

## راد یولیز محلول ۲-پروپانل-کتون و مقایسه آن با فتولیز

اسکدر علیپور

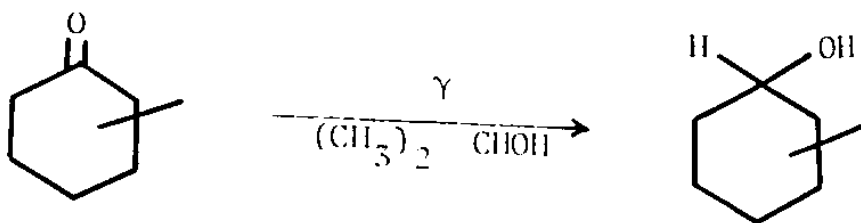
دانشکده علوم، دانشگاه صدفیان

چکیده:

شناخت چگونگی اثر تابش روی ماده و مکانیسم واکنشهای رخ داده، اطلاعات مفیدی جهت انتخاب بهترین شرایط برای سنتز مواد پوسلنتا پش و افزایش راندمان محصول را در اختیار می گذارد. بدین منظور محلولهای ۲-پروپانل خالص، مخلوط با کتوسها و در غلظت های متفاوت در معرض تابش گاما قرار داده شد. مواد تولید شده شیمیائی و تعیین مقدار گردید. وجود کتون موجب کاهش مقدار مواد حاصل از ۲-پروپانل خالص می گردد. در حالیکه در تمام موارد کتون احیا و به الکل مربوطه تبدیل شده و مقدار آن با افزایش غلظت کتون زیاد می شود.

جهت راه یابی به مکانیسم واکنش، محلولهای اکتون و الکل در حضور مواد مختلف در تابش پرتو گاما قرار داده شد. با عبور پرتو از محلول، الکترون تولید می شود که کتون می تواند آن را جذب نماید. برای ایجاد رقابت با کتون از مایس با مواد جاذب الکترون یعنی فعالین، سترات لیتوم و نیترومتان تکرار گردید. در هر سه مورد راندمان تولید الکل کاهش یافت. آزمایش در حضور مواد جاذب رادیکال، پیدایش رادیکال آزاد را در محلول اثبات کرد. مایس نتایج می توان اعلام داشت که مسر و اکس نوسی و رادیکالی است. آزمایشاتی سردر پرتو برابر پتانس به منظور تعیین نقش فرم انولی کتون در توانایی احیا، بدین طریق بعمل آمد و معلوم شد که کتون های دارای فرم اولی اساساً احیا می شوند.

مقایسه راد یولیز و فتولیز محلول کتون های گویا کون در ۲-پروپانل مشخص گردید که در راد یولیز انواع کتون احیا می شود، در حالیکه در فتولیز معدودی از آنها چنین قابلیت را ندارد. \*



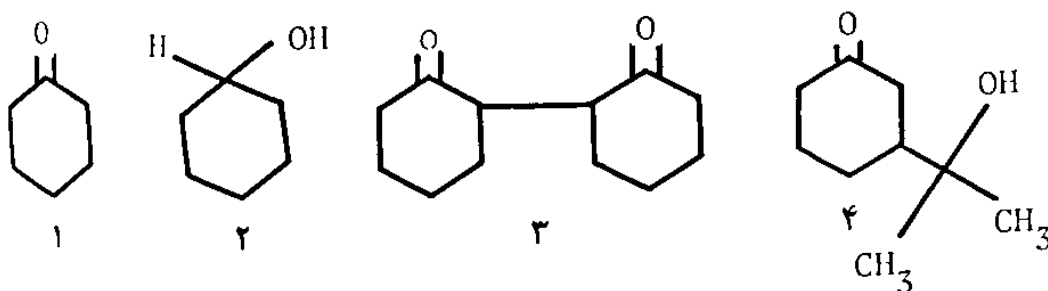
\* پژوهشهای علمی این کار در مرکز انرژی اتمی فرانسه (Saclay) و دانشگاه پل سباتید انجام گرفته است.

برخورد پرتو یونیزه کننده با ماده موجب برانگیختگی و یونیزه شدن ترکیب می‌گردد که به تشکیل یونها و رادیکالها منجر می‌شود. پیچیدگی مکانیسم این رخ داده‌ها، پژوهشهای فراوانی را جهت تعیین مراحل واکنش، ایجاب کرده است. در میان مواد آلی، رادیولیز الکل بسیار مورد نظر بوده و مطالعات زیادی در این مورد بعمل آمده است (۲۰۱). کرج در رادیولیز الکل، گاهی از ترکیبات کربنیل به عنوان جاذب الکترون استفاده گردید (۳ و ۴) ولی مواد حاصل از واکنش، چگونگی مکانیسم و مقدار  $G^*$  مواد تقریباً "هرگز مورد توجه قرار نگرفت. در اینجا باید فقط از رادیولیز مخلوط بنزوفن - الکل، آنهم در جهت تبدیل کتون به "پیناکل" نام برد (۵ و ۶).

نظر باینکه پرتو ماوراء بنفش (UV) نیز می‌تواند پدیده‌هایی ایجاد نماید. فتولیز مخلوط ۲- پروپانل - کتون و مکانیسم واکنش، مورد توجه و بررسی قرار گرفت (۸ و ۷). بدین جهت اثر دو نوع فوتون با انرژی نابرابر (فوتون  $\gamma$  و فوتون UV) بر روی محلولهائی از کتون - الکل انجام گردید و نتایج در این مقاله مقایسه می‌گردد.

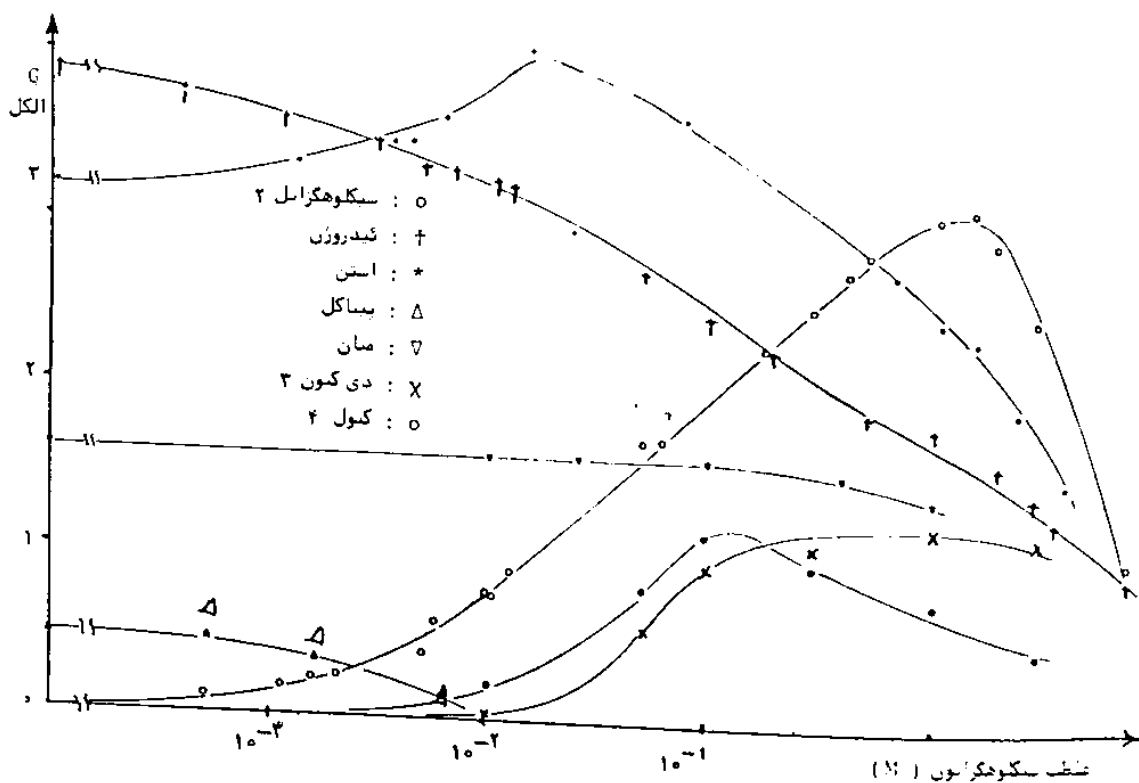
محصولات رادیولیز محلول کتون در ۲- پروپانل :

متان، تیدروژن، استن، استالدئید و پیناکل مهمترین مواد حاصل از رادیولیز ۲- پروپانل خالص است (۲۰۱). از رادیولیز مخلوط کتون - الکل مواد دیگری نیز تولید می‌شود که از کتون ایجاد می‌گردد. وقتی سیکلوهگزانون ۱ بکار رود مواد حاصل عبارتند از :  
سیکلوهگزانل ۲، (۲- سیکلوهگزانونیل) - سیکلوهگزانون ۳ و ۳ - (۲- هیدراکسی - پروپیل) سیکلوهگزانون ۴ :



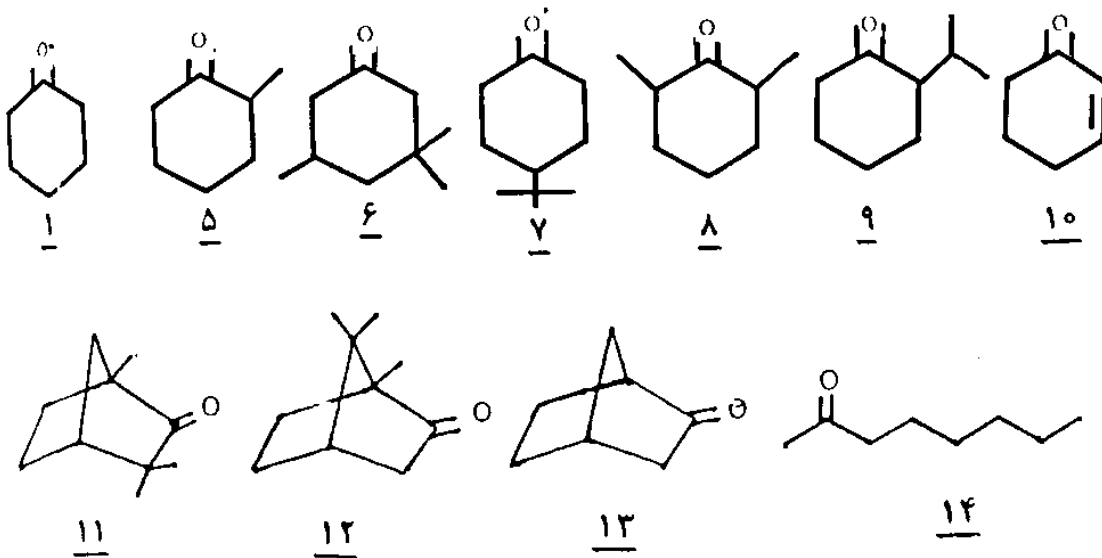
\* مقدار  $G$  (G Value): تعداد ملکولهای تولید ویا مصرف شده در ازای  $10^6$  الکترون ولت انرژی جذب شده است که بهراندمان رادیوشیمیکی و یا Radiation Chemical Yield نیز موسوم می‌باشد.

در حضور سیکلوهگزانون مقدار مواد حاصل از ۲- پروپانل دستخوش تغییراتی می شود. هیدروژن و پیناکل کاهش می یابد، ولی متان تا غلظت نسبتاً بالائی از سیکلوهگزانون ثابت می ماند. استن، روند یک نواختی را طی نمی کند زیرا در ابتداء با افزایش غلظت سیکلوهگزانون، زیاد می شود و سپس کاهش می یابد. در این حال تنزل پیناکل سریع است و به سرعت به صفر نزدیک می گردد. در شکل ۱ تغییرات ارزش G عمده ترین مواد از اثر پرتوگاما روی محلول ۲- پروپانل سیکلوهگزانون رسم شده است.

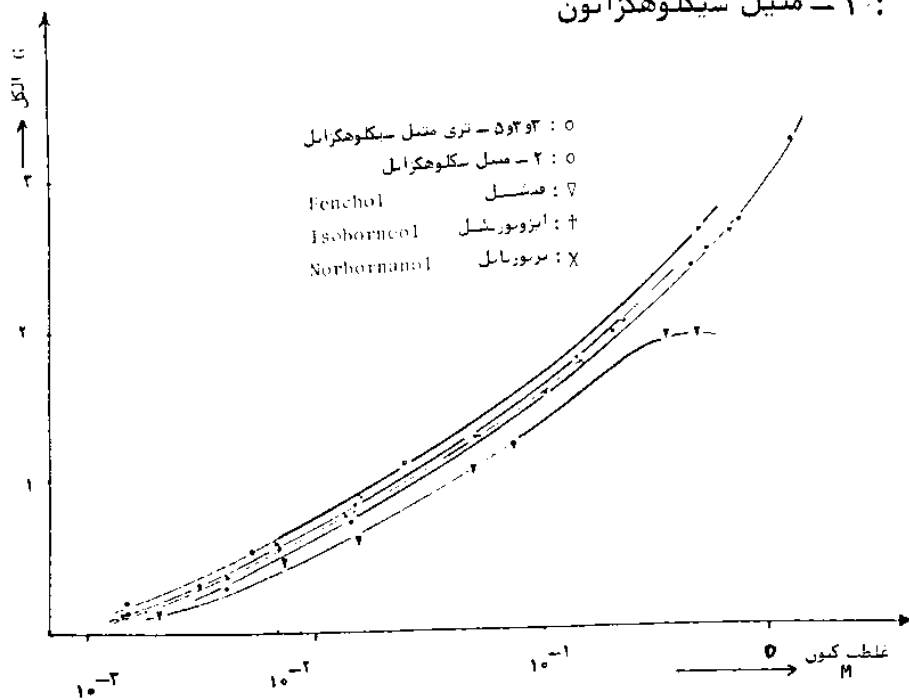


شکل ۱- تغییرات مقدار G عمده ترین محصولات رادیولیز ۲- پروپانل سیکلوهگزانون نسبت به غلظت مولار سیکلوهگزانون

در مقابل کاهش مواد حاصل از الکل، مقدار سیکلوهگزانل افزایش می‌یابد. این امر در مورد کتونهای دیگر نیز صادق است. در زیر کتونهایی که مورد مطالعه قرار گرفتند و در شکل ۲ تغییرات مقدار G الکلهای حاصل از چندین کتون دیده می‌شود.



- ۱ : سیکلوهگزانون ،  
 ۲ : ۳ و ۵ - تری متیل سیکلوهگزانون ،  
 ۳ : ۲ و ۶ - دی متیل سیکلوهگزانون ،  
 ۴ : ۴ - ترشیر بوتیل سیکلوهگزانون ،  
 ۵ : ۲ - متیل سیکلوهگزانون ،  
 ۶ : ۲ و ۶ - ایزوپروپیل ۵ - متیل سیکلوهگزانون ،  
 ۷ : فنشون ،  
 ۸ : ۲ و ۶ - ایزو پورنیل سیکلوهگزانون ،  
 ۹ : ۲ - نربورنانون ،  
 ۱۰ : سیکلوهگزانون ،  
 ۱۱ : فنشون ،  
 ۱۲ : کامفر ،  
 ۱۳ : نربورنانون ،  
 ۱۴ : ۲ - اکتانون ،  
 ۱۵ : ۲ - متیل سیکلوهگزانون

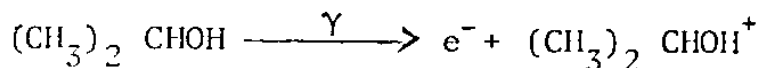


شکل ۳ - تغییرات مقدار G الکلهای حاصل از چند کتون

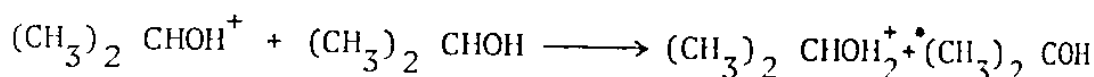
بحث و توجیه مکانیسم واکنش احیاء تابشی ( Radioreduction ) کتون :

۱- الکترون مسئول احیاء کتون :

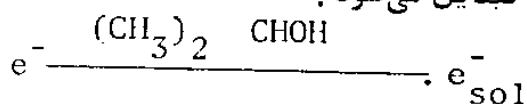
با عبور پرتو یونیزان از محلول رقیق ۲- پروپانل - کتون ، احتمال اثر مستقیم پرتو روی کتون ناچیز است . یونیزاسیون الکل ، نخستین پدیده‌ای است که رخ می‌دهد (۲۰۱) :



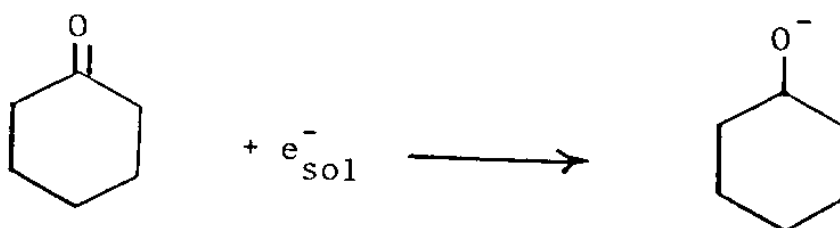
سپس یون مثبت ، یک اتم هیدروژن از الکل جدا می‌کند :



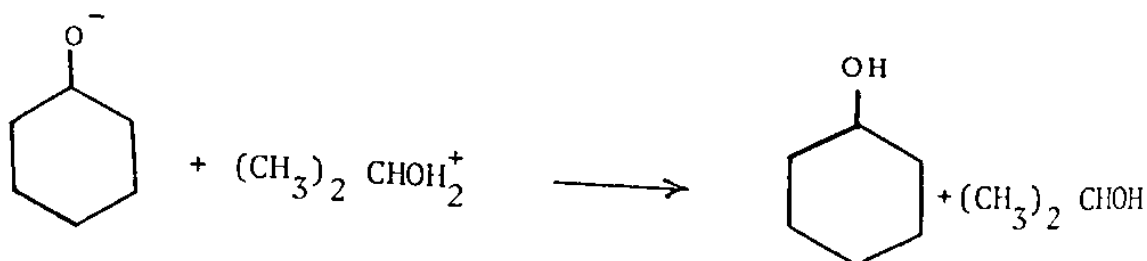
الکترون جدا شده بلافاصله به الکترون سولواته تبدیل می‌شود :



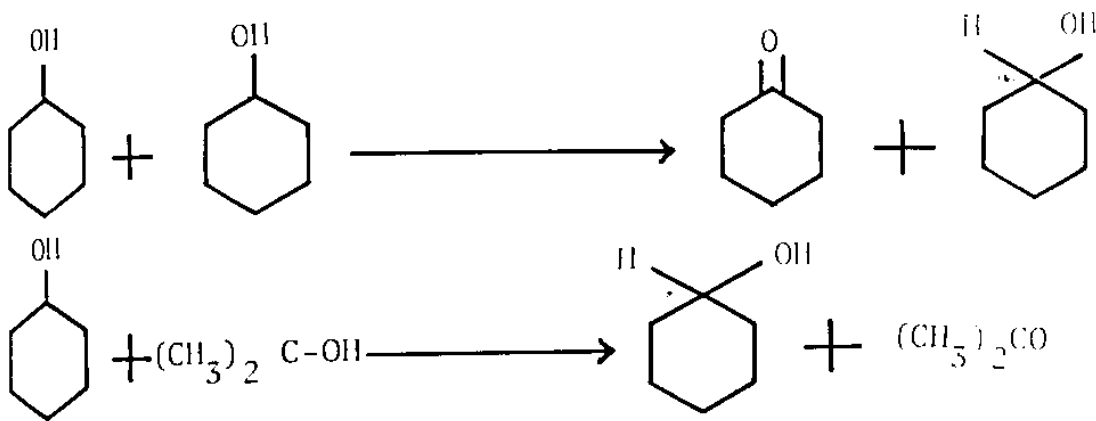
در الکل خالص الکترون سولواته توسط مولکول الکل ، یون مثبت و یا اجزاء فعال دیگر که از الکل تولید می‌شوند ، جذب و خنثی می‌گردد (۱۰۹ و ۱۰۹) . در حضور کتون قسمت مهمی از الکترون سولواته جذب آن می‌شود و رادیکال آنیونی پدید می‌آید که بسیار فعال است :



رادیکال مزبور تمایل فراوان به جذب پروتون دارد ، پس از جذب به رادیکال تیدرکسی سیکلوهگزیل تبدیل می‌شود :



رادیکال تیدرکسی سیکلوهگزیل به فرمهای مختلف می‌تواند به الکل تبدیل شود :



برای اثبات نقش الکترون سولوات در احیاء کتون دو گونه بررسی بعمل آمد :

الف- در نخستین روش از ترکیباتی که قوای زیادی در جذب الکترون آزاد دارند مانند نیترو متان ، نیترا لیتیموم و نفتالین استفاده گردید (۱۱) . این مواد در جذب الکترون سولوات با کتون رقابت می نمایند . بد محلولهایی از ۲- پروپانول سیکلوهگزانون مقادیر متفاوتی از یکی از این ترکیبات افزوده و در معرض تابش گاما قرار داده شد . در هر سد مورد مقدار سیکلوهگزانول بدست آمده ، کاهش قابل ملاحظه ای داشته است . بطوریکه نیترو متان در غلظت برابر غلظت سیکلوهگزانون ، مقدار G سیکلوهگزانول راحتی تا ۵۰ درصد پائین می آورد .

ب- در دومین روش از پالس رادیولیز ( Pulse radiolysis ) که تکنیک دقیق ، سریع و جدیدی جهت تعیین مقدار اجزاء واسطه است (۱۲) ، استفاده شد . هریک از اجزاء فعال از قبیل الکترون سولوات ، رادیکال آنیون و رادیکال هیدروکسی سیکلوهگزانول در ناحیدای از نور مرئی یا ماوراء بنفش جذب دارند . با اندازه گیری مقدار نور جذب شده ، در طول موج جذبی ویژه هر جزء ، مقدار هریک از مواد واسطه تعیین گردید . الکترون سولوات ، در ۲- پروپانول ، در ناحید مرئی جذب دارد (۱۳ و ۱۴) . این ذره در ۶۰۰ nm تعیین مقدار شد . آزمایشات بعمل آمده نشان داده است که ذره مزبور در حضور کتون سریع تر از الکل خالص محلول می گردد . ثابت سرعت جذب الکترون سولوات توسط سیکلوهگزانون برابر  $K = (4/5 \pm 0/6) \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  بدست آمد . این مقدار اندکی کوچکتر از مقدار یافتند شده (۱۵) ،  $K = 7/8 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  ، برای سیکلوهگزانون در آب می باشد ، اما بسیار نزدیک به مقدار بدست آمده (۱۶) ،  $K = 4/7 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  ، برای استن در اتانل است .

دو آزمایش مزبور نقش الکترون سولوات را در احیاء کتون آشکار می کند . با متد پالس رادیولیز ، تشکیل و وجود رادیکالها نیز اثبات گردید ، برای این منظور اندازه گیریها در ناحید ۲۵۰ تا ۳۰۰ nm بعمل آمد . علاوه بر این روش ، با متد صید رادیکال به وجود رادیکالها در محلول پی برده شد . آزمایش به روش زیر انجام گرفت :

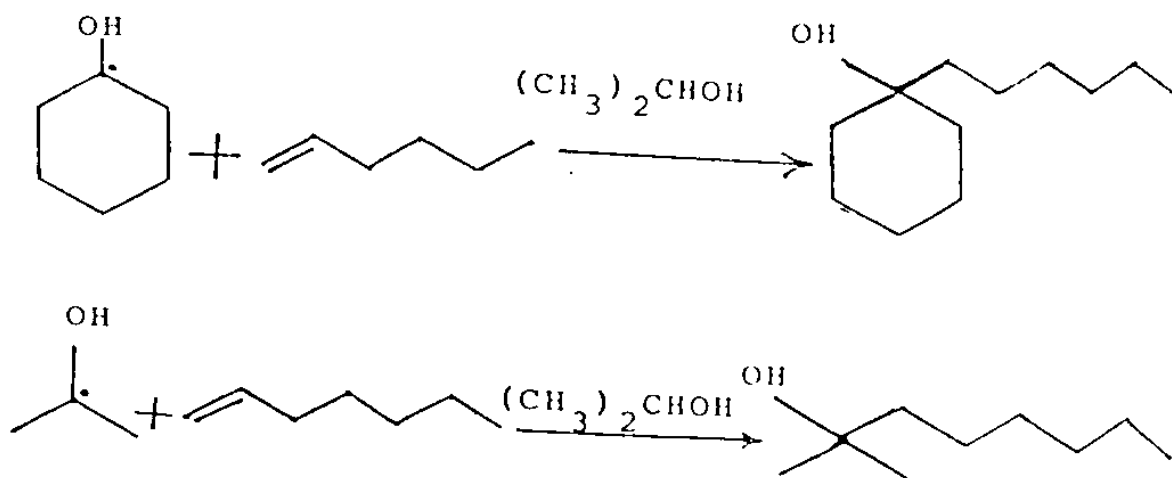
جدول ۱: اثر مواد حاد الکترون در کاهش مقدار سیکلوهکزانل:

سنترومان (مول در لیتر) M	ارزش G سیکلوهکزانل II	سرات لسوه (مول در لیتر) M	ارزش G سیکلوهکزانل	غالب (مول در لیتر) M	ارزش G سیکلوهکزانل I
0	2/3	0	2/3	0	0/8
$3/2 \times 10^{-3}$	2/25	$7 \times 10^{-3}$	2/2	$1 \times 10^{-3}$	0/8
$1/9 \times 10^{-2}$	2/15	$2/2 \times 10^{-2}$	2/1	$5 \times 10^{-2}$	0/8
$7/4 \times 10^{-2}$	1/95	$7 \times 10^{-2}$	1/95	$1 \times 10^{-2}$	0/72
$1/9 \times 10^{-1}$	1/1	$1/6 \times 10^{-1}$	1/6	$5 \times 10^{-2}$	0/39

- غلظت سیکلوهکزانول برابر  $M = 0/01$

- غلظت سیکلوهکزانول برابر  $M = 0/2$

در نوبتی، ۱- هگزین بعنوان جاذب رادیکال شناخته شده است (۱۷). محلولهایی از ۲- پروپیل- سیکلوهکزانول در حضور ۱- هگزین در ناسیر بایش کاما قرار گرفت. رادیکالهای نیدرکی، سیکلوهکزیل و نیدرکی از پروپیل حاصله، صید ۱- هگزین شده، محصول جدا گردیده و ساسائی شد.

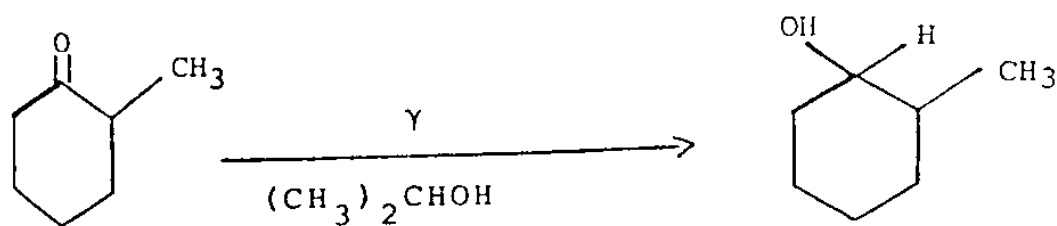
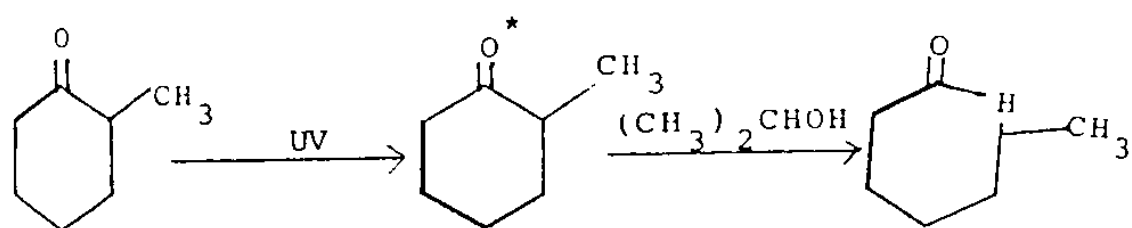
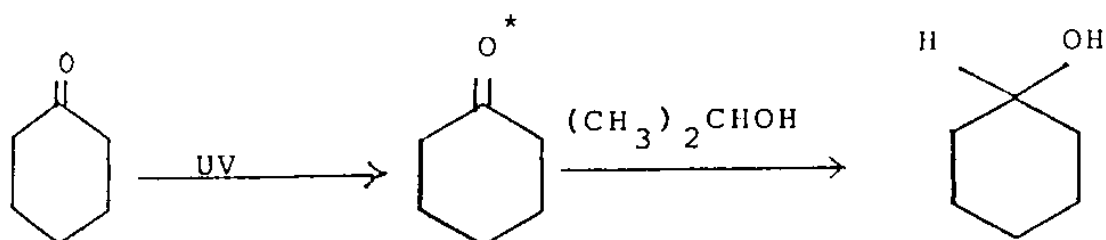


۲- نقش حالت برانگیخته\*

پرتو III نیز موجب احیاء شدن کتون در محلول الکی آن می شود. نظر بد اینکه انرژی پرتو III در حدی است که نمی تواند بونیزاسیون ایجاد کند، پس احیاء کتون باید بر مکانیسم دیگری استوار باشد. (۱۸ و ۱۷) نشان دادند که حالت برانگیخته، سیکلو- هگزانون، مسئول احیاء آن است. کتونهای زنجیری و کتونهای حلقوی که حاوی شاخه جانبی در موقعیت آلفا باشد، احیاء نشده و در عوض دچار کسختگی مولکولی می شوند (۱۹) در حالیکه با پرتو کاما انواع کتون، احیاء می گردد که در این حال کسختگی دیده نمی شود.

\* Excited

در فتولیز، محلول کتون در ۲- پروپانل، حالت برانگیخته\*  $\pi$  کتون سیر می‌شود که این جسم احیاء شده و به الکل تبدیل گردد. در برخی از کتونها این حالت موجب شکسته شدن اتصال مجاور عامل کربنیل می‌گردد. چون در احیاء کتون با پرتو گاما، کسبختگی پیوند وجود ندارد، پس مکانیسم دو روش باید متفاوت باشد. بنابراین در رادیولیز، حالت برانگیخته کتون نمی‌تواند نقشی داشته باشد.



### ۳- اثر فرم انولی

آزمایش دیگری در محیط قلیائی، پتاس، بعمل آمد. دو کتون که از نظر ساختمانی بسیار متفاوت هستند یعنی فنشون ۱۱ و سیکلوهگزانون ۱ در غلظت‌های مختلفی از پتاس در معرض تابش گاما قرار داده شد. سیکلوهگزانون فرم انولی دارد، درحالیکه فنشون به علت عدم وجود تیدروژن در موقعیت آلفای عامل کربنیل، به این فرم تبدیل نمی‌شود.



آزمایش انجام شده براساس داده است که با افزایش غلظت پتاس راندمان تولید (از ۱۱۰ سیکلوهکرایل برعکس برمی می‌کند ولی در فنشون چنین نیست. در جدول شماره ۲ نتایج تحت آمده جمع آوری شده است.

جدول ۲: اثر پتاس روی مقدار (I) الکل خالص از رادیولیز ۲- پروپانل - کتون

ب - کتون فاقد فرم اتولی

مقدار G فنشون II	پتاس (مول در لیتر) M
۱/۰۷	۰
۰/۹	۱۰ <sup>-۴</sup>
۰/۳۳	۱۰ <sup>-۳</sup>
۰/۰۸	۱۰ <sup>-۲</sup>

الف - کتون دارای فرم اتولی

مقدار (I) سیکلوهاکرایل	پتاس (مول در لیتر) M
۲/۵	۰
۲/۴	۱۰ <sup>-۴</sup>
۲/۵۵	۱۰ <sup>-۳</sup>
۳/۸	۵×۱۰ <sup>-۲</sup>

I - غلظت سیکلوهاکرایل برابر M ۰/۳

II - غلظت فنشون برابر M ۰/۳

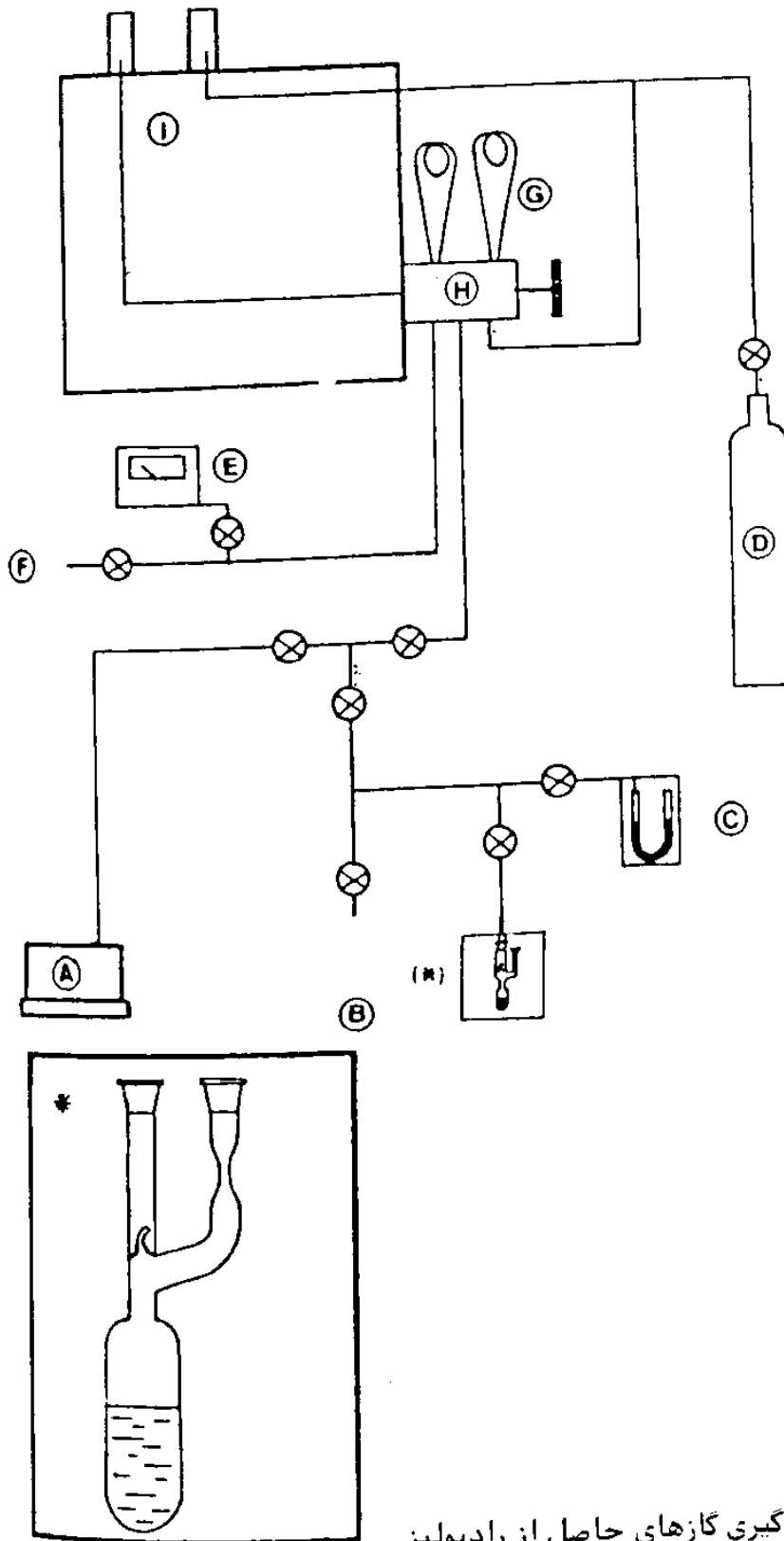
روش کار و وسایل:

منبع برنو کاما تک کاماسل (GammaCell ۲۲۰) است که دزی برابر  $382 \text{ h}^{-1} \text{ Gray}^*$  به نمود می‌دهد. نمونه‌ها را به حجم ۳ ml در لوله پیرکس (بد قطر داخلی ۱۶ میلیمتر) قرار داده و در آن خلأ ای با  $10^{-6}$  میلیمتر جنود ایجاد می‌کردند. برای این منظور از مند ایجاد خلأ بد کمک ازت مانع استفاده شد. بدیسی ترنس که ۸ لوله را به ۸ سر متصل بد سمت خلأ وصل کرده و لوله‌ها را در ازت مایع قرار داده با محنوی آن منجمد کردند. پس از انجماد هوای داخل آن با پمپ کشیده می‌شود. در این موقع سر رابط را بسند و نمود داخل لوله را ذوب کردند و سپس محلول بد کمک ازت مانع منجمد می‌کردند و مجدداً محنوی داخل لوله خلأ می‌شود. با تکرار ۴ تا ۵ بار خلأ مورد نظر بدست می‌آید. بالاخره با انجماد مجدد، لوله بد کمک شعاعه لحیم می‌گردد. در هر لوله ۳ میلی‌لیتر فضای خالی جهت جمع‌آوری گازهای حاصل از

\* 1 Gray = 100 Rad

رادیولیز پیش‌بینی می‌شود.

محصولات (مایع و گاز) حاصل از ۲- پروپانل با متد گاز کروماتوگرافی و بد کمک استاندارد، شناسائی و تعیین مقدار گردید. برای اندازه‌گیری محصولات گازی شکل (متان و ئیدروژن) دستگاهی مطابق شکل ۳ آماده شد:



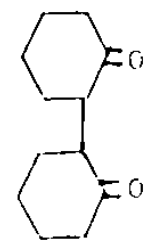
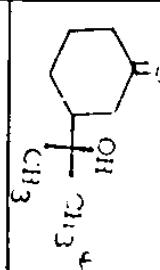
- A: پمپ
- B: مسیر گاز استاندارد
- C: مانومتر جیودای
- D: کپسول گاز حامل
- E: کنترل کننده خلاء
- F: بطرف هوای آزاد
- H: قسمت تزریق
- I: کروماتوگرام

شکل ۳: دستگاه اندازه‌گیری گازهای حاصل از رادیولیز

مواد حاصل از کوسینا پس از غلیظ محلول با متد گاز کروماتوگرافی و با درجه خلوص بسیار خوب جمع آوری گردید و با استاندارد که اغلب با روش شیمیائی سنتز می گردید ، مقایسه می شد . مطالعه ساختمان مولکولی ترکیب های شماره ۳ و ۴ با متدهای اسپکتروسکوپی جرم ، NMR پروتون و NMR کربن ۱۳ انجام گرفت و از IR نیز کمک گرفته شد ، اطلاعات بدست آمده در جدول شماره ۳ جمع آوری شده است .

جدول ۳ : داده های اسپکتروسکوپی محصولات سنگین حاصل از رادیولیز

۲- پروپیل - سیکلوهکسانل

اسپکتروجرم	$^{13}\text{C}$ NMR ppm	پروتون NMR ppm	IR و $\text{Cm}^{-1}$	محصول
۱۹۴ ( $\text{M}^+$ ) ۱۷۶ ۱۴۸ ۱۳۷ ۹۸	۲۵/۶    ۲۵/۲* ۲۸       ۲۶/۷۲ ۳۰/۱     ۲۹/۲۶ ۴۲/۳    ۴۱/۶۹ ۵۰/۳     ۴۹ ۲۰۹/۶    ۲۰۸/۵ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	—	۲۹۴۰ ۲۸۶۰ ۱۷۱۰ ۱۵۰۰ (KBr)	 ۳
۱۵۶ ( $\text{M}^+$ ) ۱۴۱ ۱۳۸ ۹۸	۲۵/۵ ۲۶/۸ ۴۱/۲ ۴۹/۹ ۲۱۰ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	a = ۱/۲۰ b = ۳/۲۵ ۹H = ۱/۵-۲/۸ $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$	۳۴۴۰ ۱۷۱۰ (KBr)	 ۴

\* این محصول مخلوط نامساوی از دو دی استروئو ایزومر است .

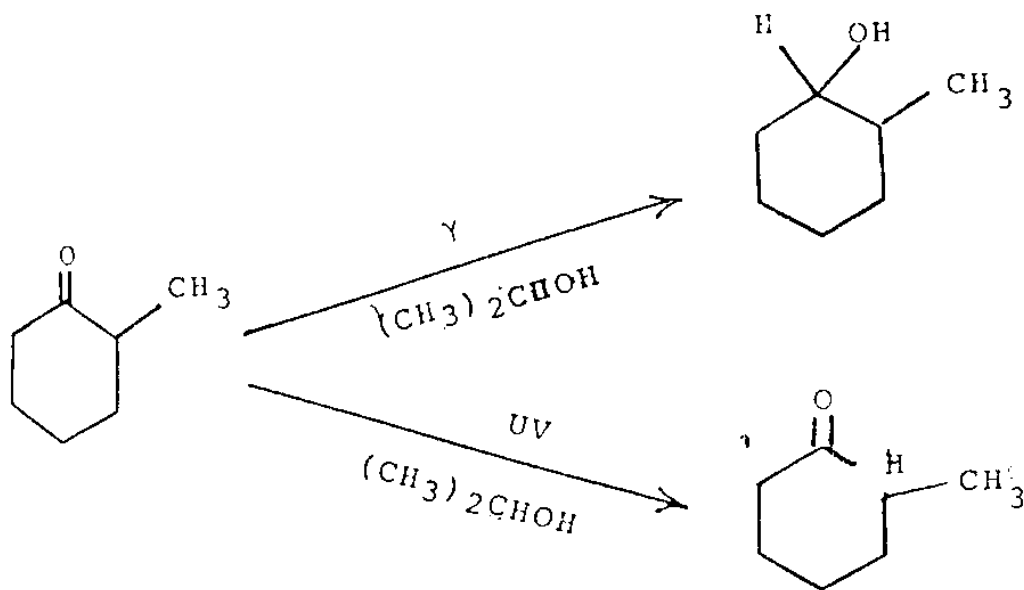
اندازگیری دز با متد دزیمتری فریک (۲۰) بعمل آمد . در متد پالس رادیولیز از ذرات الکترون با انرژی  $1/75 \text{ MeV}$  استفاده شد . ذرات مزبور در مدت بسیار کوتاه ،  $8 \text{ nSec}$  از مولد Febetron FEB 707 که دزی برابر  $1 \text{ k Gray/Cm}^2$  ارائه می دهد ، ایجاد می شود . منبع نوری یک لامپ  $450 \text{ W Xenon}$  که نوری با طول موج  $220 - 820 \text{ nm}$  تولید می کند ، بوده است .

نتیجه:

مکانیسم احیاء کتون در حضور یک دهنده ئیدروژن (۲- پروپانل) در فتولیز و رادیولیز متفاوت است. در فتولیز پرتو UV، ملکول برانگیخته ایجاد می‌کند. این حالت در ملکولهای زنجیری و کتونهای حلقوی شامل شاخه جانبی در موقعیت آلفا، سبب قطع پیوند مجاور عامل کربونیل می‌گردد ولی در رادیولیز انواع کتون احیاء می‌شود. بنابراین در این روش حالت برانگیخته کتون نمی‌تواند نقش اساسی در احیاء آن داشته باشد.

احیاء کتون در رادیولیز طی چندین مرحله انجام می‌گیرد. ابتدا الکترون حاصل از یونیزاسیون الکل توسط کتون جذب شده و یک رادیکال آنیون تولید می‌شود، سپس رادیکال مزبور یک پروتون جذب کرده و به رادیکال ئیدرکسی مربوطه بدل می‌گردد که این رادیکال پیشتاز ستن است. بدهکمک ۱- هگزن و در طی یک واکنش افزایشی می‌توان به وجود رادیکالهای تشکیل شده پی برد.

افزایش مقدار G سیکلوهگزانل و عدم افزایش مقدار G فنشل در محیط قلیائی نشانه دخالت فرم انولی در توانائی احیاء پذیری کتون در رادیولیز است.



فردانی:

بدینوسیله از منشی‌های بخش شیمی دانشکده علوم سرکار خانم بیکیخت و سرکار خانم اشتیاقی که با وجود اشتغال بسیار، این مقاله را با حوصله و دقت فراوان تایپ نموده‌اند، سپاسگزاری می‌نماید.

## References

1. L.Gilles and J.Sutton, J.Chim. Phys. Physicochim. Biol., 128, 67 (1970).
2. R.A.Basson and H.J.Van der Linde, J.Chem. Soc. Farad. Tran. 1,431,70(1974).
3. K.Y. Lam and J.W. Hunt, Int, J.Radiat. Phys. Chem., 317,7,(1975).
4. D.Razem and W.H.Hamill, J.Phys. Chem., 1625,81, (1977).
5. F.Kiss Collect. Czechoslow, Chem. Comm. 938,34 (1969).
6. C.Von. Von. Sonntag, G. Lang and D.Schultefrohlinde, Chem. Ion.exc. 123,(1967).
7. J.C.Micheau, N.Paillous and H.Lattes., Tetrahedron 441, 31(1975).
8. B.Despax, E.Alipour, J.C.Micheau, N.Paillous and A.Lattes Tetrahedron, 3579, 24(1978).
9. K.N.Jha and G.R.Freeman, J.Chem. Phys. 2846,51 (1969).
10. G.R.Freeman, The radiolysis of alcohols in : "Action chimique et biologique des radiations" 14th Ser. Dir. M.Haissinsky, Masson Edit. Prais (1970).
11. G.V. Burton and K.G.Kemsly, J.Chem Soc.,Farad. 1.466.72 (1967).
12. J.W.Hunt, Earlay Wvents in radiation chemistry In: Advance in radiation chemistry, Vol 5, Johr Willey and Sons Edit.(1976).

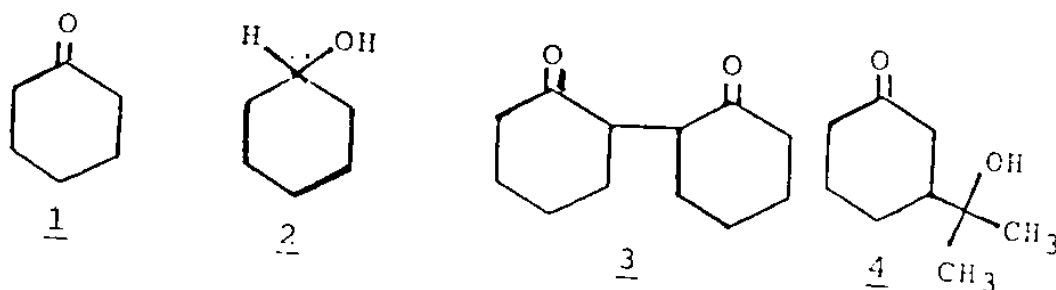
13. M.C.Sauer, S.Arai and L.M.Dorfman., J.Chem. Phys.708,42(1965).
14. G.R.Freeman, NSRD-NBS, Page 48,n 73-6001926 (1974).
15. P.Toffel and A.Heinglein, Ber, Bunsenges. Phys. Chem. 825,80(1976).
16. L.Gilles and A.W.Boyd, Can.J.Chem., 531,54(1976).
17. W.H.Urry, F.W.Stacey, E.S.Huysen and O.O.Juveland, J.A.C.S. 450,76(1954).
18. J.C.Micheau, B.Despax, N.Paillous and A.Lattes, J.Photochem. 269,14(1980).
19. J.C.Dalton and N.J.Torro, Ann.Rev. Phys. Chem. 499, 21(1970).
20. A.Wambersie, Tesis Universite Catholique de louvain(1967).

# RADIOLYSIS OF A MIXTURE OF 2-PROPANOL-KETONES AND ITS COMPARISON WITH PHOTOLYSIS

E. Alipour  
Faculty of Pharmacy, University of Isfahan,  
ISFAHAN, IRAN

## Abstract

A mixture of 2-propanol and a ketone was subjected to gamma rays. The products obtained from pure radiolysis are methane, hydrogen, acetone, and pinacol. In the presence of a ketone, the radiation chemical yields of the products, with the exception of the yield of methane, decrease. At different concentration, the ketone undergoes reduction and is converted into the corresponding alcohol. The substances that have been separated and identified from the radiolysis of cyclohexanone<sup>1</sup> are follows:



In order to investigate the mechanism of the above reaction experiments were carried out in the presence of electron acceptors (e.g. nitromethane, naphthalene, and lithium nitrate) and radical-acceptors (e.g. 1-hexene). The results show that cyclohexanone, like all other ketones, accepts the electron released from the ionization of an alcohol and is converted into a radical anion. This radical anion, then, accepts a proton and is converted into

a hydroxy cyclohexyl radical which, by extracting a hydrogen atom from a second molecule of hydroxy cyclohexyl radical is converted into the corresponding alcohol.

The existence and annihilation of solvated electrons and the formation of radicals was investigated by the method of pulse radiolysis. The results obtained confirm the mechanism proposed above.

In addition, the results of radiolysis of a number of mixtures of ketones 2-propanol were compared with the results of their photolysis. All the ketones investigated were reduced on radiolysis but, on photolysis, the straight-chain ketones and  $\alpha$ -substituted cyclohexanones were not reduced.