

РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ОРГАНСКИХ СУПСТАНЦИЈА И ОРГАНСКИХ РАСТВОРА

ЗАШТО ЈЕ БИТНО ПОЗНАВАТИ РАДИЈАЦИОНУ ХЕМИЈУ ОРГАНСКИХ СУПСТАНЦИЈА?

- Изучавање механизма радикалских реакција у органским системима.
- Изучавање механизма радијационо индуковане полимеризације
- Проучавање радиоллизе агенаса за екстракцију у процесу прераде ислуженог нуклеарног горива.
- Утврђивање продукта дејства јонизућег зрачења на биохемијски и биолошки релевантне молекуле

РХ АЛКАНА $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_N-\text{CH}_3$

- Највећи број испитивања користио је излагање деутеронима, алфа и другим тежим честицама, ређе електронима.
- За разлику од водених система, зрачење различитог лета производи исте радијационе приносе:
 - Озрачивање 2 MeV електронима/14 MeV D^+ /35 MeV α -честицама даје исти радијациони принос H_2
- У чистим алканима долази до раскидања и -C-C- и C-H веза па се као производи добијају водоник и угљоводници веће и мање масе од почетног.
- Које реакције ће се одвијати након излагања зрачењу зависе од фазе у којој се угљоводници налазе.

РХ АЛКАНА (2)

- Који угљоводоници ће настати у гасној фази зависи и од дозе зрачења којој су били изложени:
 - Уколико се ради о метану озрачиваном умереном дозом, финални продукти су метан, водоник и етан.
 - При већим дозама настају и угљоводоници са више С атома



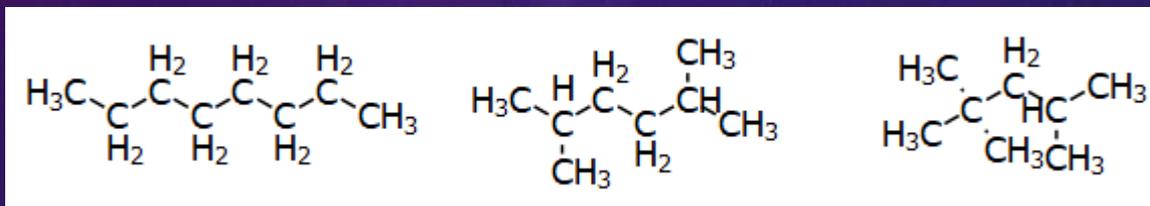
.....

СД

ВД

РХ АЛКАНА (3)

- Реакције су исте као у гасној фази, с тим да радијациони принос водоника (у гасној фази $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0,36$) расте са дужином ланца. Уколико се ради о алканима са бочним групама однос расте у корист метана.



- Вишечлани угљоводоници који настају у реакцијама пропагације поседују и одређен степен незасићености, али и већу разгранатост.

РХ АЛКАНА У МЕШАВИНАМА СА ДРУГИМ ОРГАНСКИМ СУПСТАНЦИЈАМА

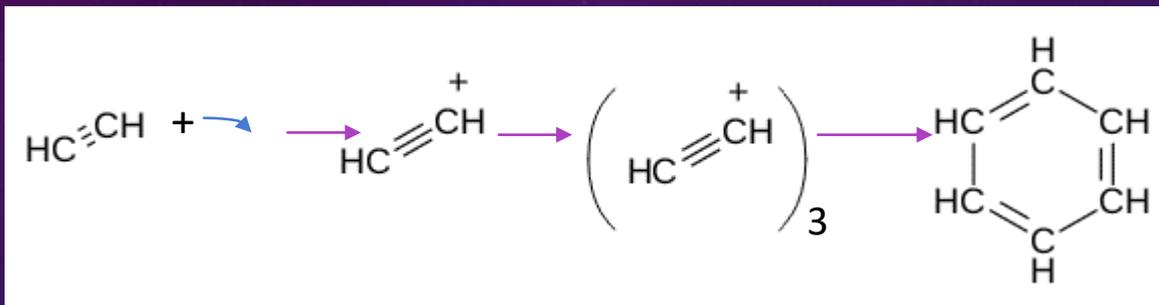
- Уколико су алкани у вишку може доћи до интеракције примарно створених реактивних врста са раствором, поготово ако се ради о добром акцептору.
- Тешко се могу предвидети финални производи (делимично могуће преко убацавања радиоактивног јода у систем)
- Проблем са оваквим начином одређивања је присуство кисеоника.

RX АЛКЕНА И АЛКИНА

- Генерално $-C=C-$ и $-C\equiv C-$ су отпорније на дејство ј.з. И штите суседне једноструке везе. Ово је мање изражено када се налазе при крају ланца.
- У поређењу са алканима ниво гасовитих производа је низак. Главни продукти су полимери. Принос полимера је већи уколико су вишеструке везе на крају ланца.
- Код озрачивања гасног ацетилена алфа честицама један од продуката (15-20% је бензен), док се код озрачивања гама зрачењем добијају ароматична једињења тежа од бензена.

РХ АЛКЕНА И АЛКИНА (2)

- Механизам формирања бензена



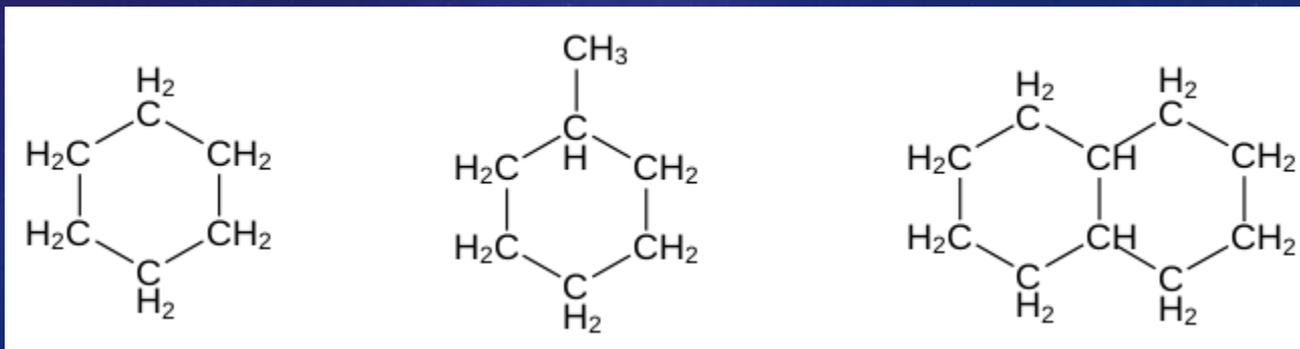
- При озрачивању алкена долази до полимеризације, при чему дужина полимера зависи од врсте употребљеног зрачења: краћи полимери настају под дејством алфа- а дужи под дејством гама-зрачења
- Радијациони производи гасовитих производа су између оних за алкане и алкине.

РХ АЛКЕНА И АЛКИНА (3)

- Диени који су изложени ј.з. су подложнији полимеризацији од алкена са једном двоструком везом.
- Приноси полимеризације су обично високи и зависе од типа употребљеног зрачења.

ЦИКЛОАЛКАНИ

- Излагање јонизујућем зрачењу циклоалкана као производ даје високомобилне јоне (мобилност 5-25 пута већа) у односу на јоне осталих органских молекула. Такође њихово време живота је релативно дуго ($\sim 5 \text{ us}$)
- Лако реагују са растворцима механизмом преноса електрона или трансфером протона.



RX ХАЛИДА

- Органска једињења која садрже халогене елементе су јако осетљива на јонизуће зрачење.
- Два механизма интеракције
 - Директна јонизација



- Асоцијација нискоенергетског електрона



РХ АЛКОХОЛА

- Доминантан производ озрачивања алкохола је водоник алдехиди, виши алкохоли и веома мало осталих производа. Изузетак – терц-бутил алкохол код кога настаје и значајна количина метана.
- Пример: Излагање метил алкохола ј.з. Као производе даје водоник, формалдехид и етиленгликол. Зрачење високог лета фаворизује настанак формалдехида



АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

- Излагање нижих алдехида (као што је формалдехид) и кетона у гасној фази као производ даје нестабилан полимер који се распада на водоник, метан, угљен моноксид и угљен диоксид. Код виших алдехида изостаје формирање полимера.
- У течном стању финални производи су водоник и одговарајуће киселине.

РХ ОРГАНСКИХ КИСЕЛИНА И ЊИХОВИХ ЕСТАРА

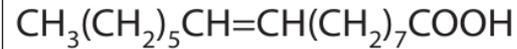
- Две врсте продуката доминирају при излагању органских киселина ј.з.:
 - Декарбоксилација > алкан/алкен + CO_2 доминантна
 - Дехидрогенација > незасићена киселина + H_2
- Урађено је доста експеримената на о.к. Због хипотезе да се нафта може добити дејством ј.з. на више масне киселине.

АРОМАТИЧНА ЈЕДИЊЕЊА

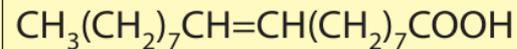
- Бензенов прстен има стабилизићу улогу по остатак молекула, тако да је количина производа излагања ј.з. мања него у случају осталих органских једињења.
- Ипак, као и већина о.ј. Подлежу процесу полимеризације која се одвија која за почиње са формирањем угљенично центрираног радикала на бензеновом прстену/прстеновима.

ИНТЕРАКЦИЈА ЈОНИЗУЈУЋЕГ ЗРАЧЕЊА СА ЛИПИДИМА

Палмитолеинска киселина



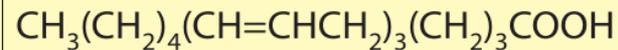
Олеинска киселина



Линолеинска киселина



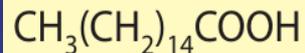
Гама-линолеинска киселина



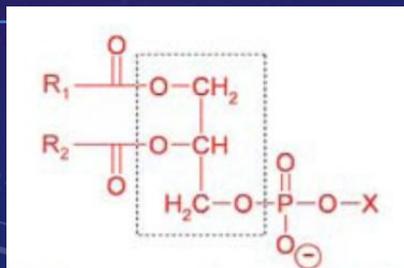
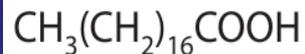
Арахидонична киселина



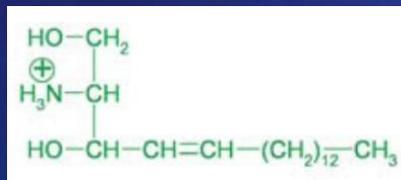
Палмитинска



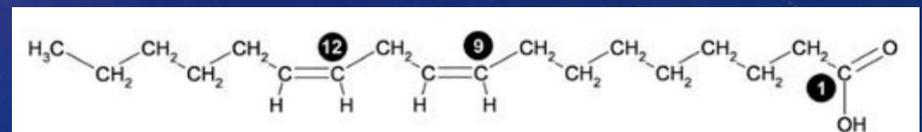
Стеаринска киселина



фосфолипид

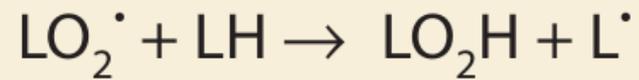
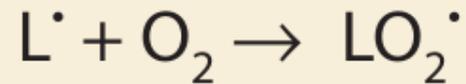
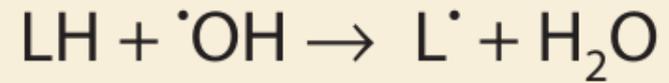
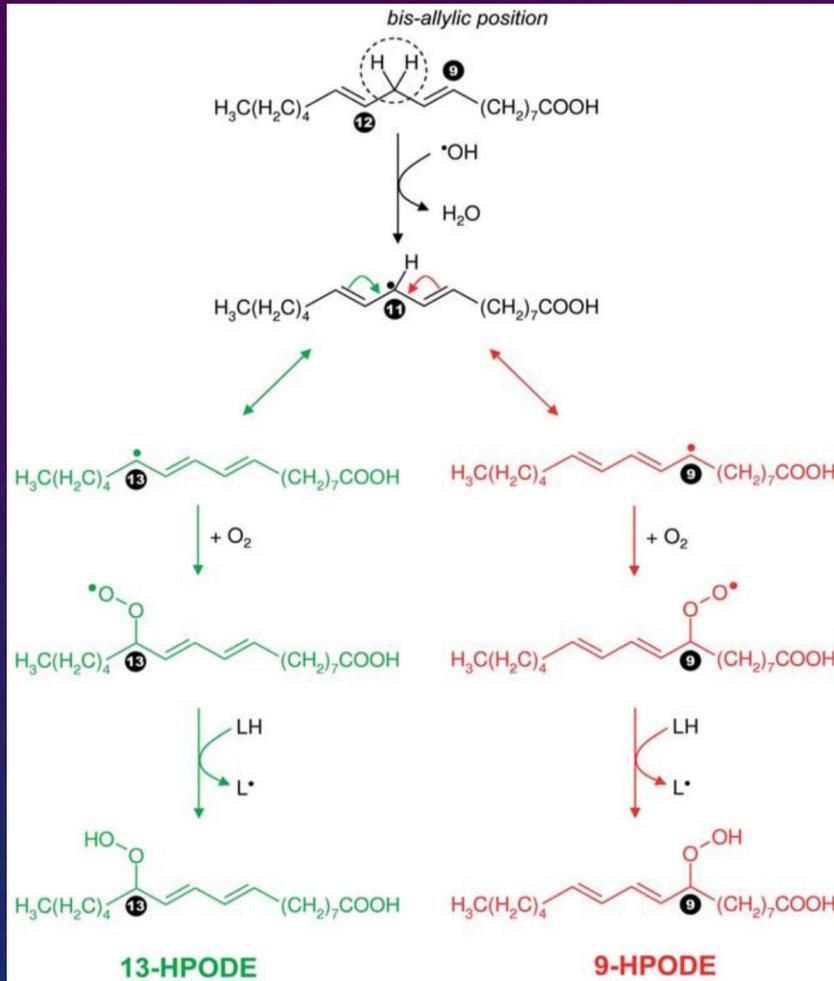


сфингозин

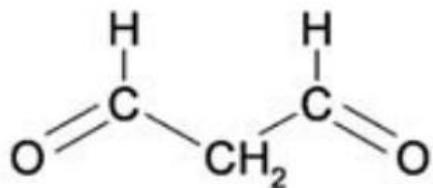


Линолеинска киселина

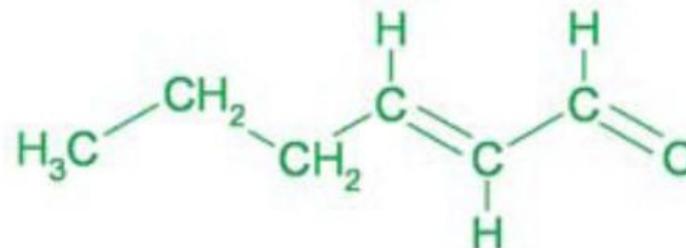
ИНТЕРАКЦИЈА СА ЛИПИДИМА



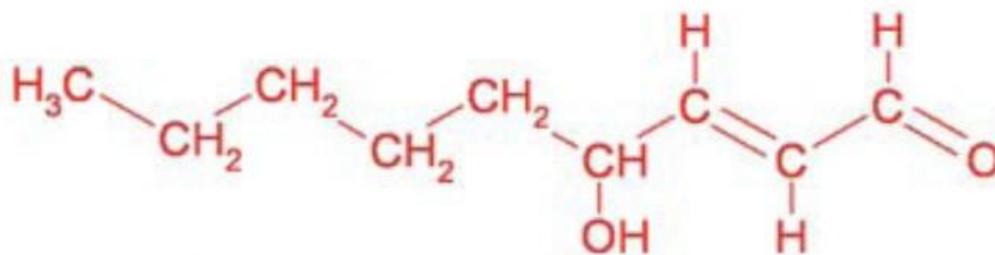
ФИНАЛНИ ПРОИЗВОДИ ПЕРОКСИДАЦИЈЕ



MDA (malondialdehyde)



2-hexenal

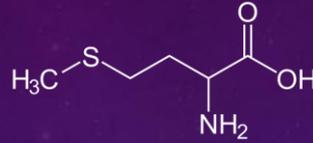


HNE (4-hydroxy-2-nonenal)

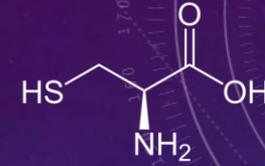
ОКСИДАТИВНА МОДИФИКАЦИЈА АМИНОКИСЕЛИНА



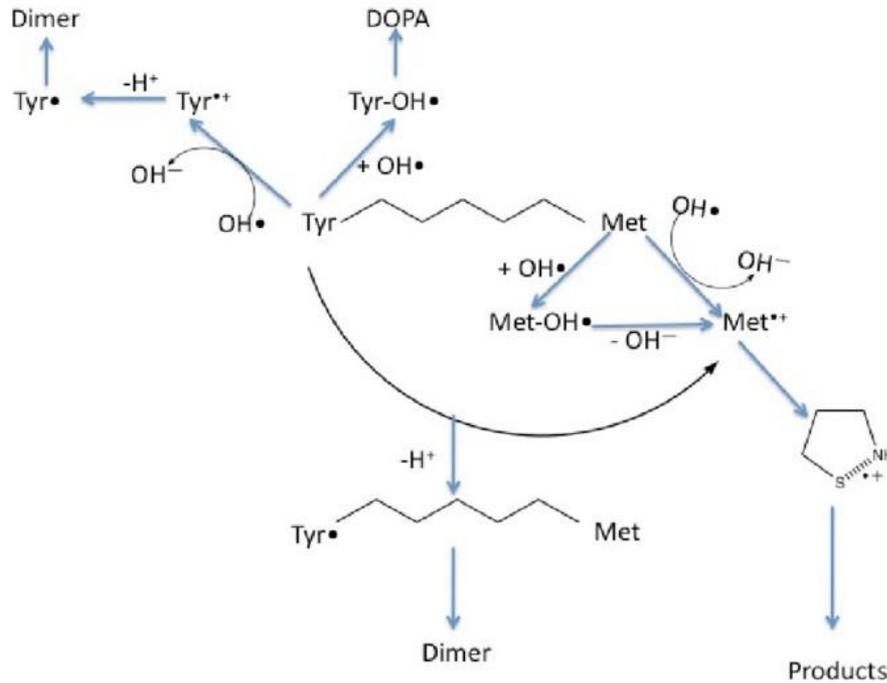
Tyr



Met



Cys



+ OH•

ДИЦИСТЕИН