



Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. А. КАПУСТИН

## ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

В работах [1—3] показано, что единственным продуктом карбоксилирования метанола и его водных растворов является гликолевая кислота, образование которой объяснялось радикально-рекомбинационным механизмом. Однако относительно низкие выходы гликолевой кислоты, этиленгликоля и формальдегида в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$  в сравнении с выходом первичных продуктов радиолиза указывали на неполноту анализа конечных продуктов. Действительно, последующие исследования радиолиза метанольных и водно-метанольных растворов  $\text{CO}_2$  показали [4, 5], что карбоксилирование  $\text{CH}_3\text{OH}$  приводит к образованию гликолевой и глиоксильной кислот.

В настоящей работе исследован радиолиз метанола и его водных растворов в присутствии  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{CO}_2$  под воздействием  $\gamma$  — излучения  $\text{Co}^{60}$ . Мощность поглощенной дозы 280 рад/с, температура комнатная. В конечных продуктах радиолиза обнаружены и определены гликолевая и глиоксильная кислоты, этиленгликоль, формальдегид и водород. Перекись водорода, органические перекиси, муравьиная и щавелевая кислоты обнаружены не были, а метан и окись углерода появляются лишь при высоких концентрациях метанола при дозах свыше 1 Мрад. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Радиационные выходы продуктов радиолиза, мол/100 эВ

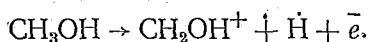
| $\text{CH}_3\text{OH}$ ,<br>моль/л | Кислота         |                   | Этилен-<br>гликоль | Формаль-<br>дегид | Водород |
|------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------|
|                                    | глико-<br>левая | глиокси-<br>ловая |                    |                   |         |
| 0,1                                | 2,7             | 1,0               | 1,5                | —                 | 1,0     |
| 0,5                                | 3,0             | 0,9               | 1,7                | —                 | 1,2     |
| 1,5                                | 3,4             | 0,85              | 1,65               | —                 | 1,3     |
| 3,0                                | 3,9             | 0,9               | 1,7                | 0,12              | 1,5     |
| 5,0                                | 3,1             | 1,2               | 1,95               | 0,19              | 1,8     |
| 15,0                               | 1,9             | 1,8               | 1,15               | 0,61              | 3,5     |
| Чистый<br>спирт                    | 1,3             | 2,8               | 0,5                | 1,0               | 5,1     |

Сравнение выходов формальдегида, этиленгликоля и водорода в присутствии углекислого газа с известными данными по выходам этих про-

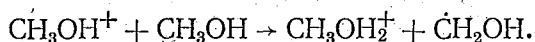
дуктов при радиоллизе чистого метанола и его водных растворов свидетельствует о значительном их снижении. Так, например, в присутствии  $\text{CO}_2$  в 3 М растворе спирта выходы этиленгликоля, формальдегида и водорода меньше соответственно в полтора, четыре и два раза. Особенно обращает на себя внимание снижение выхода этиленгликоля в чистом спирте, достигающее значения 0,5 мол/100 эВ. Снижение выходов указанных продуктов связано с активным вмешательством в протекающие процессы углекислого газа, о чем свидетельствует образование гликолевой и глиоксильной кислот.

Углекислый газ играет роль эффективного акцептора электронов. В работе [6] найдено, что константа скорости захвата электронов углекислым газом равна  $2,1 \cdot 10^{12} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Столь высокая константа указывает на возможность реакции  $\text{CO}_2$  с «сухим» электроном. Высокая реакционная способность  $\text{CO}_2$  по отношению к электронам позволяет предположить, что большая часть электронов захватывается с образованием ион-радикалов  $\dot{\text{COO}}^-$ .

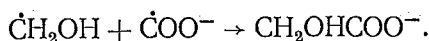
В чистом спирте в результате первичного акта взаимодействия ионизирующего излучения происходит ионизация молекул метанола с образованием [4—6] пар ионов на 100 эВ, включая осколочные ионы:



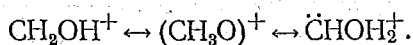
К моменту захвата электронов часть ионов метанола, согласно [7], превращается в радикальные продукты:



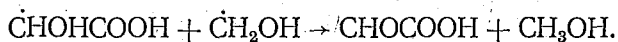
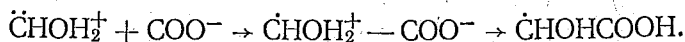
Взаимодействие  $\dot{\text{CH}}_2\text{OH}$  и  $\dot{\text{COO}}^-$  приводит к образованию гликолевой кислоты:



В чистом спирте, без добавок  $\text{CO}_2$ , парная рекомбинация ионов  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  и  $\bar{e}$  приводит к образованию  $\text{H}$ . При образовании гликолевой кислоты расходуются  $\text{H}$  и  $\dot{\text{CH}}_2\text{OH}$  с общим выходом 2,6, что уменьшает на 1,3 выход этиленгликоля. Глиоксильная кислота при карбоксилировании чистого спирта является основным продуктом. Мы предполагаем, что механизм образования глиоксильной кислоты связан с взаимодействием иона  $\dot{\text{COO}}^-$  с осколочным ионом метанола, предшественником формальдегида  $(\text{CH}_3\text{O})^+$ . Вероятно, наряду с такой конфигурацией этого иона и иона  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ , обсуждаемых в работах [8, 9]), возможно и существование иона  $\dot{\text{CHON}}_2^+$ , т. е. ион  $(\text{CH}_3\text{O})^+$  может существовать в нескольких формах:



Тогда по реакциям:



образуется глиоксильная кислота.

Если принять, что на образование каждой из кислот и этиленгликоля пошло по две первичные частицы, а на остальные продукты по одной, тогда в чистом спирте выход таких частиц, согласно [10, 11], составляет 10,1, в присутствии же  $\text{CO}_2$ , по нашим данным, 10,2.

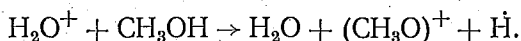
Следует отметить, что выход восстановительной частицы  $\dot{\text{COO}}^-$  равен суммарному выходу гликолевой и глиоксильной кислот и составляет 4,1 частиц/100 эВ, что близко к предсказанному выходу начальной ионизации спирта.

При добавлении воды к спирту картина выходов продуктов радиолиза изменяется. С повышением содержания воды в растворе наблюдается увеличение выходов гликолевой кислоты и этиленгликоля и падение выходов глиоксильной кислоты и формальдегида.

В водных растворах, как и в системе  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ , все электроны, или большая их часть, возникшие в результате ионизации молекул воды или спирта, должны захватываться углекислым газом. Мы полагаем, что в образовании тех карбоксил-ионов  $\text{COO}^-$ , реакции которых приводят к появлению гликолевой кислоты, принимают участие сольватированные электроны, выход которых в чистом метаноле составляет примерно 1,2 [6] и увеличивается пропорционально электронной доле воды в растворе, что хорошо коррелирует с ростом выхода гликолевой кислоты.

Линейное падение выхода глиоксильной кислоты с ростом содержания воды в растворе связано с уменьшением выхода ионов  $(\text{CH}_3\text{O})^+$ . Однако интересно отметить, что  $G(\text{HCOCOON})$  в 3 М растворе  $\text{CH}_3\text{OH} \sim 0,9$  мол/100 эВ, что соответствует такому же выходу иона  $(\text{CH}_3\text{O})^+$ , в то время как прямое действие излучения на метанол могло бы обеспечить выход иона  $(\text{CH}_3\text{O})^+ \sim 0,3$  иона/100 эВ.

Дополнительным источником ионов  $(\text{CH}_3\text{O})^+$ , вероятно, является процесс ионизации метанола ионами воды. Учитывая, что потенциал ионизации воды 12,6 эВ, а потенциал появления ионов с массой 31 11,5—12,5 эВ, становится возможной реакция



Баланс по выходу радикалов и восстановительной частицы в водных растворах, рассчитанный по выходу продуктов, представлен в табл. 2.

Таблица 2

Баланс выхода активных частиц

| $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , моль/л | 0,1 | 0,5 | 1,5 | 3,0 | 5,0 | 15,0 | Чистый спирт |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|--------------|
| $G(\dot{\text{R}})$                 | 6,8 | 7,3 | 7,6 | 8,4 | 8,0 | 7,2  | 7,1          |
| $G(\text{COO}^-)$                   | 3,7 | 3,9 | 4,3 | 4,8 | 4,3 | 3,7  | 4,1          |

Хотя механизм образования продуктов радиолиза во всем концентрационном интервале спирта в водных растворах следует считать одинаковым, обращает на себя внимание экспериментальный выход продуктов радиолиза в области концентраций 1,5—3 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В данной области выход этиленгликоля практически постоянен ( $\sim 1,6$  мол/100 эВ), формальдегида почти нет, выход гликолевой кислоты имеет максимальное, а глиоксильной минимальное значение.

При таком же содержании спирта в воде растворимость углекислого газа наименьшая [12].

Мы считаем, что причина данного явления заключается во влиянии структурной упорядоченности растворов на протекающие процессы.

Влияние структурной упорядоченности водных растворов на выход продуктов радиолиза отмечалось в ряде работ [13—15]. В этой области концентраций спирта структура растворов наиболее упорядочена, что приводит к улучшению стабилизации электронов в результате сольватации, тем более, что при наличии большого числа «полостей» в упорядоченной структуре часть из них выступает в виде ловушек электронов.

Эти условия должны приводить к существенному возрастанию выхода  $\dot{\text{e}}_s$  и, следовательно, к выходу гликолевой кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gütlbauer G., Getoff N.—Z. für Phys. Chem. N. F., 1965, B. 47, S. 299.
2. Getoff N., Gütlbauer G.—Intern. J. appl. Radiat. and Isotopes, 1966, B. 17, S. 341.
3. Getoff N., Gütlbauer G.—Österr. Chem. Ztg., 1966, B. 67, S. 373.
4. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
5. Weiss J.—Radiation Research Suppl., 1964, v. 4, p. 141.
6. Яковлев Б. С. Сессия по вопросам радиационно-химических превращений органических соединений.—Тез. докл.—Минск, 1972.
7. Thynne J. C., Amenu-Krodo F. K., Garrison A. C.—Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1655.
8. McTigue P. T., Sime J. M.—Austr. J. Chem., 1963, v. 16, p. 592.
9. Ollah G. H., O'Brien D. H., Colin M.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3582.
10. Baxendale J. H., Mellows F. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4720.
11. Meshitsuka G., Burton M.—Radiation Research, 1958, v. 8, p. 285.
12. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
13. Карасев А. Л., Ларин В. А., Веселовская Н. В. и др.—Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 325.
14. Шубин В. И., Долин П. И.—Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 382.
15. Шубин В. И., Долин П. И. Доклад на XX конгрессе Международного Совета по теоретической и прикладной химии.—М., 1965.

Поступила в редакцию  
26.01.79.

Кафедра радиационной химии  
и химической технологии

УДК 541.147

Е. Б. МАКАРЕВИЧ, А. А. КУЗЬМИЧЕВ, Т. П. КАТАЕВА,  
В. В. СВИРИДОВ, Д. Г. КУЛАГИН, В. К. ЖУРАВЛЕВ

### О ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ ГАЛОГЕНИД КАДМИЯ — ГАЛОГЕНИД МЕДИ (I)

Некоторые гетерогенные пленочные системы (галогенид свинца — серебро [1], галогенид меди — галогенид серебра [2]) характеризуются гораздо большей светочувствительностью по сравнению с соответствующими индивидуальными галогенидами. Стимулирование протекающих в них фотохимических процессов связано с возможностью эффективного разделения электронов и дырок, появляющихся под действием поглощаемого системой света.

Проведенное нами исследование показало, что значительное повышение светочувствительности при использовании гетерогенных структур характерно для пленок, полученных совместным напылением хлорида, бромиды или йодида кадмия с хлоридом или бромидом меди (I) в различных соотношениях.

В данном сообщении рассматриваются некоторые результаты исследования фотохимических процессов, протекающих в пленочной системе  $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ .

Пленки  $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$  получали путем вакуумного термического испарения смеси исходных компонентов, взятых в определенном соотношении, с последующей конденсацией паров на стеклянные подложки. Рентгенографическое исследование полученных пленок не позволило обнаружить в них наличия каких-либо новых кристаллических фаз. Дифрактограммы напыленных на подложку и дополнительно прогретых при 200°C пленок не отличались от дифрактограмм механической смеси компонентов. Прогревание напыленных пленок при 200°C, не сопровождавшееся какими-либо фазовыми превращениями, приводило к заметному повышению их светочувствительности.

Исследование пленок различных составов показало, что значительной светочувствительностью обладают уже пленки, содержащие лишь 10 мол. % одного из компонентов, в то время как чистые компоненты