Общая схема радиолиза алифатических углеводородов. Радиолиз органических кислот. Радиолиз кетонов эфиров

# Общая схема радиолиза алифатических углеводородов

Алифатические - не содержащие ароматических связей Алифатические углеводороды бывают двух типов:

- -Насыщенные (предельные) углеводороды алканы (парафины) содержат только простые (одинарные) связи между атомами углерода.
- -Если в молекуле присутствует кратная связь, соединение называют ненасыщенным (или непредельным) это алкены (олефины) и алкины (ацетилены).

Основными реакциями при радиолизе непредельных соединений являются диссоциация первично возбужденных молекул с отщеплением атома Н и дальнейшее его присоединение по кратной связи:

R - CH = 
$$CH_2 \rightarrow R$$
 - CH =  $CH+H$   
R-  $CH = CH_2 + H \rightarrow R$  -  $CH - CH_3$ 

Вследствие второй реакции при облучении алкенов, выходы  $H_2$  оказываются существенно меньшими, чем в случае соответствующих алканов (примерно в 5 раз). При радиолизе алкенов молекулярный водород образуется в основном по мономолекулярному механизму:

$$R- CH = CH_2 \rightarrow H_2 + R - CH$$

## Радиолиз органических кислот

#### Карбоновые кислоты

Наиболее чувствительной к излучению связью в карбоновых кислотах является связь карбоксильной группы с основной цепью. При радиолизе выделяется двуокись углерода, оставляя насыщенный углеводород, который содержит на один углеродный атом меньше, чем исходная кислота и углеводород с вдвое более длинной цепью. Эти углеводороды являются главными продуктами радиолиза. С хорошим выходом образуется также вода.

#### Глицин

Образование свободных радикалов при облучении глицина и других аминокислот изучалось с использованием электронного спинового резонанса. Число свободных радикалов, образованных на 100 эв, находится в пределе от 1 до 10. Радикалы довольно устойчивы и распадаются только в течение месяцев. За это время природа радикалов изменяется быстрее, чем их число. Это показывает, что даже в кристалле происходят медленные реакции, но конечные продукты сразу не образуются.

### Радиолиз кетонов и эфиров

Кетоны - органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами

Отличительной особенностью кетонов и карбоновых кислот является образование димерных катион-радикалов в момент радиолиза. В карбоновых кислотах димерные катион-радикалы возникают при ионизации уже готовых димеров кислоты. Перенос протона внутри димерного катиона приводит к образованию радикалов RCOO с последующими декарбоксилированием и является определяющим процессом радиолиза

$$(RCOOH)_2^+ \rightarrow RCOOH_2^+ + RCOO \rightarrow R + CO_2$$

### Простые эфиры

Эфиры - органические вещества, имеющие формулу R-O-R', где R и R' — алкильные, арильные или другие заместители

Радиационная химия простых эфиров аналогична спиртам. Основное число разрывов происходит по углерод-водородным α-связям и по кислородуглеродным связям, соответствующим кислород-водородным связям в спиртах. Основные продукты в этих процессах - газообразный водород, карбонильные соединения, спирты, предельные и непредельные низкомолекулярные углеводороды.