

J. E. N. 424

Sp ISSN 0081-3397

GAMMA-RADIOLISIS DEL DIMETILSULFOXIDO
II. RENDIMIENTOS RADIOLITICOS Y POSIBLES MECANISMOS

por

M. C. Gutiérrez

R. Barrera

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1978

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

B14
RADIOLYSIS
GAMMA RADIATION
DMSO
METHYL RADICALS
SULFIDES
METHANE
SULFONATES
PROPANE
COMPARATIVE EVALUATIONS
ETHANE
CARBON MONOXIDE
NUCLEAR REACTION YIELD

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consulte el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurus) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Junio de 1978.

INDICE

| | <u>Págs</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1.- INTRODUCCION | 1 |
| 2.- PARTE EXPERIMENTAL | 3 |
| 2.1.-Análisis, por espectrometría de masas, de hidrógeno, metano, propano, monóxido y dióxido de carbono, y sulfuro de dimetilo. | 3 |
| 2.2.-Análisis de metanosulfonato de trimetilsulfonio. | 5 |
| 2.3.-Análisis, por cromatografía de gases, de disulfuro de dimetilo, metanotiosulfonato de metilo, sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona. | 5 |
| 2.3.1.- Análisis de disulfuro de dimetilo y metanotiosulfonato de metilo. | 5 |
| 2.3.2.- Análisis de sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona | 6 |
| 2.4.- Análisis del DMSO inalterado | 8 |
| 3.- RESULTADOS | 10 |
| 4.- HIPOTESIS SOBRE POSIBLES MECANISMOS DE LA RADIOLISIS | 16 |
| 5.- BIBLIOGRAFIA | 21 |

GAMMA-RADIOLISIS DEL DIMETILSULFOXIDO

II. RENDIMIENTOS RADIOLITICOS Y POSIBLES MECANISMOS

Por

M.C. Gutiérrez y R. Barrera
Unidad de Isótopos

1.- INTRODUCCION

En la Parte I de este trabajo [1] se describió el estudio del efecto cualitativo de la radiación gamma de ^{60}Co sobre el dimetilsulfóxido (DMSO) puro, en ausencia de aire, a temperatura ambiente, intensidades de dosis del orden de 4 Mrads/h y dosis totales comprendidas entre 90 y 850 - Mrads. La identificación de los productos radiolíticos se efectuó empleando métodos analíticos de cromatografía en fase gaseosa, espectrometría de masas y espectrofotometría I.R. Los resultados indicaron que no existen diferencias cualitativas en el margen de dosis ensayado, y que los principales productos radiolíticos formados son los siguientes: hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano, formaldehído, etano, propano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, dimetilsufona, metanotiosulfonato de metilo, metanosulfonato de trimetilsulfonio, y trazas de propeno, sulfuro de carbonilo, sulfuro de dietilo y sulfuro de metilo y etilo.

En esta Parte II del trabajo se han determinado los rendimientos de los productos radiolíticos (salvo de los compuestos detectados como trazas, antes citados, y del formaldehído, en que los métodos analíticos cuantitativos aplicados no permitieron resultados coherentes, debido probablemente a fenómenos de polimerización de dicho compuesto) en función de la dosis, en el margen de 90-850 Mrads ensayado, para lo cual se han puesto a punto métodos analíticos cuantitativos por espectrometría de masas, cromatografía en fase gaseosa y potenciometría (análisis del DMSO inalterado). Los resultados han indicado que tanto el descenso en concentración de DMSO, como los incrementos en concentración de sulfuro de dimetilo, metano, disulfuro de dimetilo, metanosulfonato de trimetilsulfonio, metanotiosulfonato de metilo, dimetilsulfona, hidrógeno y propano, son funciones lineales de las dosis de irradiación, y de las correspondientes curvas de formación se han determinado los valores G (moléculas/100 eV) siguientes: $G(-\text{DMSO}) = 6,7 \pm 0,2$; $G(\text{sulfuro de dimetilo}) = 3,4 \pm 0,3$; $G(\text{metano}) = 0,75 \pm 0,04$; $G(\text{disulfuro de dimetilo}) = 0,33 \pm 0,03$; $G(\text{metanosulfonato de trimetilsulfonio}) = 0,26 \pm 0,01$; $G(\text{metanotiosulfonato de metilo}) = 0,25 \pm 0,02$; $G(\text{dimetilsulfona}) = 0,21 \pm 0,02$; $G(\text{H}_2) = 0,18 \pm 0,02$; $G(\text{propano}) = 0,0092 \pm 0,0007$. En cambio, las curvas de formación de CO , CO_2 y etano no resultan lineales en función de la dosis, siendo los valores G iniciales: $G_i(\text{etano}) = 0,46$; $G_i(\text{CO}) = 0,052$; $G_i(\text{CO}_2) = 0,030$.

Los datos bibliográficos, tanto cualitativos como cuantitativos en torno a la gamma-radiólisis del DMSO son más incompletos que los obtenidos por nosotros, pero tales datos responden a dosis inferiores, en general, a 7 Mrads, en tanto que nosotros hemos extendido el margen de dosis hasta 850 Mrads, dada la gran estabilidad radiolítica del DMSO. En 1969, Kouřkes-Pujo y colab. [2] identificaron hidrógeno, metano, sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona en la gamma-radiólisis (^{60}Co) del DMSO puro, y hallaron los valores $G(\text{H}_2) = 0,19 \pm 0,006$ y $G(\text{CH}_4) = 3,4 \pm 0,3$, independientemente de la intensidad de dosis y de la dosis total. Por irradiación con ^{60}C de DMSO en atmósfera de argón, en 1971 Cooper y Colab. [3] identificaron como productos radiolíticos hidrógeno, metano y etano, y obtuvieron los valores $G(\text{H}_2) = 0,20 \pm 0,01$ y $G(\text{etano}) = 0,49 \pm 0,03$, independientes de la dosis hasta al menos 1,3 Mrads, y $G(\text{metano}) = 3,3 \pm 0,1$ como valor constante hasta 0,18 Mrads, que luego decae hasta

$2,1 \pm 0,1$ para dosis más altas en el margen aplicado; en experiencias posteriores [4], Cooper identificó además sulfuro de dimetilo, para el que obtiene un valor $G(\text{sulfuro de metilo}) = 1,2 \pm 0,2$. También en 1.971, Machado y colab. [5] identificaron metano, etano, propano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo y trazas de metanotiol en DMSO irradiado con ^{137}Cs , pero no dan valores de rendimiento. A la vista de estos resultados cuantitativos bibliográficos se observa que, si bien los valores $G(\text{H}_2)$ y $G(\text{etano})$ coinciden bastante con los nuestros, no sucede así con los valores $G(\text{metano})$ y $G(\text{sulfuro de dimetilo})$; ello podría imputarse a las diferencias de márgenes de dosis aplicados.

Por último, basándonos en datos bibliográficos sobre las especies primarias identificadas, mediante ensayos con radiación pulsada, en la radiolisis del DMSO, a saber, el electrón solvatado [6,7,8,9], el ion positivo derivado del DMSO [6], los radicales CH_3^\bullet [10], $\text{CH}_3\text{-SO}^\bullet$ [8,10] y $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2^\bullet$ [8], y el radical-ion $(\text{CH}_3)_2\text{S}^\bullet\text{O}^+$ [8], y en nuestros resultados sobre compuestos radiolíticos estables, proponemos una serie de hipótesis sobre los posibles mecanismos de formación de dichos compuestos.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Las técnicas de purificación previa del DMSO, de irradiación y dosimetría de las muestras, de fraccionamiento de las muestras irradiadas y del análisis cualitativo de las diversas fracciones, fueron descritas en la Parte I [1]. Por consiguiente, en esta parte nos limitaremos a describir los métodos empleados en el análisis cuantitativo de los compuestos previamente identificados.

2.1.- Análisis, por espectrometría de masas, de hidrógeno, metano, propano, monóxido y dióxido de carbono, y sulfuro de dimetilo.

Dado que la composición cualitativa de las tres fracciones de compuestos volátiles extraídos de las muestras irradiadas, a saber F1 (hidrógeno, metano, etano y monóxido de carbono), F2 (metano, etano propano, dióxido de carbono y sulfuro de dimetilo) y F3 (sulfuro de dimetilo), es independiente de la

dosis de irradiación [1], se seleccionaron para cada una de ellas los siguientes picos de cálculo:

F1: m/e 28, 27, 16, y 2, para la determinación de CO, C₂H₆, CH₄ y H₂.

F2: m/e 47, 44, 43, 28 y 16 para la determinación de (CH₃)₂S, C₃H₈, C₂H₆ y CH₄.

F3: m/e 47, para la determinación de (CH₃)₂S.

Los espectros patrones utilizados para estas masas específicas de cálculo [(m/e)% pico base; sensibilidad en div/μ referida a un valor de 11.490 div/μ de la sensibilidad del n-butano en su pico base], y que se obtuvieron en las mismas condiciones que los espectros de las mezclas a analizar [1], fueron los siguientes:

CO: (28) 100; (16) 0,91; sens. = 14.461

C₂H₆: (28) 100; (27) 31,64, (16) 0,09; (2) 0,55; sens. = 14.713.

CH₄: (16) 100; (2) 0,37; sens. = 12.264.

H₂ : (2) 100; sens. = 9.799.

(CH₃)₂S: (47) 100; (44) 6,84; (43) 1,14 (28) 1,63 ; (16) 0,36; sens. = 6.330.

C₃H₈: (44)29,0; (43)22,8; (28)59,1; (16)0,15, sens. = 9.137

CO₂: (44)100; (28)7,94; sens, = 13.013

Los resultados obtenidos aquí para el sulfuro de dimetilo son sólo parciales, pues también se determinará este compuesto en la fase líquida, por cromatografía de gases.

2.2.- Análisis de metanosulfonato de trimetilsulfonio.

De las cápsulas irradiadas, y tras haberse extraído las tres fracciones volátiles analizadas anteriormente, se separó por decantación rápida la mayor parte de la fase líquida que cubría a la fase sólida precipitada; esta fase líquida se conservó en un matraz hermeticamente cerrado, a -30°C , hasta su análisis. El sólido, impregnado de fase líquida, se lavó repetidas veces con acetona y se desecó en pistola de vacío. La pesada de este sólido constituyó el análisis de metanosulfonato de trimetilsulfonio, pues su punto de fusión, $190-192^{\circ}\text{C}$ en todas las muestras analizadas, era casi idéntico al del producto puro, 193°C , y, por otra parte, no se recuperó residuo sólido de la acetona de lavado, ni se detectó metanosulfonato de trimetilsulfonio en la fase líquida decantada.

2.3.- Análisis, por cromatografía de gases, de disulfuro de dimetilo, metanotiosulfonato de metilo, sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona.

El análisis de estos productos se efectuó en la porción de líquido separado de la fase sólida por decantación, en cada muestra irradiada, ya que se consideró que dicha porción de líquido era una alícuota representativa de la fase líquida total. A efectos de cálculo de la concentración de cada compuesto en una muestra irradiada, el peso de la fase líquida total se dedujo por diferencia entre el peso de la muestra irradiada y el peso global de las fracciones volátiles y sólida, ya determinadas en dicha muestra. En el análisis por cromatografía de gases se aplicó el método de patrón interno, y se pusieron a punto dos técnicas, una para el análisis de disulfuro de dimetilo y metanotiosulfonato de metilo, y la otra para el análisis de sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona. Si bien el DMSO no radiolizado, principal constituyente de la fase líquida, se podía analizar también por cromatografía de gases, se prefirió aplicar un método potenciométrico, que se describirá más adelante, para su determinación, pues los resultados eran más reproducibles que los cromatográficos.

2.3.1.- Análisis de disulfuro de dimetilo y metanotiosulfonato de metilo.

El Análisis de estos productos se llevó a cabo con un cromatógra-

fo F & M, Modelo 500, con catarómetro y registro gráfico Honeywell, en las siguientes condiciones experimentales: Columna de acero inoxidable de 2 m de longitud y 6,3 mm de diámetro interior; fase estacionaria: 20% de Silicona SE-30; soporte: Chromosorb W n.a.W., de 80-100 mallas. Temperatura de la cámara de inyección: 210°C; temperatura del detector: 22°C; temperatura programada de la columna: 100-180°C, a 11°C/min. Gas portador: helio, a 30-60 ml/min. Velocidad de la gráfica: 50,8 cm/h. Atenuación: x 8 en los picos volátiles (hasta la salida del DMSO) y x 1 en el resto del cromatograma.

Los patrones cromatográficos utilizados, cuya pureza se controló por cromatografía de gases, fueron los siguientes: disulfuro de dimetilo y sulfuro de dietilo "Koch-Light pure", que se rectificaron hasta una pureza del 99,5%; metanotiosulfonato de metilo, sintetizado por nosotros según [11], y rectificado hasta una pureza del 97%; y 2-metilnaftaleno, patrón cromatográfico de la Eatsman Kodak.

El sulfuro de dietilo se utilizó como patrón interno para el análisis del disulfuro de dimetilo, y el 2-metilnaftaleno como patrón interno para el análisis del metanotiosulfonato de metilo; los respectivos factores de respuesta, en las condiciones experimentales descritas, fueron 0,94 y 0,77.

En la Fig. 1 se presenta, a título de ejemplo, el cromatograma de la fracción líquida, con los dos patrones internos, de una muestra irradiada con 467 Mrads.

2.3.2- Análisis de sulfuro de dimetilo y dimetilsulfona

Se utilizó el mismo cromatógrafo, en las siguientes condiciones experimentales: Columna de acero inoxidable, de 2 m de longitud y 6,3 mm de diámetro interno; fase estacionaria: 7,2% de éter polifenílico de 6 anillos y 0,8% de Carbowax-20m; soporte: Chromosorb G.H.P., de 80-100 mallas. Temperatura de la cámara de inyección: 200°C; temperatura del detector: 210°C; temperatura programada de la columna: 70-170°C, a 7,9°C/min. Gas portador: helio, a 30-60 ml/min. Velocidad de la gráfica: 50,8 cm/h.; atenuación: x 1.

Además del sulfuro de dietilo ya descrito, empleado también como patrón interno, se utilizaron los siguientes patrones: sulfuro de dimetilo - -

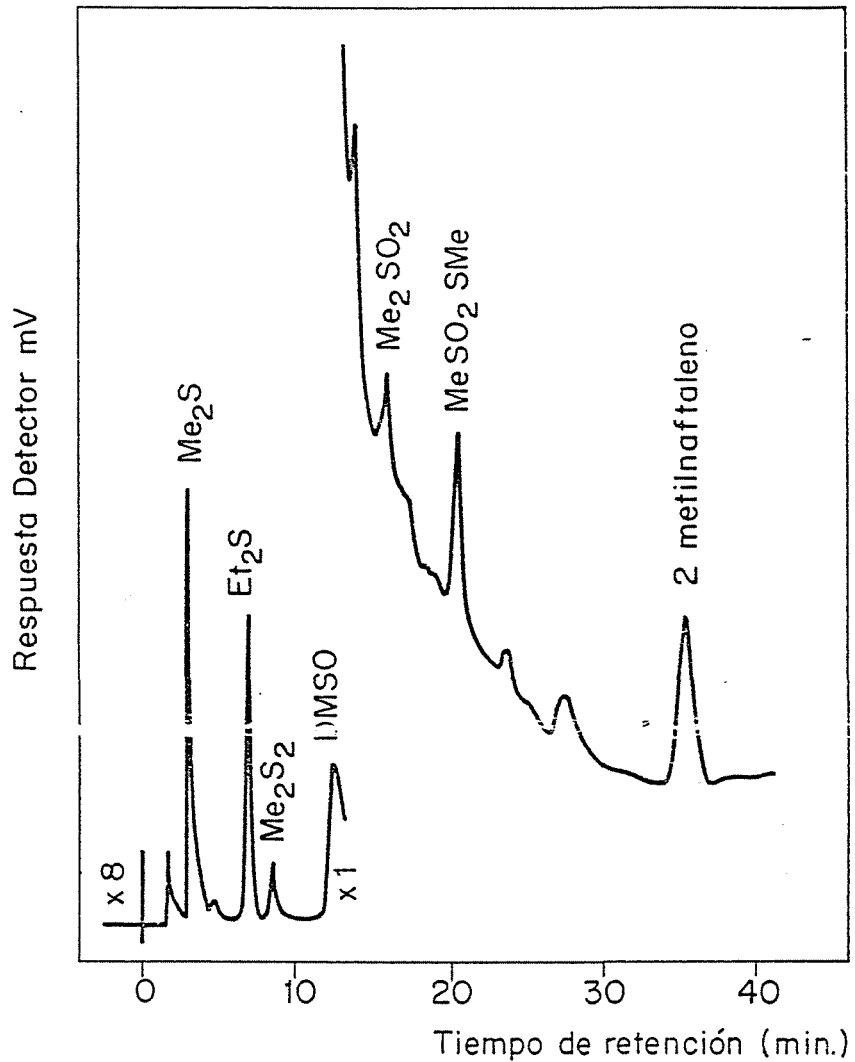


FIG.1.- CROMATOGRAMA DE LA FRACCION LIQUIDA, CON SULFURO DE DIETILO Y 2-METILNAFTALENO COMO PATRONES INTERNOS, DE UNA MUESTRA IRRADIADA CON 467 Mrads. (CONDICIONES EXPERIMENTALES DESCRITAS EN 2.3.1).

"Koch-Light pure", rectificado hasta pureza cromatográfica del 99,5%; y dimetilsulfona sintetizada según [12] y purificada por recristalización (PF = 109°C).

Los factores de respuesta del sulfuro de dimetilo y de la dimetilsulfona con respecto al sulfuro de dietilo, utilizado como patrón interno, fueron 1,15 y 0,63 respectivamente.

En la Fig. 2 se presenta, a título de ejemplo, el cromatograma correspondiente a la fracción líquida (con sulfuro de dietilo como patrón interno) de una muestra irradiada con 529 Mrads, obtenido en las condiciones experimentales descritas (salvo la atenuación, x 2 en este caso).

2.4.- Análisis del DMSO inalterado

Para el análisis del DMSO en la fracción líquida se aplicó el método potenciométrico descrito por Wimer [13], basado en la oxidación a dimetilsulfona, en anhídrido acético, con ácido perclórico, en dioxano, como oxidante; en este método no interfieren el sulfuro de dimetilo y la dimetilsulfona presentes en las muestras, ya que se basa en el débil carácter básico que tiene el grupo sulfóxido.

La técnica experimental empleada fue la siguiente:

Aparato: Potenciómetro Beckman Zeromatic II, con electrodo de vidrio Beckman n°4990-83, y un electrodo de calomelanos cuyo puente salino fué reemplazado por una disolución saturada de perclorato de litio seco (BDH, r.a.) en ácido acético glacial (Merck, r.a.).

Disolución de valoración: Disolución 0,1N de ácido perclórico del 70% (Merck, r.a.) en dioxano (Merck, r.a.) purificado según [14]. Esta disolución se valoró con biftalato potásico (Merck, r.a.) desecado a 105°C durante 24 horas, disuelto en anhídrido acético (Merck, r.a.)

Método: Se pesó un alicuota de líquido radiolítico, de 600 a 800 mg, en un matraz aforado de 10 ml, y se enrasó con anhídrido acético. Se tomó 1 ml de dicha disolución y se vertió en un vaso conteniendo anhídrido acético, procedien

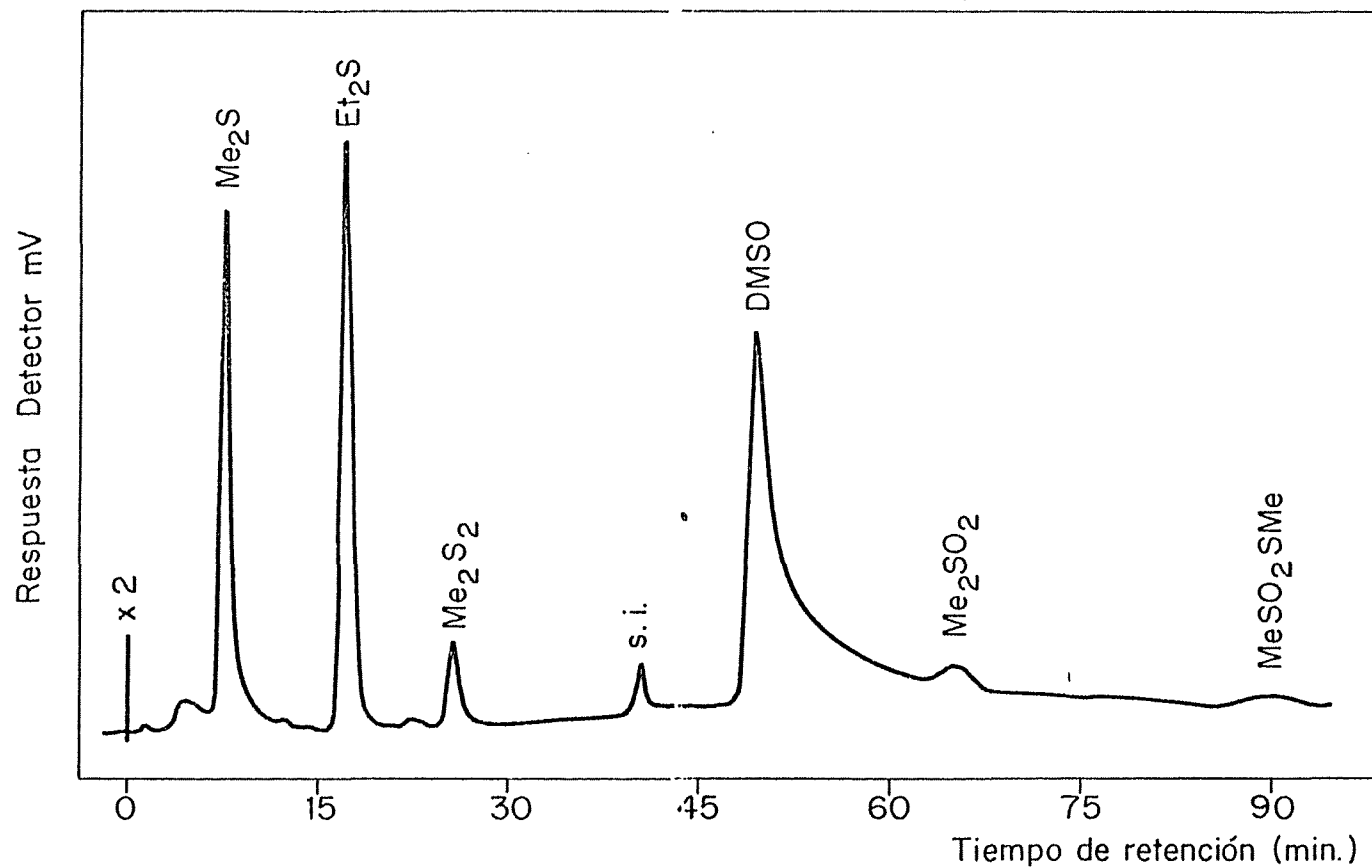


FIG.2.—CROMATOGRAMA DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA, CON SULFURO DE DIETILO COMO PATRÓN INTERNO, DE UNA MUESTRA IRRADIADA CON 529 Mrads. (CONDICIONES EXPERIMENTALES DESCRITAS EN 2.3.2).

dose inmediatamente a su valoración potenciométrica.

En la Fig. 3 se presenta un ejemplo de la curva de valoración, en la que se observa un punto de inflexión nítido. Se pudo apreciar que las disoluciones de DMSO en anhídrido acético sufren un lento proceso de deacidación que puede dar lugar a errores analíticos por defecto, pero que tal efecto no es significativo si la valoración se hace inmediatamente después de preparada la disolución de la muestra en anhídrido acético.

3.-RESULTADOS

En la Fig. 4 se ha representado los porcentajes de DMSO inalterado en función de la dosis de irradiación, y en las Figs. 5,6,7 y 8, las concentraciones, expresadas en milimoles/mol de DMSO irradiado, de sulfuro de dimetilo, metano, etano, dimetilsulfona, hidrógeno, disulfuro de dimetilo, metanotiosulfonato de metilo, metanosulfonato de trimetilsulfonio, monóxido y dióxido de carbono, y propano, en función de las dosis de irradiación. Cada punto de las curvas representa el valor promedio de los resultados analíticos obtenidos de dos muestras de DMSO irradiadas a una misma dosis.

La representación de los resultados en las figuras mencionadas pone de manifiesto que las curvas de radiolisis de DMSO y de formación de sulfuro de dimetilo, metano, disulfuro de dimetilo, metanosulfonato de trimetilsulfonio, metanotiosulfonato de metilo, dimetilsulfona, hidrógeno y propano obedecen a una ley de formación lineal con la dosis de irradiación, en el margen experimentado, y este orden cinético cero hace pensar que tales compuesto se forman a expensas de una especie radiolítica primaria cuya concentración se mantiene aproximadamente constante con la dosis. La formación de etano, sin embargo, parece que decae a partir de ciertas dosis. El monóxido y dióxido de carbono presentan curvas de formación de 1º orden, pues representando los logaritmos de sus concentraciones en función de la dosis se obtienen sendas rectas, tal como se observa en la Fig. 9

A partir de las curvas de formación lineal, mediante ajuste por mínimos cuadrados, se han deducido los valores G de los compuestos radiolíticos correspondientes. En el caso del etano y del monóxido y dióxido de carbono, no

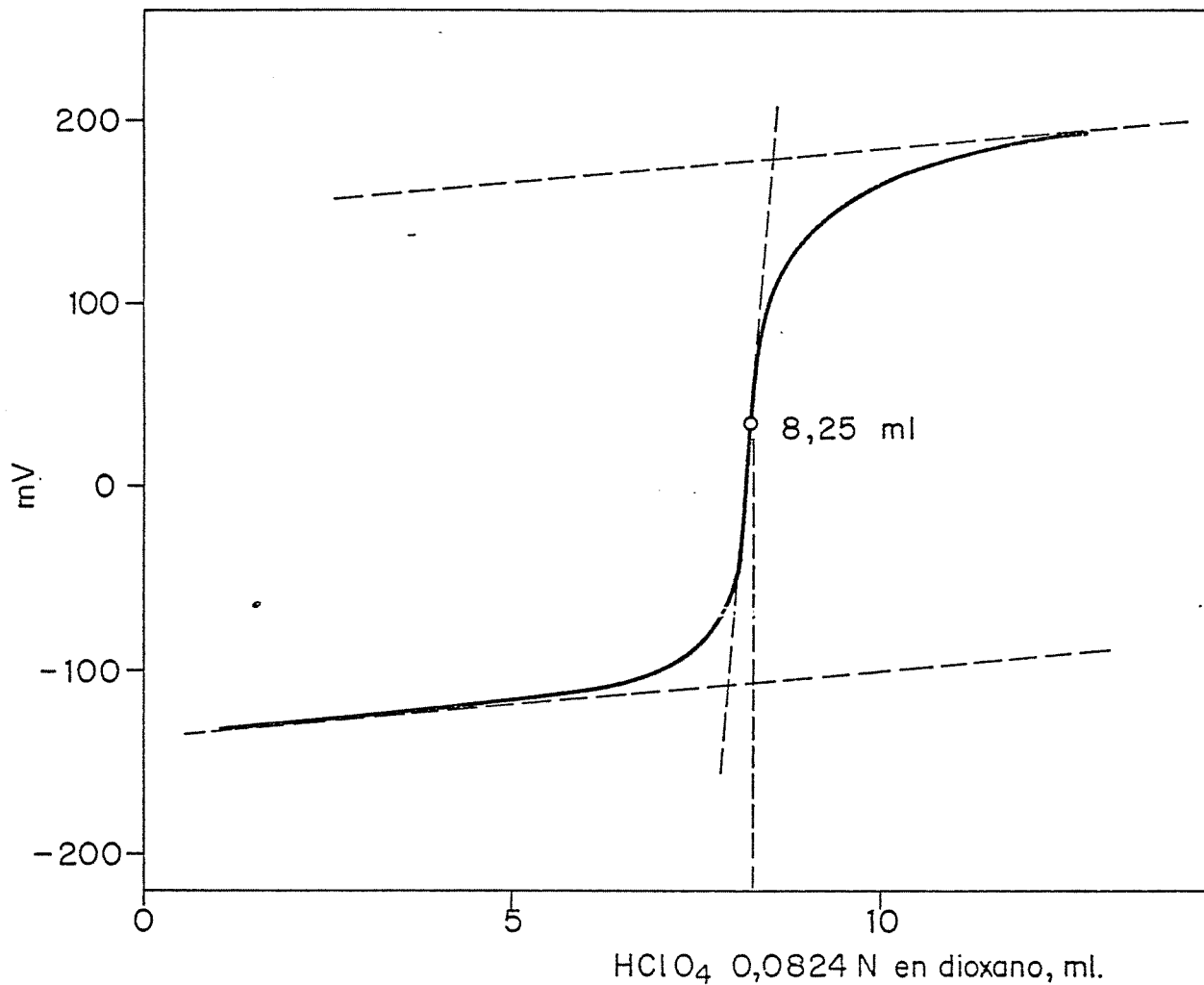


FIG. 3.-CURVA DE VALORACION POTENCIOMETRICA DE UNA ALICUOTA DE 64,9 mg. DEL LIQUIDO RADIOLITICO DE UNA MUESTRA IRRADIADA CON 268 Mrads.

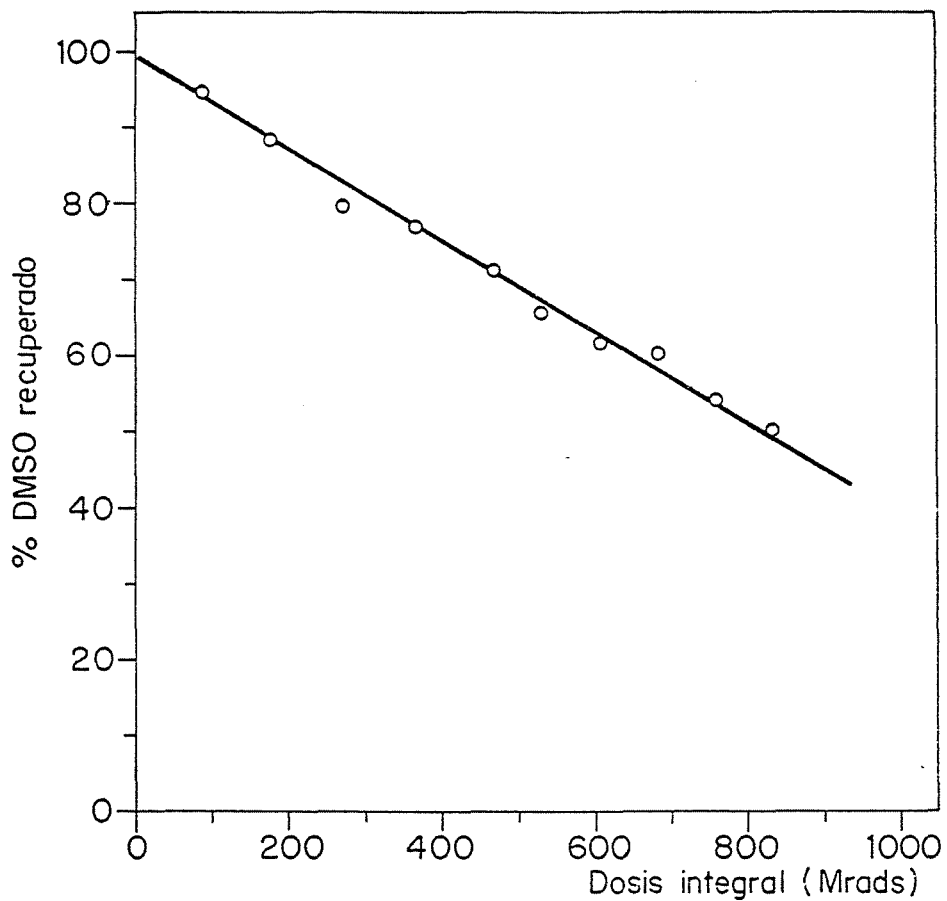


FIG. 4. - DMSO RECUPERADO EN FUNCION DE LA DOSIS.

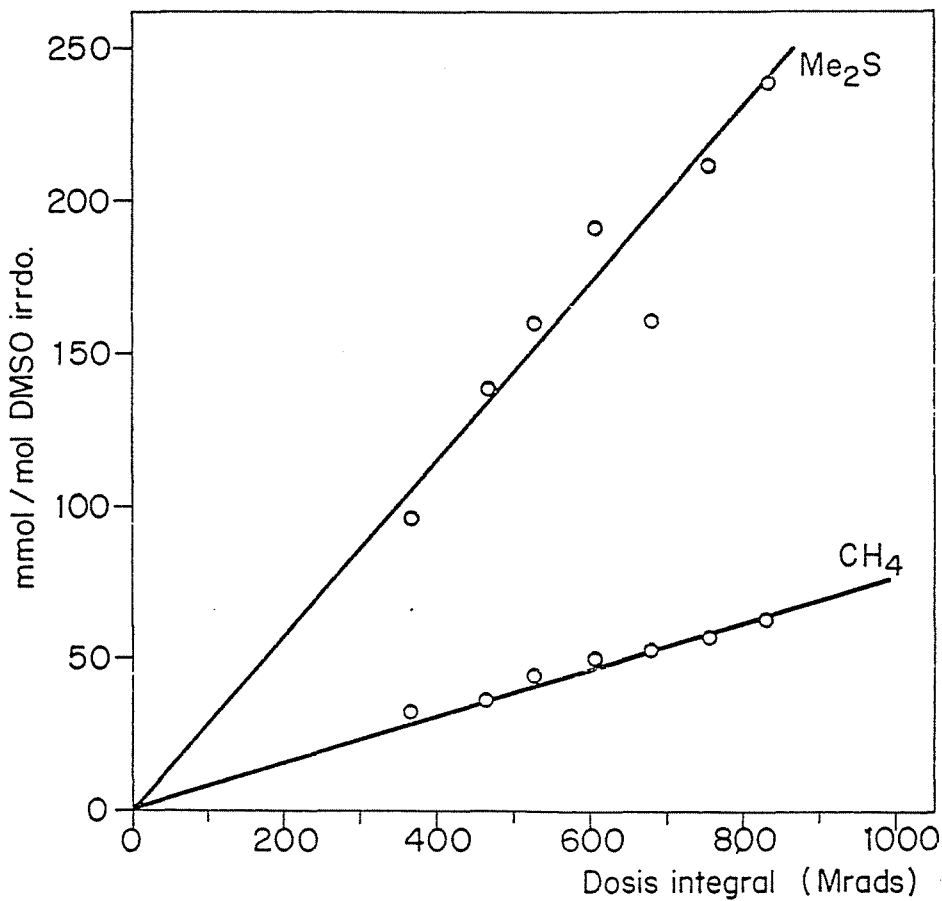


FIG. 5. - FORMACION DE SULFURO DE DIMETILO Y METANO CON LA DOSIS.

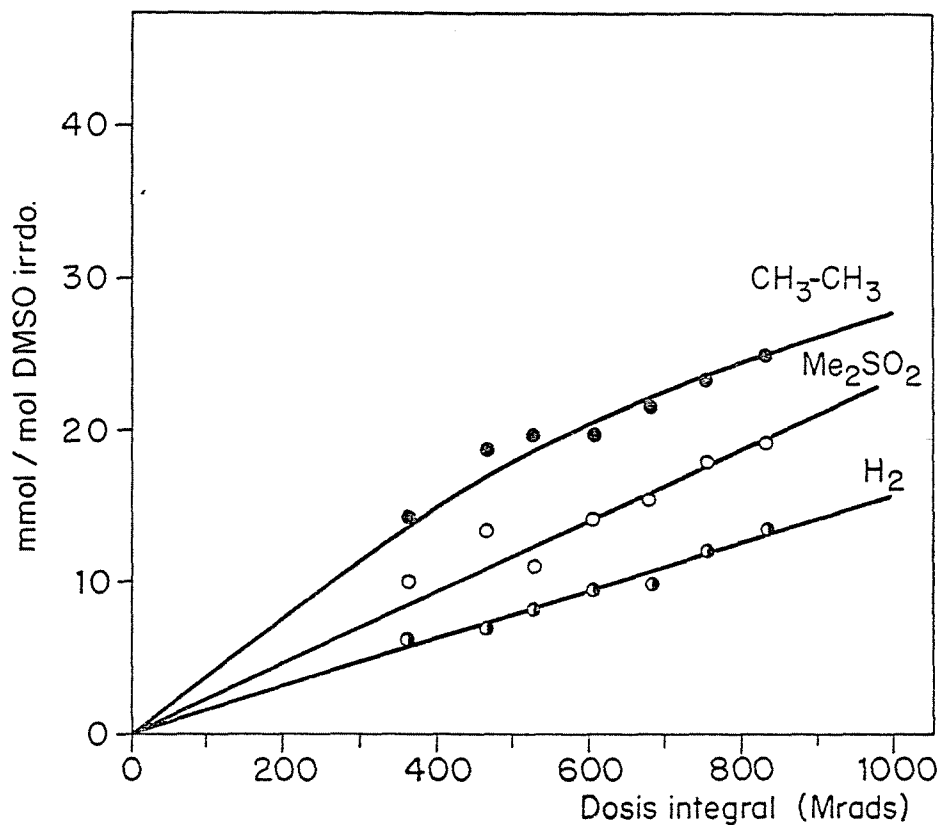


FIG. 6. - FORMACION DE ETANO, DIMETILSULFONA E HIDROGENO CON LA DOSIS.

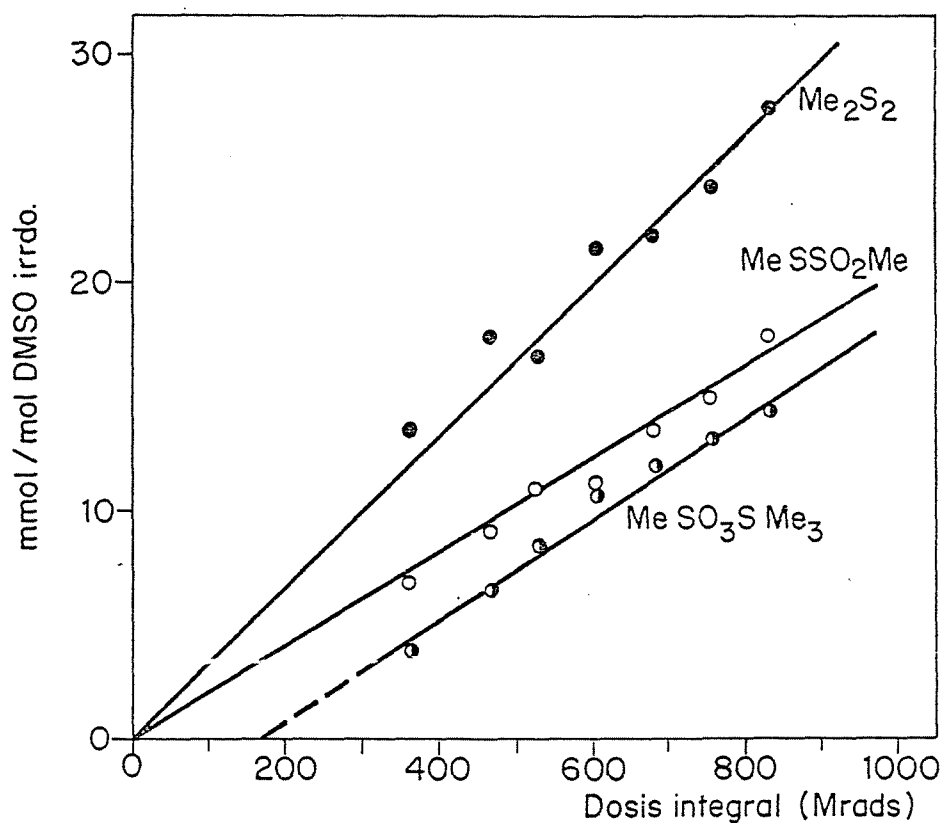


FIG. 7. - FORMACION DE DISULFURO DE DIMETILO, METANOTIOSULFONATO DE METILO Y METANOSULFONATO DE TRIMETILSULFONIO CON LA DOSIS.

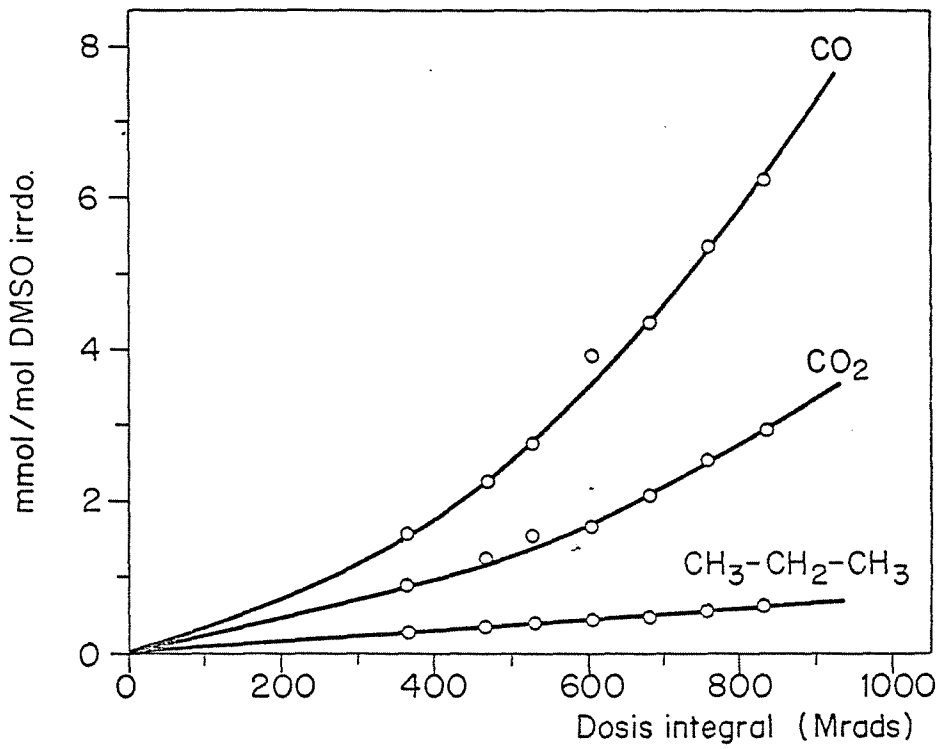


FIG. 8. - FORMACION DE CO, CO₂ Y PROPANO CON LA DOSIS.

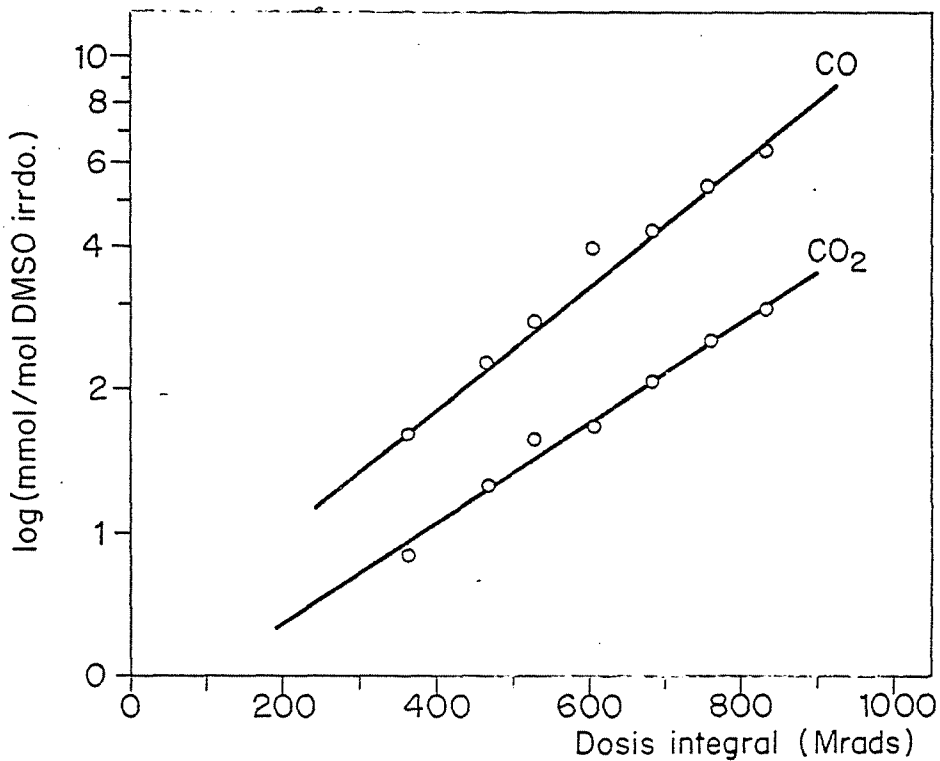


FIG. 9. - REPRESENTACION SEMILOGARITMICA DE LA FORMACION DEL CO Y CO₂ CON LA DOSIS.

lineales, se han deducido los correspondientes valores G iniciales. Los resultados se tabulan a continuación:

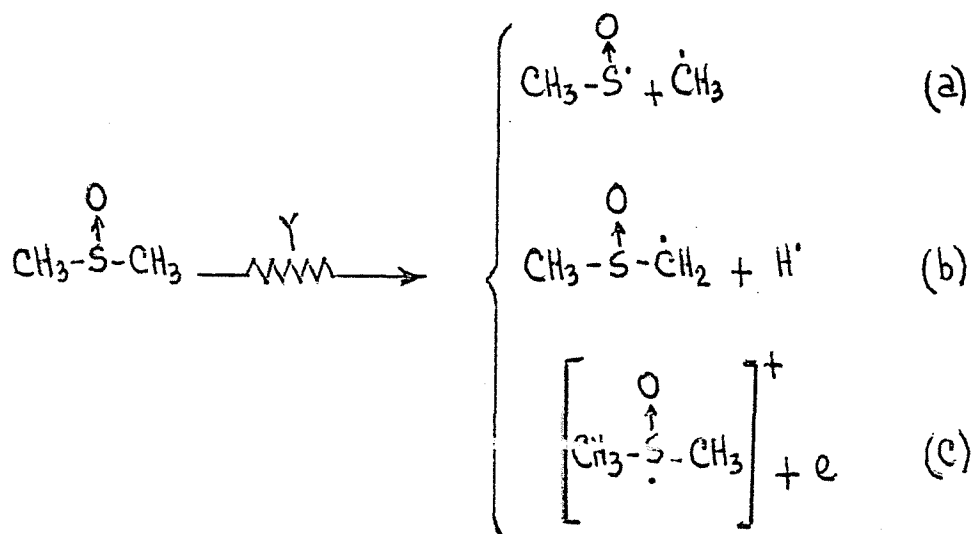
| <u>Compuesto</u> | <u>Valor G</u> |
|-------------------------------------|---------------------|
| DMSO | $-(6,7 \pm 0,2)$ |
| Sulfuro de dimetilo | $3,4 \pm 0,3$ |
| Metano | $0,75 \pm 0,04$ |
| Disulfuro de dimetilo | $0,33 \pm 0,03$ |
| Metanosulfonato de trimetilsulfonio | $0,26 \pm 0,01$ |
| Metanotiosulfonato de metilo | $0,25 \pm 0,02$ |
| Dimetilsulfona | $0,21 \pm 0,02$ |
| Hidrógeno | $0,18 \pm 0,02$ |
| Propano | $0,0092 \pm 0,0007$ |

| | <u>Valor G(inicial)</u> |
|---------------------|-------------------------|
| Etano | 0,46 |
| Monóxido de carbono | 0,052 |
| Dióxido de carbono | 0,030 |

4.- HIPOTESIS SOBRE POSIBLES MECANISMOS DE LA RADIOLISIS

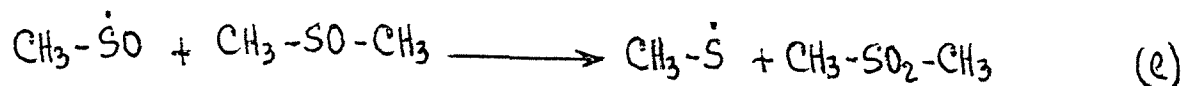
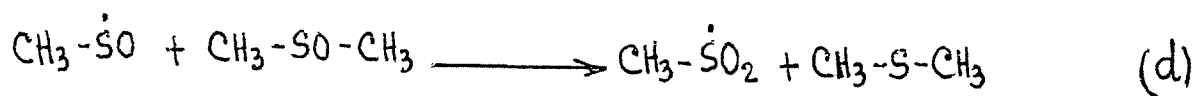
Iniciación

Teniendo en cuenta las especies primarias detectadas por diversos autores en la radiolisis del DMSO con radiación pulsada, tal como se ha descrito en la introducción, podrían plantearse tres procesos de iniciación:



Propagación:

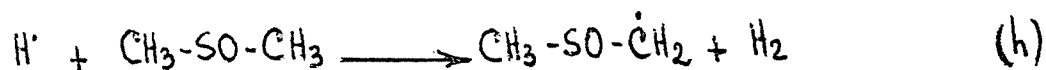
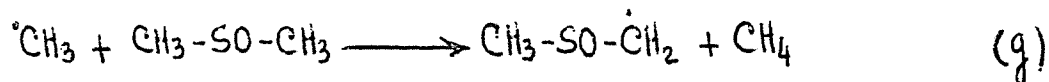
En primer lugar se podría considerar la acción del radical $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}$ sobre el medio. Dado el estado intermedio de oxidación de dicho radical, son posibles dos caminos:



Y la acción del radical $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_2$ sobre el medio explicaría la formación del radical metanosulfónico:

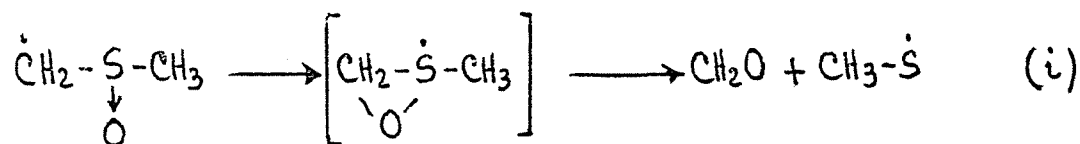


También son posibles los procesos de sustracción de H del DMSO por parte de los radicales primarios más activos, a saber, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ y $\text{H}\cdot$:



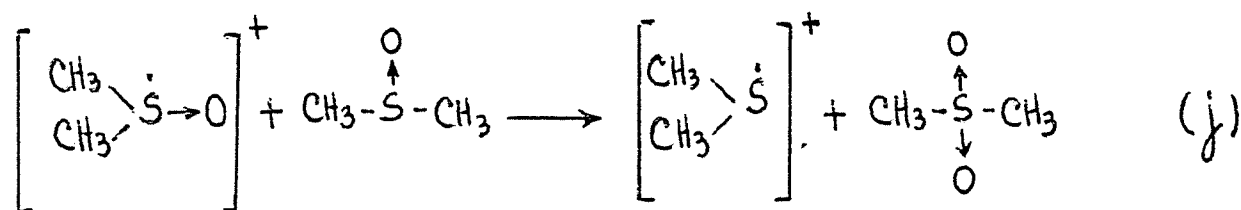
En cambio, no parece probable que el radical $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{S}}\text{O}$ actúa de manera similar, pues al sustraer hidrógeno se formaría el ácido metanosulfénico, $\text{CH}_3\text{-SOH}$, que es muy inestable, y sería oxidado por el propio DMSO, primero a ácido metanosulfínico y luego a ácido metanosulfónico, y este compuesto final, bastante estable, no ha sido detectado entre los productos radiolíticos.

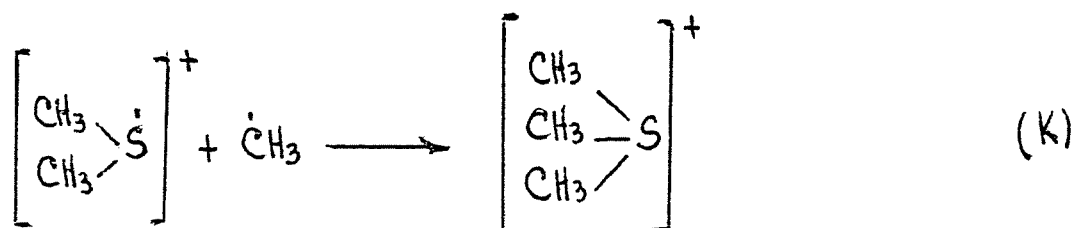
En cuanto al radical dimisilo, $\text{CH}_3\text{-SO-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, muy poco estudiado, no parece probable su dimerización, ya que no se ha detectado el compuesto $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$ entre los productos radiolíticos, como tampoco lo detectaron Gollnik y colab. [15] en la fotólisis del DMSO. En cambio, estos autores, como nosotros, determinaron una apreciable proporción de formaldehído, que atribuyen a la siguiente transformación del radical dimisilo:



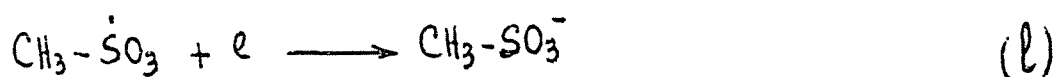
mecanismo que apoyan Ganter y colab. [16] para explicar la formación de determinadas cetonas obtenidas en la fotólisis de algunos beta-oxosulfóxidos.

La acción del radical-ion primario sobre el DMSO podría explicar la formación del ion positivo trimetilsulfonio, de acuerdo con el siguiente proceso:



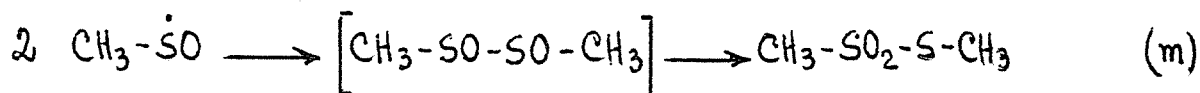


Y el anión metanosulfonato podría formarse a expensas del correspondiente radical (f) por captación de un electrón del medio:

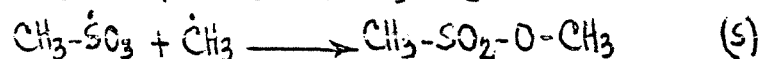
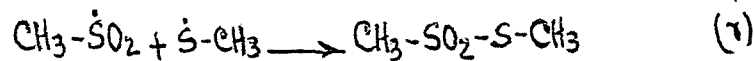
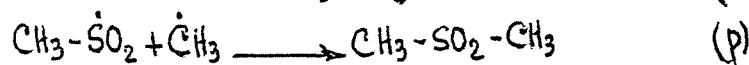
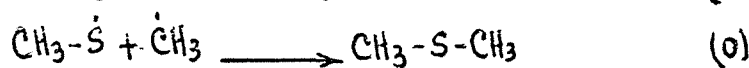
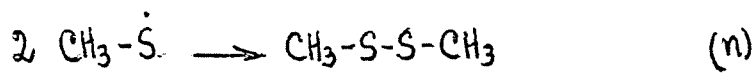


Terminación

Las reacciones de terminación que parecen más probables entre las especies activas presentes en el medio, a la vista de los productos finales obtenidos en la radiolisis, son:

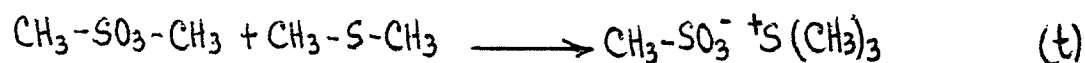


(es perfectamente conocida la inestabilidad de los α -disulfóxidos y su evolución hacia la formación del correspondiente ester tiosulfónico).



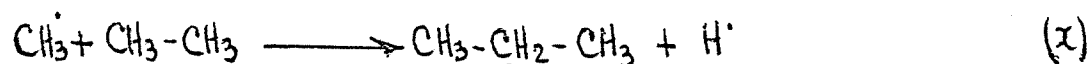
Según este último proceso (s), se formaría metanosulfonato de

metilo que no ha sido detectado, pero dicho compuesto es un agente metilante fuerte, del mismo modo que lo es el sulfato de metilo, y actuaría sobre el sulfuro de dimetilo, muy abundante, según la reacción



la cual constituiría otra posible vía de formación del metanosulfonato de trimetilsulfonio identificado en los productos radiolíticos. Block [17] identificó metanosulfonato de trimetilsulfonio en la fotólisis de DMSO cuando ésta tenía lugar en presencia de yodo. El yodo, buen captador de radicales, formaría ICH_3 con los radicales CH_3^\cdot del medio, y este compuesto sería el agente metilante del sulfuro de metilo, con lo que se formaría yoduro de trimetilsulfonio; esta sal, en presencia de aniones metanosulfonato formados por otra vía, daría precipitado de metanosulfonato de trimetilsulfonio, por su insolubilidad en el medio. Dicho proceso parece apoyar la formación independiente del anion y del catión de la sal.

Otras reacciones de terminación que estarían de acuerdo en los resultados analíticos son:



Y finalmente, las pequeñas cantidades de CO y CO₂ que aparecen como productos radiolíticos podrían atribuirse a fenómenos de oxidación parcial o total del formaldehído.

Evidentemente, todos los mecanismos propuestos son puramente especulativos, pero pueden considerarse entre los probables si se tiene en cuenta la información bibliográfica acerca del efecto primario.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Ministerio de Educación y Ciencia la Beca de Formación del Personal Investigador que concedió a M.C. Gutiérrez, a través del Instituto de Estudios Nucleares, para la realización de este trabajo.

5.- BIBLIOGRAFIA

1. M.C. Gutiérrez, R. Barrera, H. Sanz y R. Parellada; ANQUBU, 73 (4) 520 (1.977).
2. Koulkes-Pujo, A.M. y Berthou, M.; J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 66, 1178 (1.969).
3. Cooper, T.K. y Walker, D.C.; Can. J. Chem., 49, 2248 (1.971).
4. Cooper, T.K.; "Radiation Chemistry of Dimethyl Sulfoxide", Thesis, Univ. of British Columbia, Canadá (1.972).
5. Machado, J.C., Ronneau, C., Cara, J., Apers, D.J. y Capron, P.C.; Radiochem. Radioanal. Lett., 8, 33 (1.971).
6. Koulkes-Pujo, A.M., Gilles, L. y Lesigne, B.; J. Chem. Soc., D(14), 749 (1.971).
7. Walker, D.C., Klassen, N.V. y Gillis, H.A.; Chem. Phys. Lett., 10, 636 (1.971).
8. Bensasson, R. y Lard, E.J.; Chem. Phys. Lett., 15, 195 (1.972).
9. Cooper, T.K. Walker, D.C., Gillis, H.A. y Lassen, N.V.; Can. J. Chem., 51, 2195 (1.973).
10. Machado, J.C., Debuyst, R., Dejehet, F. y Apers, D.; Radiochem. Radioanal. Lett. 9, 363 (1.972).
11. Hinsberg, O.; Ber., 41, 2856 (1.908).
12. Coheen, D.W. y Bennett, C.F.; Org. Chem., 26, 1331 (1.961).
13. Wimer, D.C.; Anal. Chem. 30, 2060 (1.958).
14. Levi, L., Chatten, L.G. y Pernarowski, M.; J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. 44, 61 (1.955).
15. Gollnik, K. y Stracke, H.U.; Pure Appl. Chem. 33, 217 (1.973)
16. Ganter, C. y Moser, J.F.; Helv. Chim. Acta, 54, 2228 (1.971)
17. Block, E.; Quart. Rep. Sulfur Chem., 4, 237 (1.969).

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-Radiolisis del dimetilsulfoxido. II. Rendimientos radiolíticos y posibles mecanismos".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

Como resultado de estudios cuantitativos sobre la gamma-radiolisis del DMSO en el margen de dosis de 90-850 Mrads, se han obtenido valores G constantes para los siguientes compuestos radiolíticos: G(-DMSO) = $6,7 \pm 0,2$; G(sulfuro de dimetilo) = $3,4 \pm 0,3$; G(metano) = $0,75 \pm 0,04$; G(disulfuro de dimetilo) = $0,33 \pm 0,03$; G(metanosulfonato de trimetilsulfonio) = $0,26 \pm 0,01$; G(metanotiosulfonato de metilo) = $0,25 \pm 0,02$; G(dimetilsulfona) = $0,21 \pm 0,02$; G(H₂) = $0,18 \pm 0,02$; y G(propano) = $0,0092 \pm 0,0007$. Se han obtenido valores G iniciales para otros compuestos identificados: Gi(etano) = 0,46; Gi(CO) = 0,052; y Gi(G₂) = 0,030. Se proponen posibles mecanismo del proceso radiolítico.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-Radiolisis del dimetilsulfoxido. II. Rendimientos radiolíticos y posibles mecanismos".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

Como resultado de estudios cuantitativos sobre la gamma-radiolisis del DMSO en el margen de dosis de 90-850 Mrads, se han obtenido valores G constantes para los siguientes compuestos radiolíticos: G(-DMSO) = $6,7 \pm 0,2$; G(sulfuro de dimetilo) = $3,4 \pm 0,3$; G(metano) = $0,75 \pm 0,004$; G(disulfuro de dimetilo) = $0,33 \pm 0,03$; G(metanosulfonato de trimetilsulfonio) = $0,26 \pm 0,01$; G(metanotiosulfonato de metilo) = $0,25 \pm 0,02$; G(dimetilsulfona) = $0,21 \pm 0,02$; G(H₂) = $0,18 \pm 0,02$; y G(propano) = $0,0092 \pm 0,0007$. Se han obtenido valores G iniciales para otros compuestos identificados: Gi(etano) = 0,46; Gi(CO) = 0,052; y Gi(G₂) = 0,030. Se proponen posibles mecanismo del proceso radiolítico.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid

"Gamma-Radiolisis del dimetilsulfoxido. II. Rendimientos radiolíticos y posibles mecanismos".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

Como resultado de estudios cuantitativos sobre la gamma-radiolisis del DMSO en el margen de dosis de 90-850 Mrads, se han obtenido valores G constantes para los siguientes compuestos radiolíticos: G(-DMSO) = $6,7 \pm 0,2$; G(sulfuro de dimetilo) = $3,4 \pm 0,3$; G(metano) = $0,75 \pm 0,04$; G(disulfuro de dimetilo) = $0,33 \pm 0,03$; G(metanosulfonato de trimetilsulfonio) = $0,26 \pm 0,01$; G(metanotiosulfonato de metilo) = $0,25 \pm 0,02$; G(dimetilsulfona) = $0,21 \pm 0,02$; G(H₂) = $0,18 \pm 0,02$; y G(propano) = $0,0092 \pm 0,0007$. Se han obtenido valores G iniciales para otros compuestos identificados: Gi(etano) = 0,46; Gi(CO) = 0,052; y Gi(G₂) = 0,030. Se proponen posibles mecanismo del proceso radiolítico.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-Radiolisis del dimetilsulfoxido. II. Rendimientos radiolíticos y posibles mecanismos".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

Como resultado de estudios cuantitativos sobre la gamma-radiolisis del DMSO en el margen de dosis de 90-850 Mrads, se han obtenido valores G constantes para los siguientes compuestos radiolíticos: G(-DMSO) = $6,7 \pm 0,2$; G(sulfuro de dimetilo) = $3,4 \pm 0,3$; G(metano) = $0,75 \pm 0,004$; G(disulfuro de dimetilo) = $0,33 \pm 0,03$; G(metanosulfonato de trimetilsulfonio) = $0,26 \pm 0,01$; G(metanotiosulfonato de metilo) = $0,25 \pm 0,02$; G(dimetilsulfona) = $0,21 \pm 0,02$; G(H₂) = $0,18 \pm 0,02$; y G(propano) = $0,0092 \pm 0,0007$. Se han obtenido valores G iniciales para otros compuestos identificados: Gi(etano) = 0,46; Gi(CO) = 0,052; y Gi(G₂) = 0,030. Se proponen posibles mecanismos del proceso radiolítico.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-radiolysis of dimethyl sulfoxide. II. Radiolysis yields and possible mechanisms".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

As result of quantitative studies on gamma-radiolysis of DMSO at a dose range of 90-850 Mrads, constant G values have been obtained for the following radiolysis compounds: G(-DMSO) = 6.7 ± 0.2 ; G(dimethyl sulphide) = 3.4 ± 0.3 ; G(methane) = 0.75 ± 0.04 ; G(dimethyl disulphide) = 0.33 ± 0.03 ; G(trimethylsulphonium methanesulphonate) = 0.26 ± 0.01 ; G(methyl methanethiosulphonate) = 0.25 ± 0.02 ; G(dimethyl sulphone) = 0.21 ± 0.02 ; G(H₂) = 0.18 ± 0.02 ; and G(propane) = 0.0092 ± 0.0007 . Initial G values have been obtained for other identified compounds: Gi(ethane) = 0.46; Gi(CO) = 0.052; and Gi(CO₂) = 0.030. Possible mechanisms on the radiolysis process are proposed.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-radiolysis of dimethyl sulfoxide. II. Radiolysis yields and possible mechanisms".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

As result of quantitative studies on gamma-radiolysis of DMSO at a dose range of 90-850 Mrads, constant G values have been obtained for the following radiolysis compounds: G(-DMSO) = 6.7 ± 0.2 ; G(dimethyl sulphide) = 3.4 ± 0.3 ; G(methane) = 0.75 ± 0.04 ; G(dimethyl disulphide) = 0.33 ± 0.03 ; G(trimethylsulphonium methanesulphonate) = 0.26 ± 0.01 ; G(methyl methanethiosulphonate) = 0.25 ± 0.02 ; G(dimethyl sulphone) = 0.21 ± 0.02 ; G(H₂) = 0.18 ± 0.02 ; and G(propane) = 0.0092 ± 0.0007 . Initial G values have been obtained for other identified compounds: Gi(ethane) = 0.46; Gi(CO) = 0.052; and Gi(CO₂) = 0.030. Possible mechanisms on the radiolysis process are proposed.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-radiolysis of dimethyl sulfoxide. II. Radiolysis yields and possible mechanisms".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

As result of quantitative studies on gamma-radiolysis of DMSO at a dose range of 90-850 Mrads, constant G values have been obtained for the following radiolysis compounds: G(-DMSO) = 6.7 ± 0.2 ; G(dimethyl sulphide) = 3.4 ± 0.3 ; G(methane) = 0.75 ± 0.04 ; G(dimethyl disulphide) = 0.33 ± 0.03 ; G(trimethylsulphonium methanesulphonate) = 0.26 ± 0.01 ; G(methyl methanethiosulphonate) = 0.25 ± 0.02 ; G(dimethyl sulphone) = 0.21 ± 0.02 ; G(H₂) = 0.18 ± 0.02 ; and G(propane) = 0.0092 ± 0.0007 . Initial G values have been obtained for other identified compounds: Gi(ethane) = 0.46; Gi(CO) = 0.052; and Gi(CO₂) = 0.030. Possible mechanisms on the radiolysis process are proposed.

J. E. N. 424

Junta de Energía Nuclear. Unidad de Isótopos. Madrid.

"Gamma-radiolysis of dimethyl sulfoxide. II. Radiolysis yields and possible mechanisms".

GUTIERREZ, M.C.; BARRERA, R. (1978) 21 pp. 9 figs. 17 refs.

As result of quantitative studies on gamma-radiolysis of DMSO at a dose range of 90-850 Mrads, constant G values have been obtained for the following radiolysis compounds: G(-DMSO) = 6.7 ± 0.2 ; G(dimethyl sulphide) = 3.4 ± 0.3 ; G(methane) = 0.75 ± 0.04 ; G(dimethyl disulphide) = 0.33 ± 0.03 ; G(trimethylsulphonium methanesulphonate) = 0.26 ± 0.01 ; G(methyl methanethiosulphonate) = 0.25 ± 0.02 ; G(dimethyl sulphone) = 0.21 ± 0.02 ; G(H₂) = 0.18 ± 0.02 ; and G(propane) = 0.0092 ± 0.0007 . Initial G values have been obtained for other identified compounds: Gi(ethane) = 0.46; Gi(CO) = 0.052; and Gi(CO₂) = 0.030. Possible mechanisms on the radiolysis process are proposed.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: B14. Radiolysis. Gamma radiation. DMSO. Methyl radicals. Sulfides. Methane. Sulfonates. Propane. Comparative evaluations. Ethane. Carbon monoxide. Nuclear reaction yield.