248
5. Ferri, F., Rotundi, A., Farrelly, F.A. and Fulchignoni, M. (1997) A Planetary Atmosphere Simulator: Application to Titan, *Planet. Space Sci.* **45 (2)**, 189-200
6. Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M. C., Guez, L. and Raulin, F. (1998) Review and Latest Results of Laboratory Investigations of Titan's Aerosols, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **28**, 195-213.
7. Coll, P. and Raulin, F. (1999a) Investigation on Planetary Atmospheres using Laboratory Simulation Experiments, *Laboratory Astrophysics and Space Research*, 183-203.
8. Sagan, C., Thompson, W. R. and Khare, B. N. (1992) Titan: a Laboratory for Prebiological Organic Chemistry, *Acc. Chem. Res.* **25**, 286-292.
9. McKay, C. P. (1996) Elemental Composition, Solubility and Optical Properties of Titan's Organic Haze, *Planet. Space Sci.* **44 (8)**, 741-747.
10. Ramírez, S. I., Coll, P., da Silva, A., Navarro-González, R., Lafait, J. and Raulin, F. (2002) Complex refractive index of Titan's aerosol analogues in the 200-900 nm domain, *Icarus* **156** 515-529.
11. Coll, P., Coscia, D., Smith, N., Gazeau, M.C., Ramírez, S.I., Cernogora, G., Israel, G. and Raulin, F. (1999b) Experimental Laboratory Simulation of Titan's

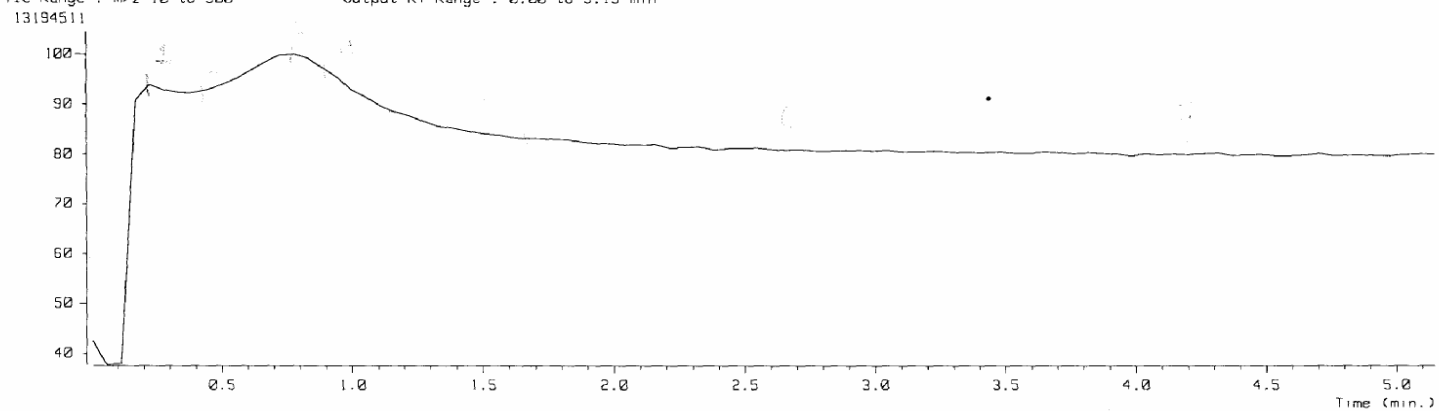
- Atmosphere: Aerosols and Gas Fase, *Planetary and Space Science* **47**, 1331-1340.
12. Owen, T., Gautier, D., Raulin, F. and Scattergood, T. Exobiology in the Solar System Exploration. NASA SP-512.
 13. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C. (1991) Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fifth Edition, John Willey & Sons, Inc. Singapore.
 14. Miller, S. (1953) A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions, *Science* **117**, 528-529.
 15. Cabane, M. and Chassefiere, E. (1995) Laboratory Simulations of Titan's Atmosphere: Organic Gases and Aerosols, *Planet. Space Sci.* **3 (1/2)**, 47-65.
 16. Navarro-González, R., Ramírez, S. I., de la Rosa, J. G., Coll, P. and Raulin, F. (2001) Production of Hydrocarbons and Nitriles by Electrical Processes in Titan's Atmosphere, *Adv. Space Res.* **27 (2)** 271-282.
 17. Horneck, G. (1995) Exobiology, the Study of the Origin, Evolution and Distribution of Life within the Context of Cosmic Evolution: a Review, *Planet. Space Sci.* **43 (1/2)**, 189-217.
 18. Ramirez, S. I., Navarro-González, R. Quantitative study of the effects of various energy sources on a Titan's simulated atmosphere. *Adv. Space Res.*
 19. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C. (1980) Identificación Espectrofotométrica de Compuestos Orgánicos, Primera Edición, Editorial Diana S.A. México, 17-84.
 20. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 21. <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>

ANEXO 1

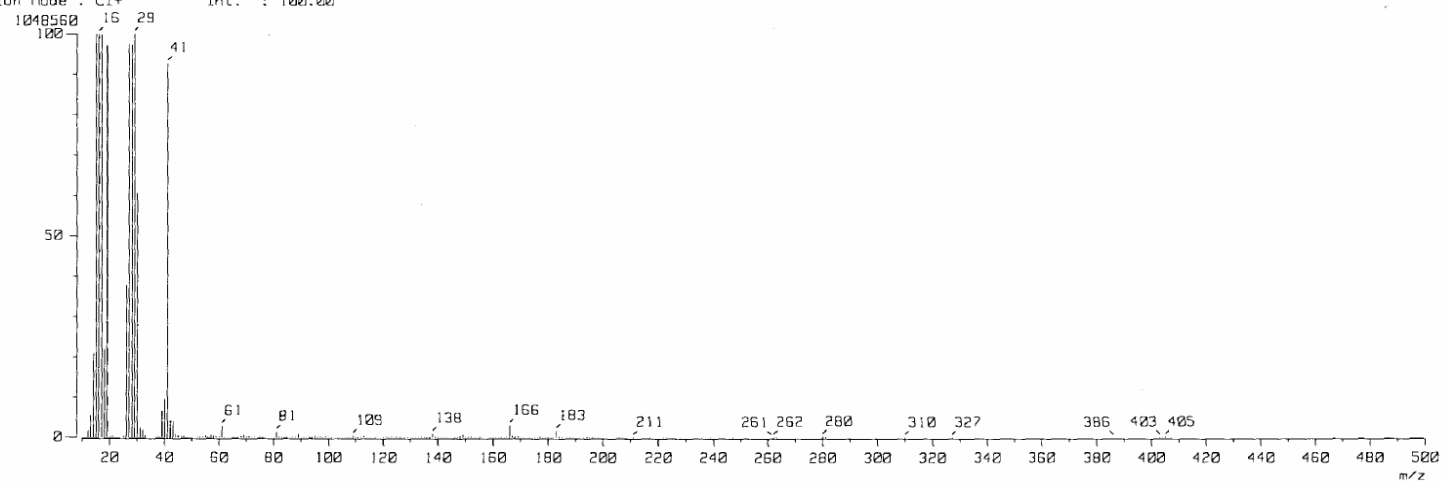
[TIC]
Data : SRJ022 Date : 11-Jun-2004 16:55
Sample: FSM
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Ion Species : Normal Ion [MF-Linear]
TIC Range : m/z 10 to 500 Output RT Range : 0.00 to 4.70 min
29201558



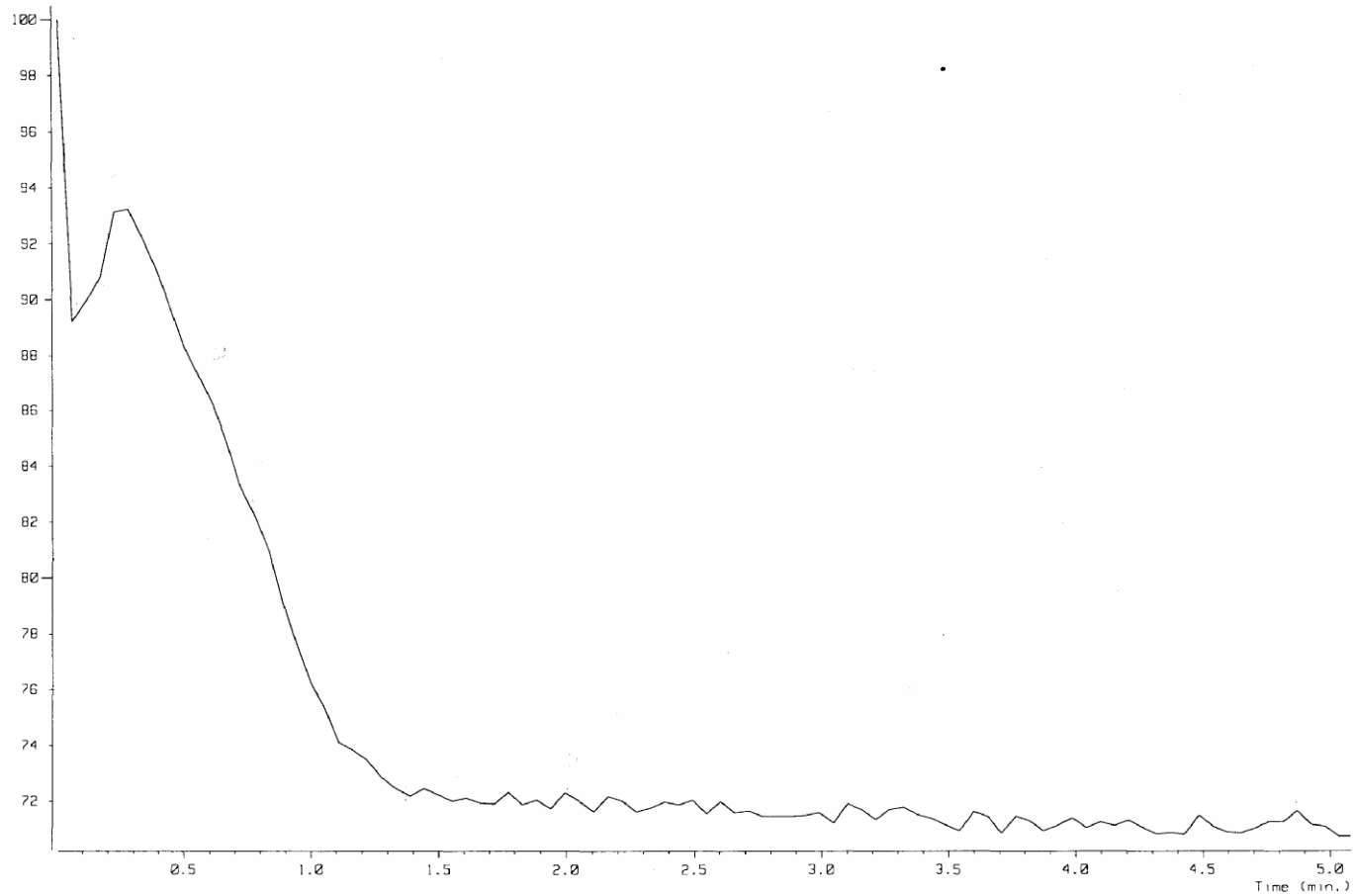
[TIC]
Data : SRJ024 Date : 11-Jun-2004 17:18
Sample: FSA
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Ion Species : Normal Ion [MF-Linear]
TIC Range : m/z 10 to 500 Output RT Range : 0.00 to 5.15 min



[Mass Spectrum]
RT : 2.66 min Scan# : (1,98)
Ion Mode : CI+ Int. : 100.00



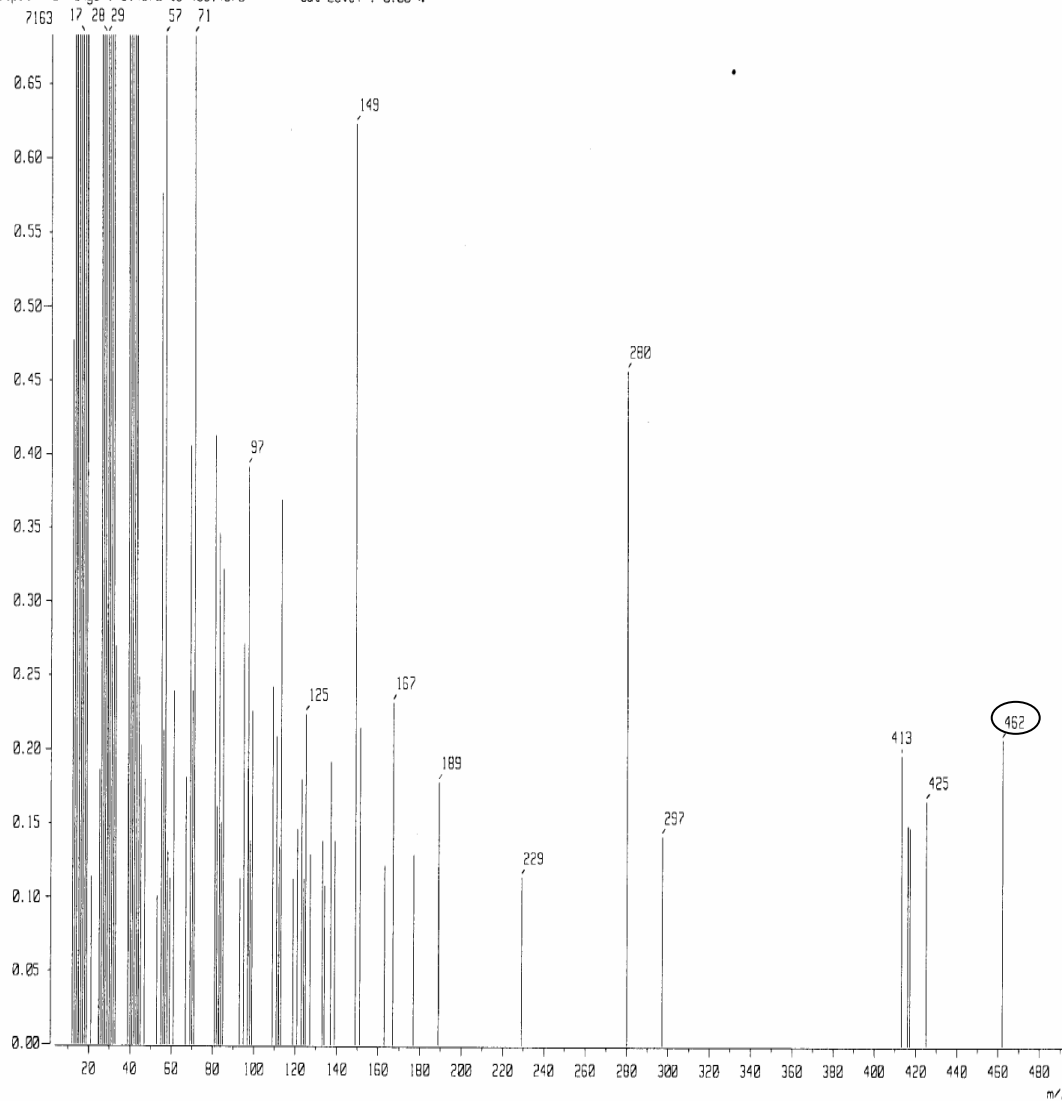
[TIC]
Data : SR1228 Date : 11-Jun-2004 18:38
Sample: FSH
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Ion Species : Normal Ion [MF-Linear]
TIC Range : m/z 10 to 500 Output RT Range : 0.00 to 5.00 min
10923241



ANEXO 2

Espectro 1

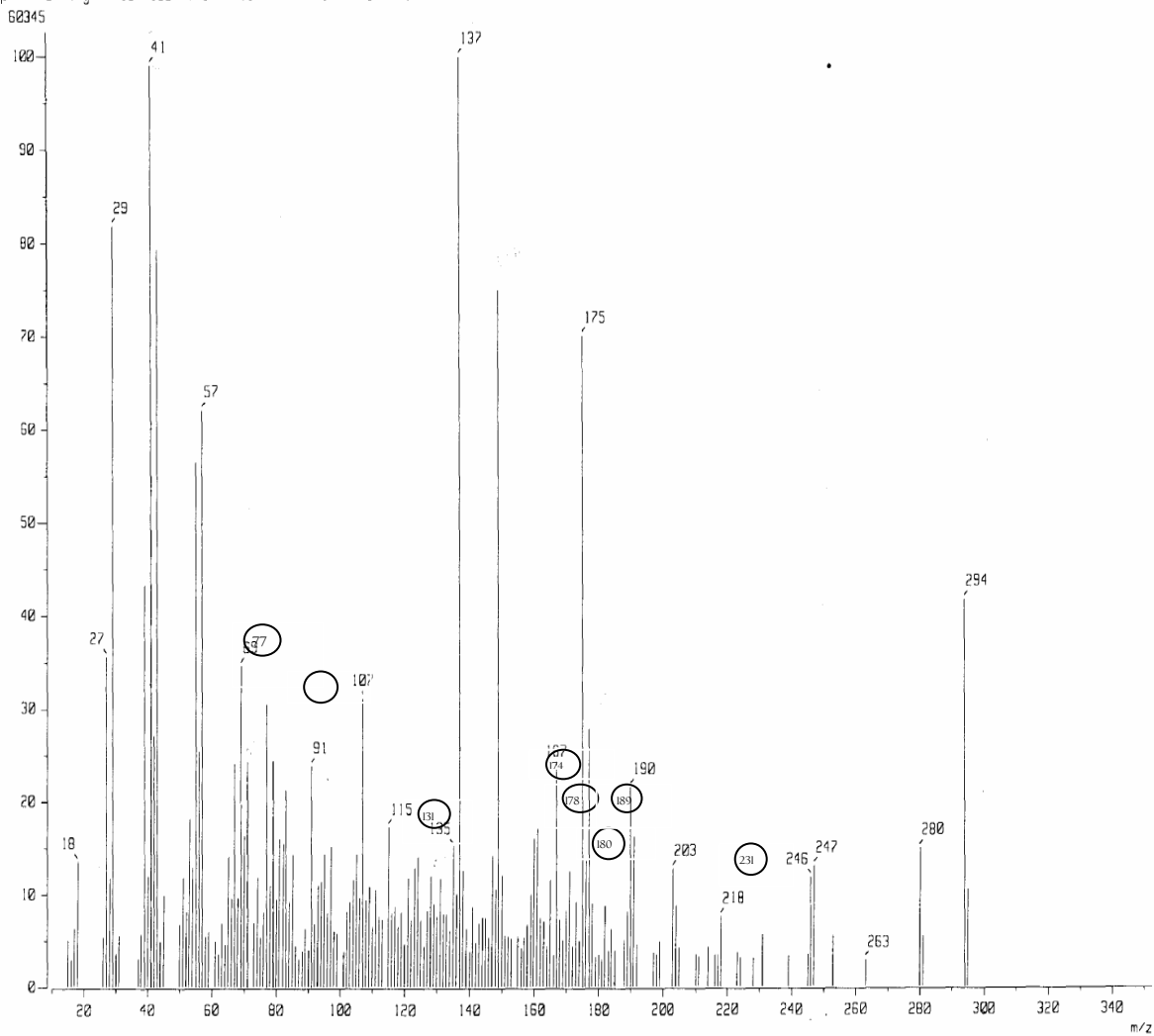
[Mass Spectrum]
Data : SRJ028 Date : 11-Jun-2004 18:38
Sample: FSH
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 1.39 min Scan# : 26
BP : m/z 17.0000 Int. : 100.00
Output m/z range : 3.4570 to 493.4570 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en hexano

Espectro 2

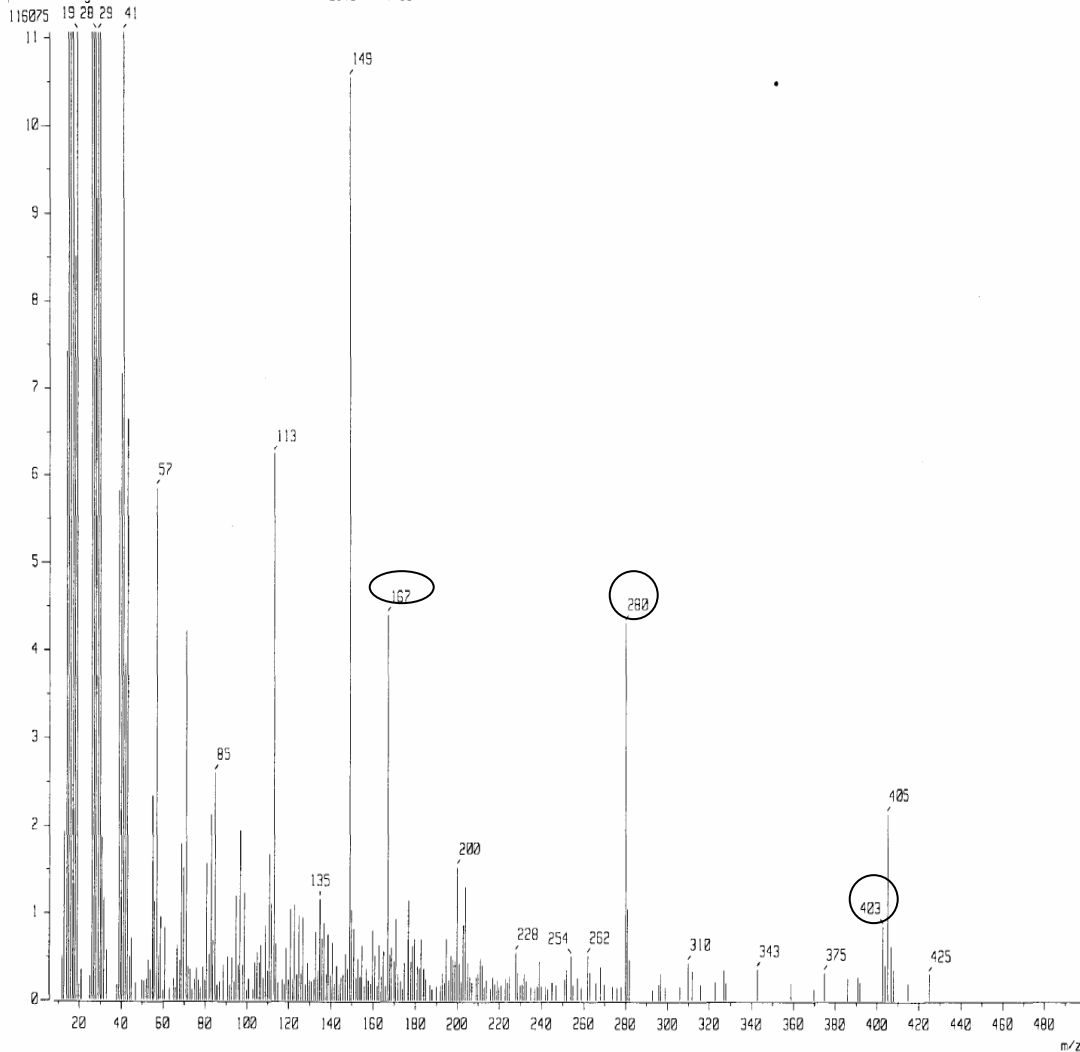
[Mass Spectrum]
Data : SRJ004 Date : 11-Jun-2004 13:41
Sample: FSH-B
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.17 min Scan# : 4
BP : m/z 137.0000 Int. : 5.61
Output m/z range : 10.0000 to 352.4184 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de IE de la fracción de la mezcla soluble en hexano

Espectro 3

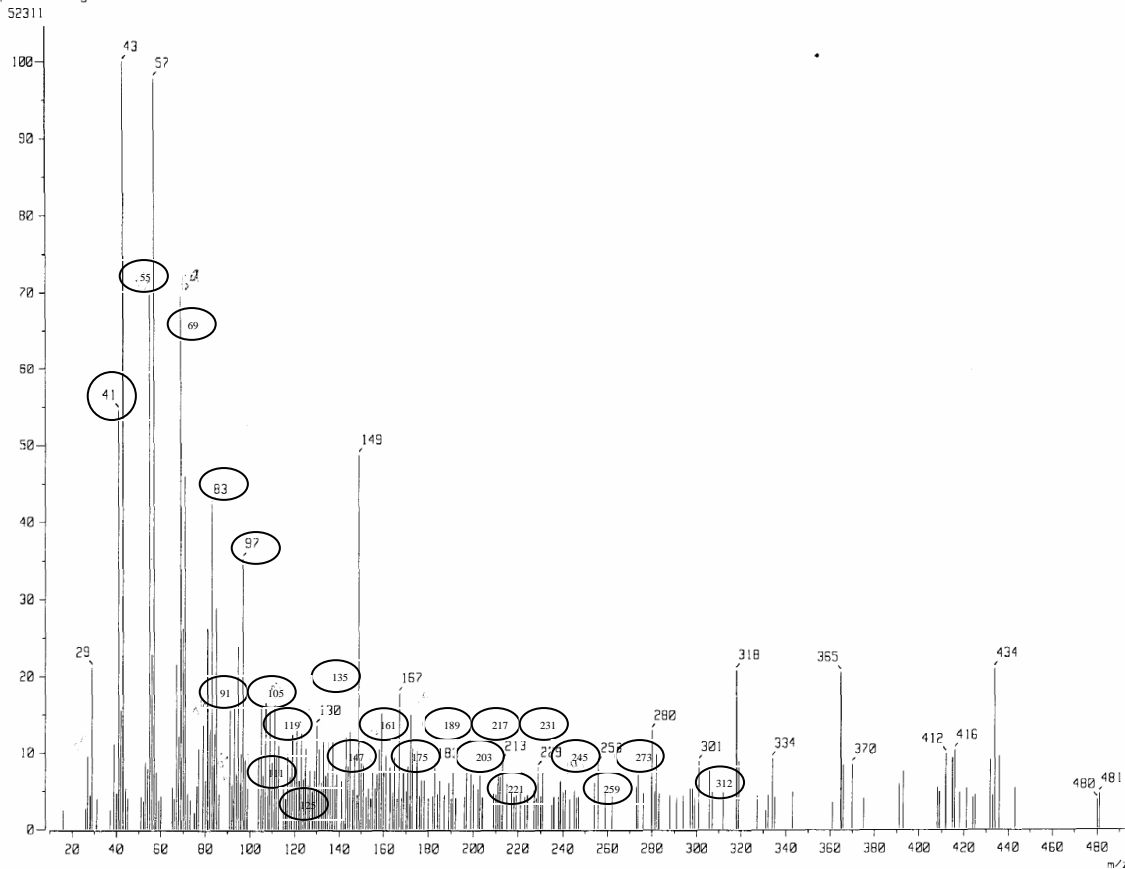
[Mass Spectrum]
Data : SRJ028 3 Date : 11-Jun-2004 18:38
Sample: FSH
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.22 min Scan# : 5
BP : m/z 17.0000 Int. : 100.00
Output m/z range : 7.8190 to 497.8190 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en hexano

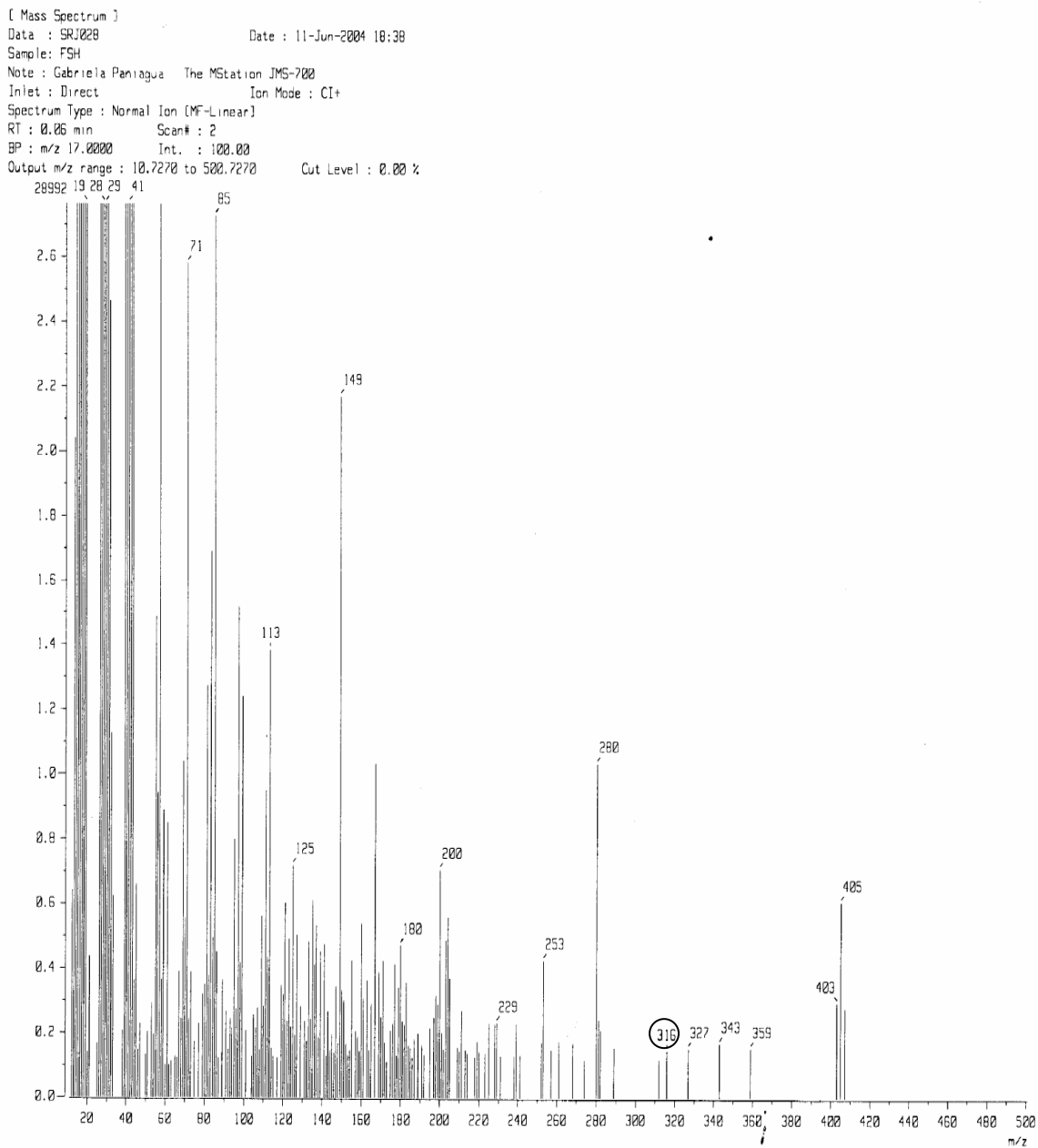
Espectro 4

[Mass Spectrum]
Data : SRJ004 Date : 11-Jun-2004 13:41
Sample: FSH-B
Note : Gabriela Paniagua The MSStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 0.78 min Scan# : 15
BP : m/z 43.0000 Int. : 4.77
Output m/z range : 10.0000 to 494.1840 Cut Level : 0.00 %



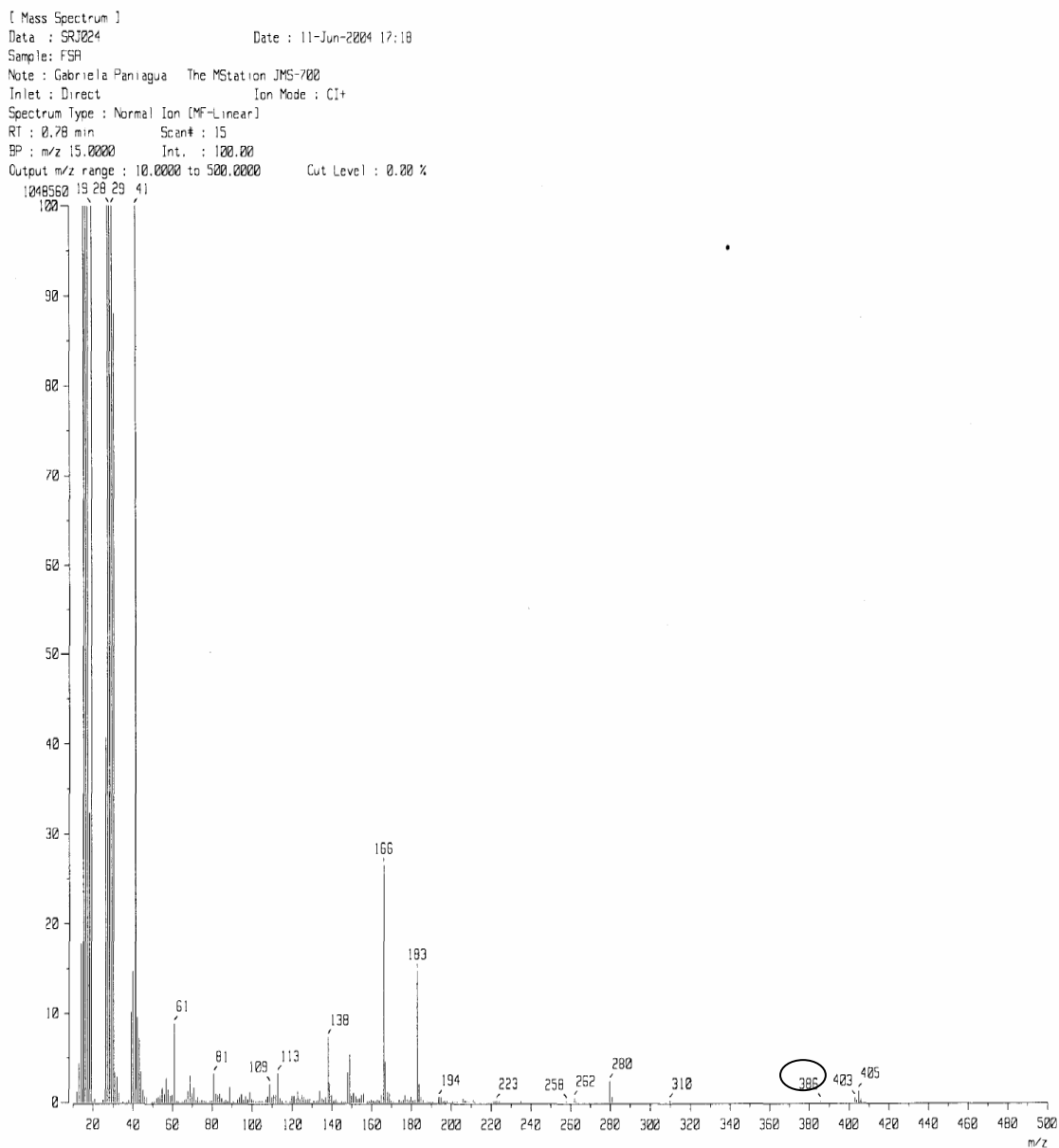
Obtenido por el método de EI de la fracción de la mezcla soluble en hexano

Espectro 5



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en hexano

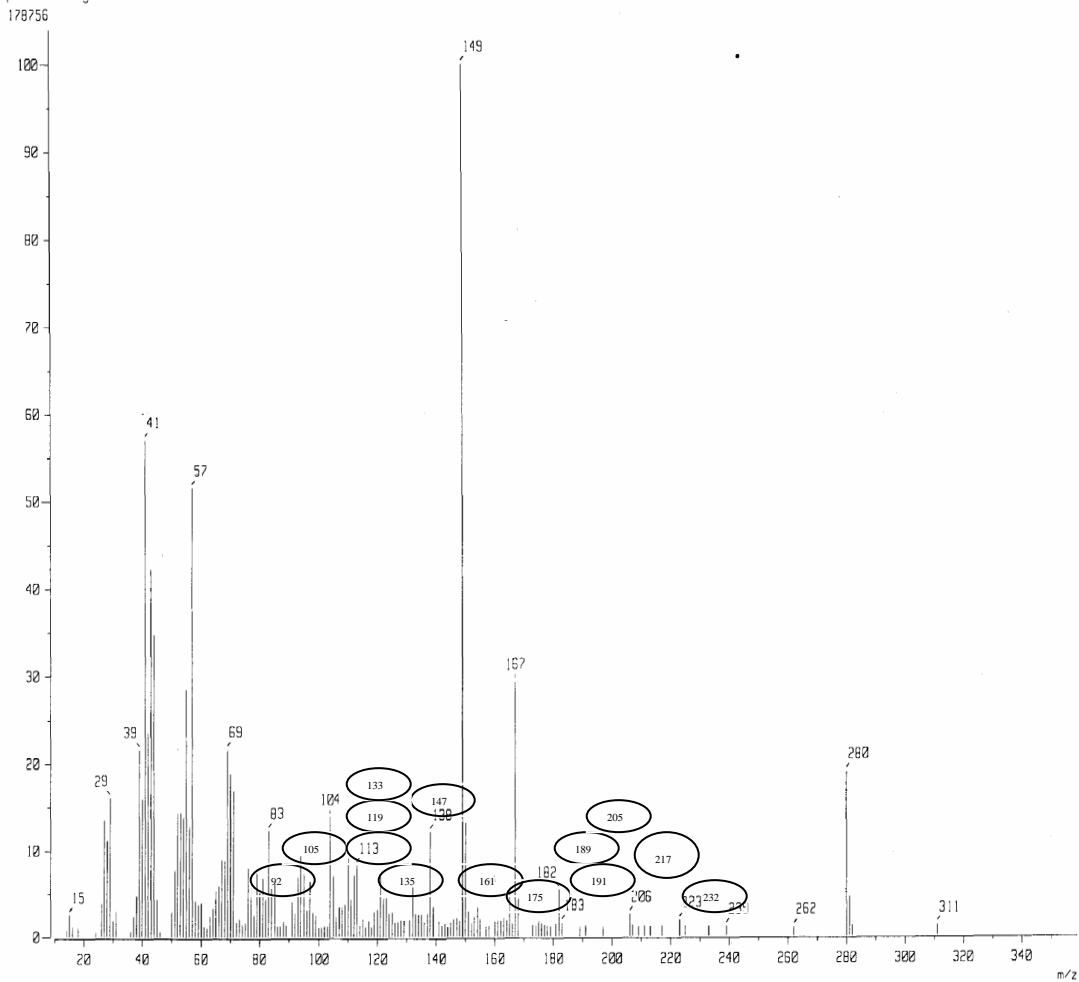
Espectro 6



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en acetato de etilo

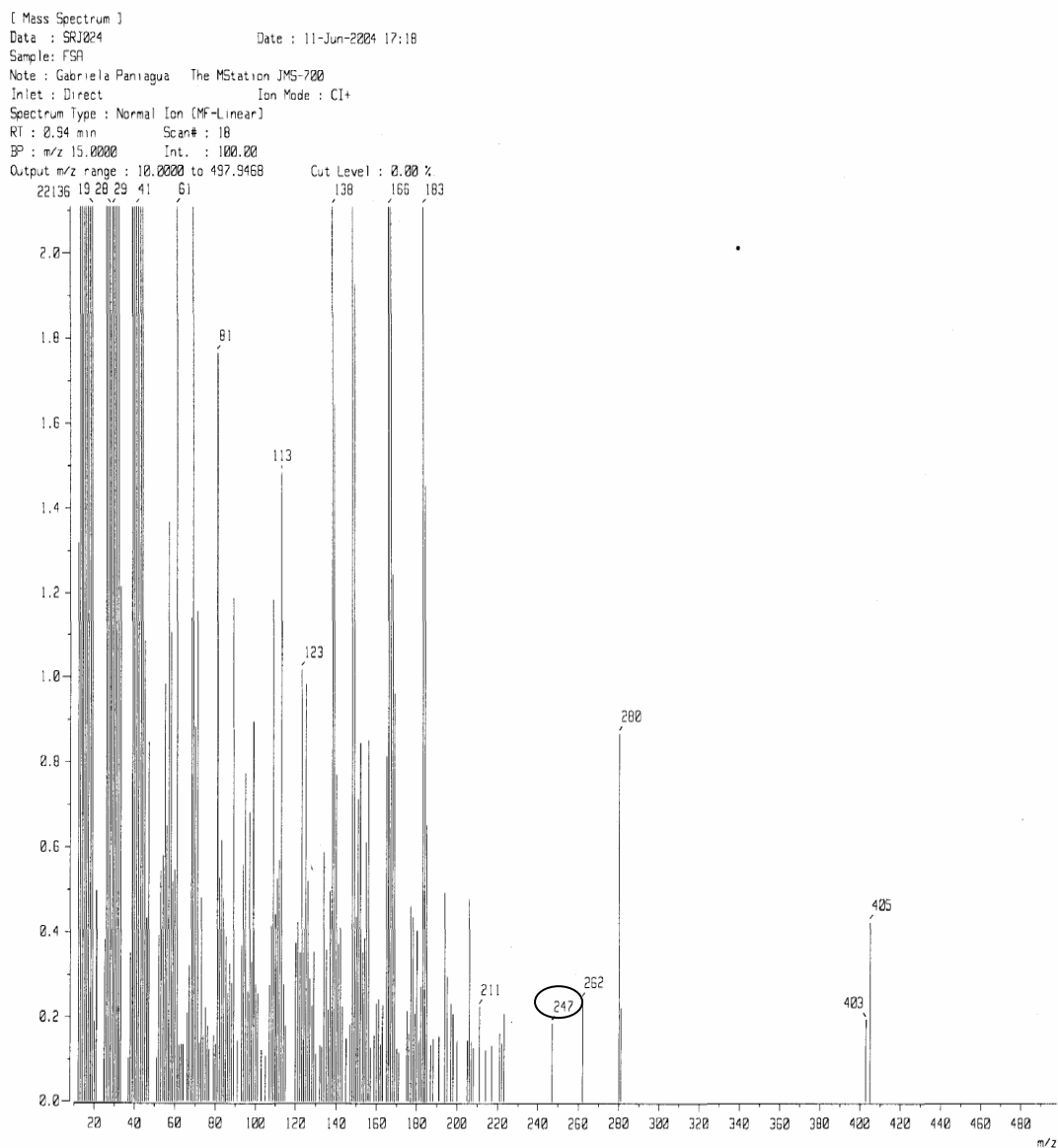
Espectro 7

[Mass Spectrum] 2
Data : SR1009 Date : 11-Jun-2004 14:23
Sample: FSR
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 0.61 min Scan# : 12
BP : m/z 149.0000 Int. : 16.38
Output m/z range : 10.0000 to 358.9614 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en hexano

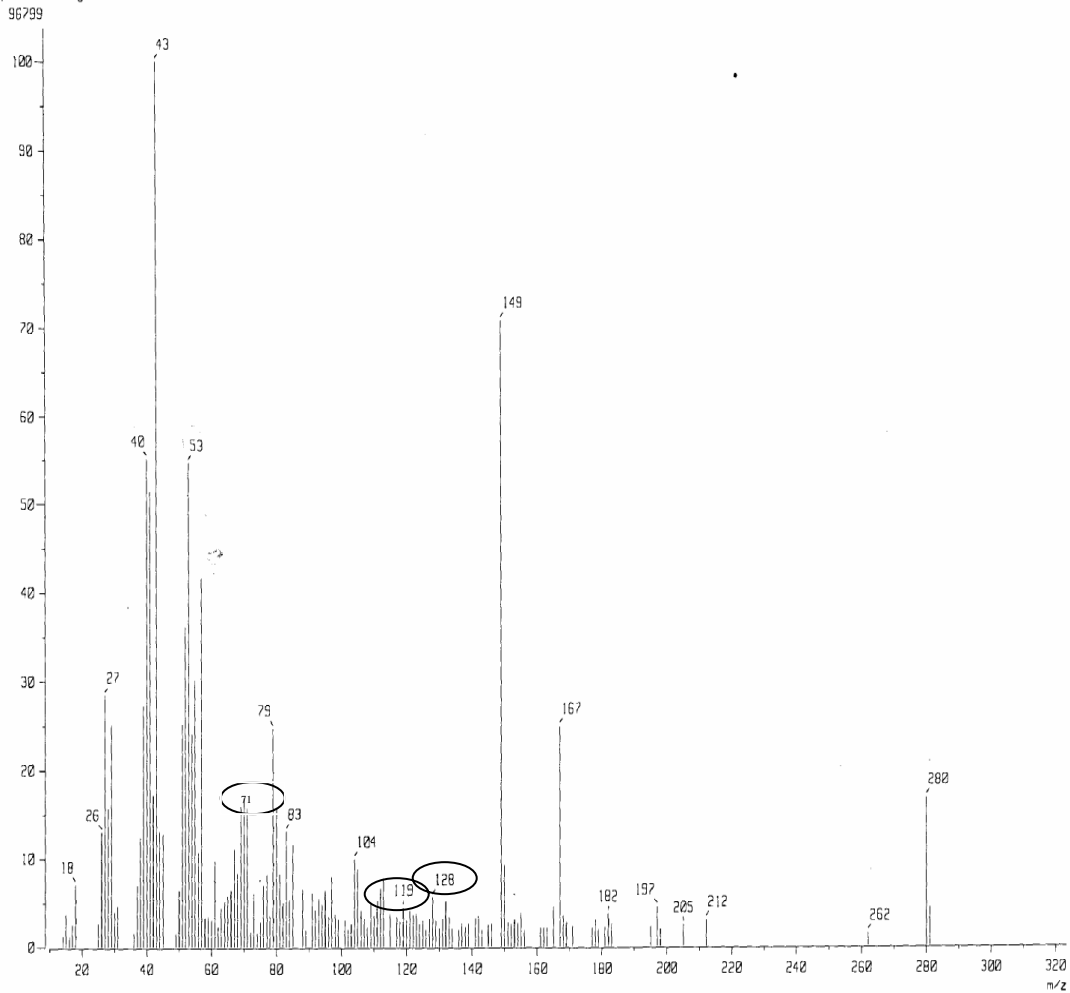
Espectro 8



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en acetato de etilo

Espectro 9

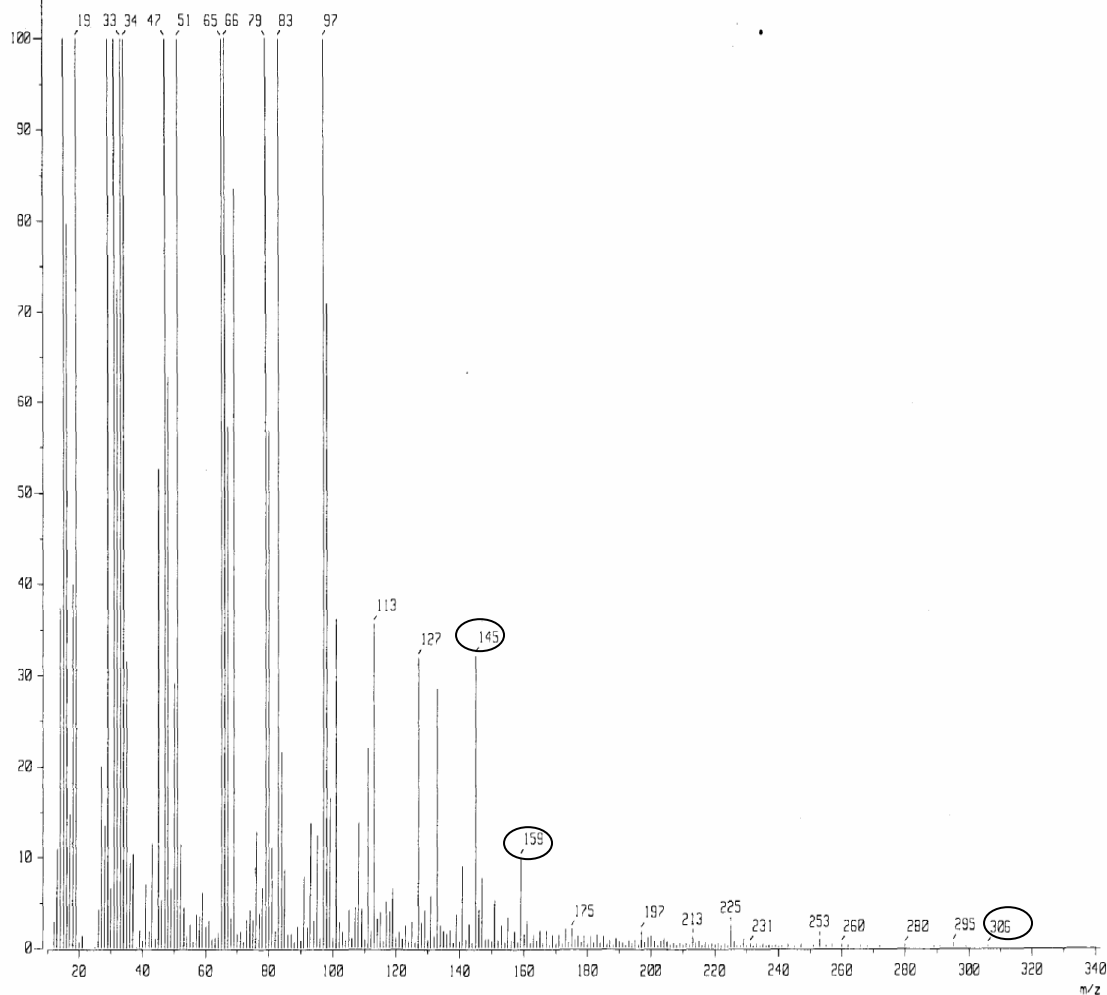
[Mass Spectrum]
Data : SRJ009 Date : 11-Jun-2004 14:23
Sample: FSR
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 0.34 min Scan# : 7
BP : m/z 43.0000 Int. : 8.90
Output m/z range : 10.0000 to 323.3383 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de EI de la fracción de la mezcla soluble en acetato de etilo

Espectro 10

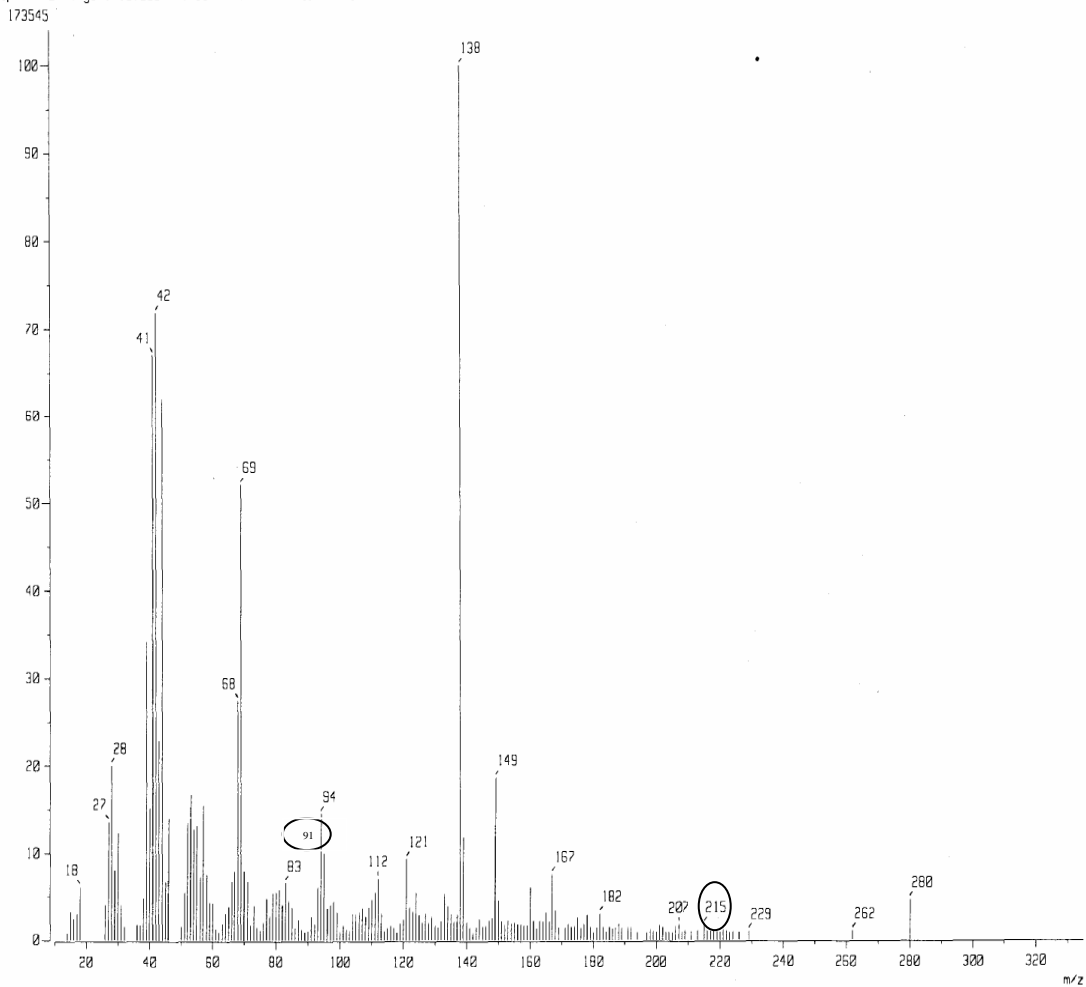
[Mass Spectrum]
Data : SRJ022 Date : 11-Jun-2004 16:55
Sample: FSM
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 0.22 min Scan# : 5
BP : m/z 15.0000 Int. : 100.00
Output m/z range : 10.0000 to 341.5134 Cut Level : 0.00 %
1054018



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en metanol

Espectro 11

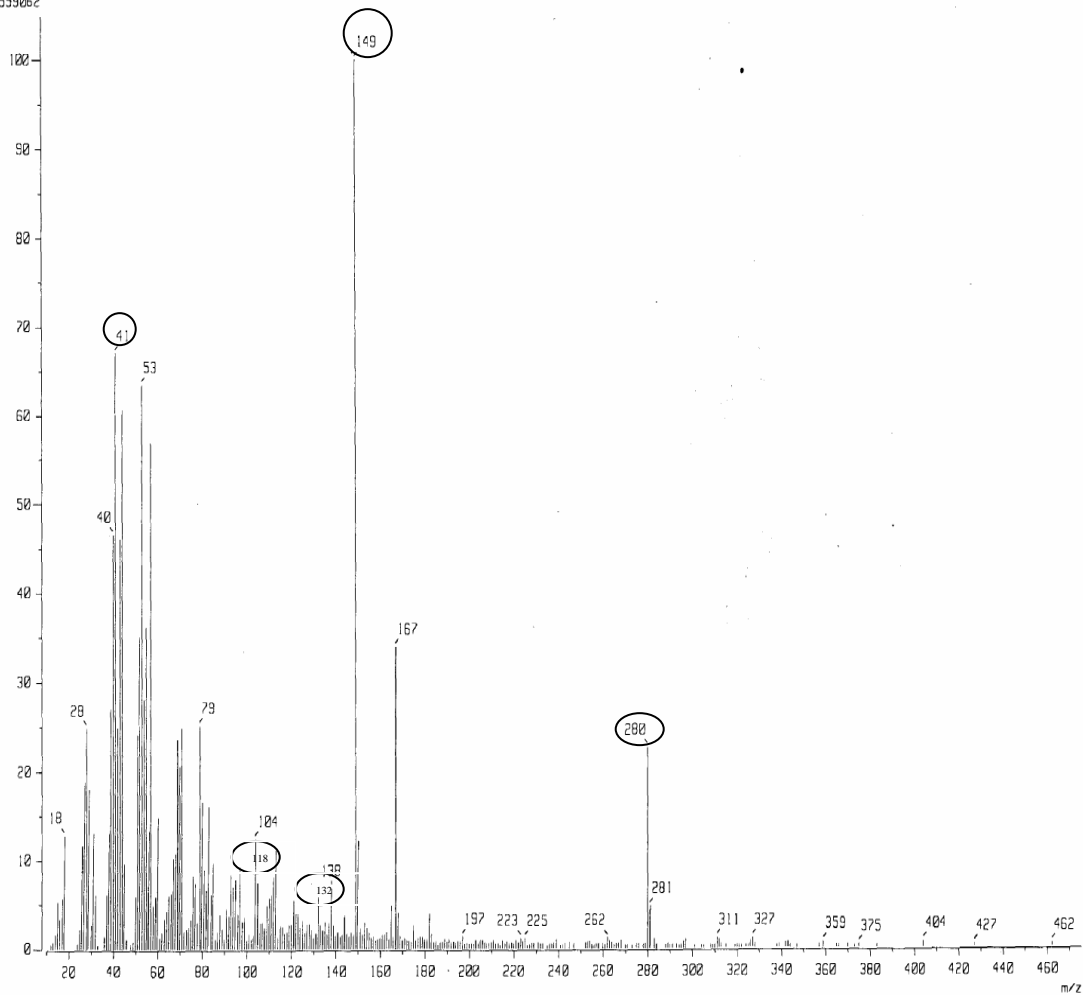
[Mass Spectrum]
Data : SRJ021 Date : 11-Jun-2004 16:15
Sample: FSM
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 3.04 min Scan# : 56
BP : m/z 138.0000 Int. : 15.91
Output m/z range : 10.0000 to 334.9703 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de EI de la fracción de la mezcla soluble en metanol

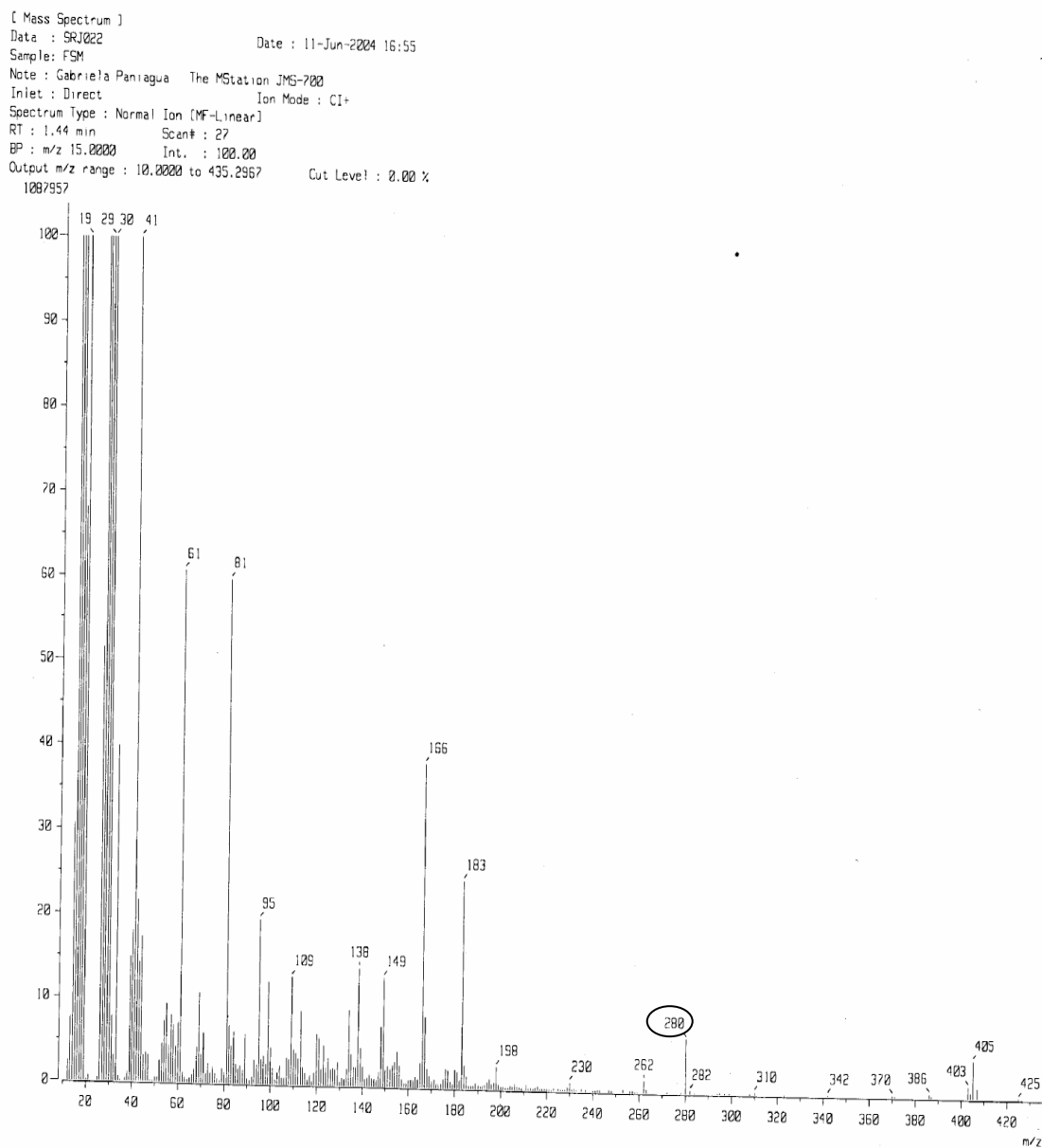
Espectro 12

[Mass Spectrum]
Data : SRJ021 Date : 11-Jun-2004 16:15
Sample: FSM
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.03 min Scan# : 16
BP : m/z 149.0000 Int. : 50.02
Output m/z range : 10.0000 to 475.2019 Cut Level : 0.00 %
559062



Obtenido por el método de EI de la fracción de la mezcla soluble en metanol

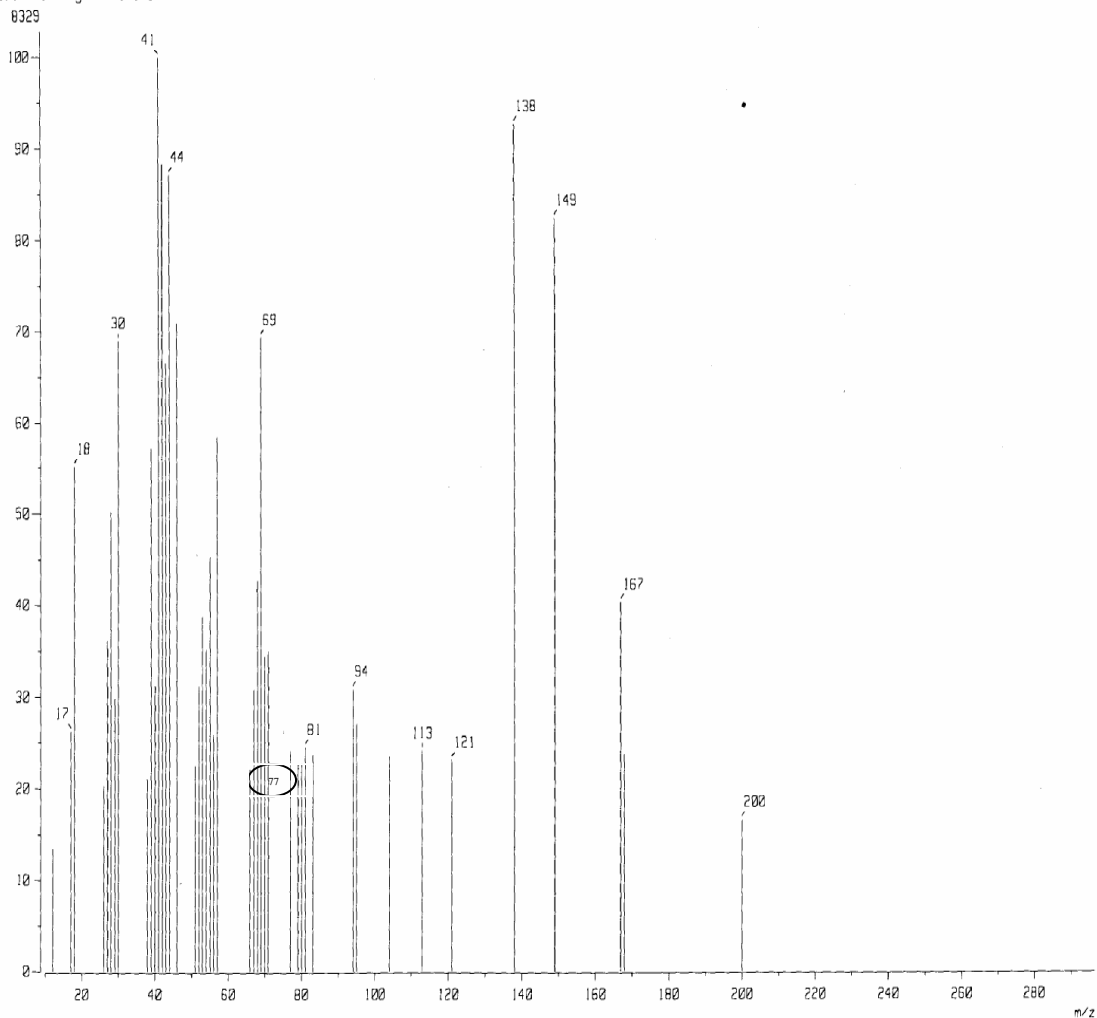
Espectro 13



Obtenido por el método de EI de la fracción de la mezcla soluble en metanol

Espectro 14

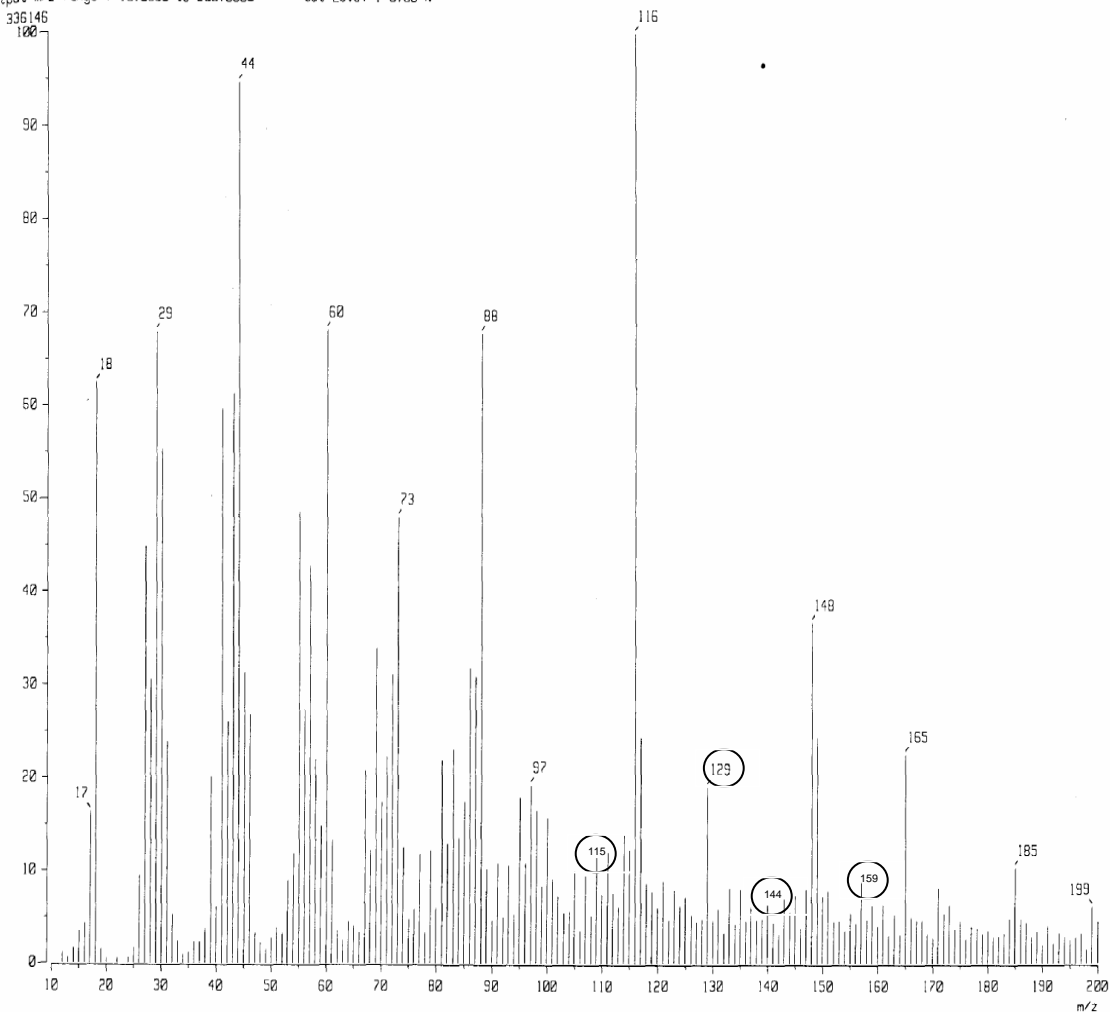
[Mass Spectrum]
Data : SRJ021 Date : 11-Jun-2004 16:15
Sample: FSM
Note : Gabriela Paniagua The MStation JMS-700
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 7.02 min Scan# : 128
BP : m/z 41.0000 Int. : 0.77
Output m/z range : 10.0000 to 296.4392 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de EI de la fracción de la mezcla soluble en metanol

Espectro 15

Sample Spectrum
Data : vial-vacio3001 Date : 25-May-2004 03:03
Sample: vial-vacio3
Note :
Inlet: Direct Ion Mode: EI+
Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
RT : 2.05 min Scan# : (0,122)
BP : m/z 116.0000 Int. : 32.06
Output m/z range : 10.0000 to 200.0000 Cut Level : 0.00 %



Obtenido por el método de IQ de la fracción de la mezcla soluble en metanol