

# О ВЛИЯНИИ СОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Ранее нами показано [1, 2], что в процессе радиационно-химического карбоксилирования структурная упорядоченность растворов  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  влияет на выход образования гликолевой кислоты. В настоящей работе эти исследования продолжены, поставлены эксперименты с добавками солей щелочных металлов — фторидов и хлоридов Li, Na и Cs, так как присутствие солей в водных растворах существенно влияет на структуру воды [3]. Концентрация солей в водно-метанольных растворах (1,5—5,0 моль/л  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) составляла  $(0,4-4,0) \cdot 10^{-2}$  моль/л; содержание углекислого газа в жидкой фазе —  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л; поглощенная доза — 1,2 Мрад, температура облучения комнатная. Ошибка эксперимента не превышала 10—12%.

Величины накопления, мкмоль/мл, продуктов радиолиза  
системы  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в присутствии солей  
щелочных металлов. D = 1 Мрад

| $\text{C}_{\text{CH}_3\text{OH}}$<br>моль/л     | 1,5                   | 3,0  | 5,0  | 1,5           | 3,0 | 5,0  | 1,5          | 3,0  | 5,0  | 1,5     | 3,0  | 5,0  |
|-------------------------------------------------|-----------------------|------|------|---------------|-----|------|--------------|------|------|---------|------|------|
| Соль*<br>( $0,4-4$ ) $\times 10^{-2}$<br>моль/л | Гликолевая<br>кислота |      |      | Этиленгликоль |     |      | Формальдегид |      |      | Водород |      |      |
| —                                               | 3,45                  | 3,8  | 3,2  | 0,85          | 0,9 | 0,9  | 0,08         | 0,12 | 0,18 | 1,6     | 1,8  | 2,2  |
| LiF                                             | 2,0                   | 2,0  | 2,05 | 0,85          | 0,8 | 0,85 | 0,05         | 0,07 | 0,11 | 1,3     | 1,5  | 2,1  |
| LiCl                                            | 2,1                   | 2,05 | 2,0  | 0,09          | 0,9 | 0,85 | 0,07         | 0,09 | 0,13 | 1,6     | 1,8  | 2,2  |
| NaF                                             | 1,95                  | 2,0  | 2,1  | 0,9           | 0,9 | 1,0  | 0,05         | 0,06 | 0,07 | 1,1     | 1,3  | 1,65 |
| NaCl                                            | 2,1                   | 2,1  | 2,0  | 0,9           | 1,0 | 1,0  | 0,06         | 0,07 | 0,08 | 1,1     | 1,35 | 1,6  |
| CsF                                             | 2,0                   | 2,15 | 1,95 | 0,7           | 0,8 | 0,8  | 0,06         | 0,07 | 1,08 | 1,0     | 0,9  | 1,0  |
| CsCl                                            | 2,0                   | 2,1  | 2,05 | 0,8           | 0,8 | 0,85 | 0,06         | 0,08 | 0,09 | 1,0     | 1,0  | 1,1  |

\* Приведены усредненные значения, так как по данным экспериментов выход продуктов радиолиза не зависит от концентрации соли в данном интервале концентраций.

В таблице представлены данные по образованию гликолевой кислоты, этиленгликоля, формальдегида и водорода, полученные при радиолизе системы  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в зависимости от вида соли. Приведенные результаты позволяют отметить, что концентрация кислоты в исследуемом интервале концентраций спирта в присутствии солей практически одинакова, в то время как в их отсутствии выход гликолевой кислоты выше и наблюдается экстремальная зависимость. Концентрация этиленгликоля остается в пределах ошибки эксперимента практически неизменной в сравнении с соответствующими бессолевыми растворами.

В работах [2] нами показано, что предшественником гликолевой кислоты является  $\bar{e}_{aq}$ .

Согласно [4], присутствие в растворе ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{Cs}^+$  концентрацией  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л не оказывает заметного влияния на скорость спада оптического поглощения  $\bar{e}_{aq}$ . Найдено, что константы скоростей реакций  $\bar{e}_{aq}$  с этими катионами  $< 5 \cdot 10^5$  моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кроме того, в работе [5] пришли к выводу, что данные ионы, видимо, не восстанавливаются гидратированными электронами. Низкой реакционной способностью по отношению к  $\bar{e}_{aq}$  отличаются также анионы  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  [6]. Можно считать

поэтому, что присутствующие в исследуемом растворе ионы не могут конкурировать с углекислым газом за  $\bar{e}_{aq}$ , константа скорости захвата электрона которым, согласно [7], равна  $2,1 \cdot 10^{12}$  моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Введенные в полярную жидкость ионы нарушают структуру растворителя на больших расстояниях вокруг ионов [8]. В водных и водно-спиртовых растворах галоидов щелочных металлов проявляется конкуренция двух эффектов [9]:

а) разрушения структуры воды ионами, особенно сильного при низких температурах и больших аннионах ( $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ) и образования гидратированных комплексов  $Me^+$ ;

б) уменьшения ориентации молекул воды во вторичном гидратном слое в ряду от  $Li^+$  к  $Cs^+$ .

Однако несмотря на то, что  $Li^+$  является структурообразующим агентом (положительная гидратация),  $Na^+$  относительно нейтральным (смена положительной гидратации на отрицательную наступает при 26,5° С), а  $Cs^+$  структуроразрушающим (отрицательная гидратация), они все могут размещаться в каркасе структуры воды [3, 10], вызывая тем самым разрыв водородных связей и перестройку первичной структуры.

Можно высказать предположение, что перестройка структуры изменяет условия ухода электронов от материнского иона и тем самым уменьшает радиационный выход  $\bar{e}_{aq}$ , а следовательно, и гликолевой кислоты. Из приведенных в таблице данных следует, что около 45% образующейся в области максимума кислоты связано с особенностями структуры воды.

Некоторые различия в выходах остальных продуктов радиолитиза в зависимости от вида соли объясняются, видимо, индивидуальными свойствами соответствующих ионов и их влиянием на вторичные процессы радиолитиза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
2. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та, Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1, с. 9—12, 69—71.
3. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов.—М., 1957.
4. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P.—Proc. Roy Soc., 1965, v. A 286, p. 320.
5. Baxendale J. H., Dixon R. S.—Z. für Phys. Chem., 1964, B. 43, S. 161.
6. Anbar M.—Advances in Chemistry Series, 1965, v. 50, p. 55.
7. Яковлев Б. С. Сессия по вопросам радиационно-химических превращений органических соединений. Тезисы.—Минск, 1972.
8. Сб.: Современные аспекты электрохимии. Под ред. Д. Бокриса, Б. Конуэя.—М., 1967.
9. Машовец В. П., Барон И. М., Щерба М. У.—Ж. прикладной химии, 1971, т. 44, с. 1981.
10. Лященко А. К.—Ж. структурной химии, 1970, т. 2, с. 138.

Поступила в редакцию  
21.02.79.

Кафедра радиационной химии  
и химической технологии

УДК 621.382.8+541(64+127)

М. П. ГИЛЕВИЧ, Т. И. ТОРГОНСКАЯ,  
С. Н. ТИКАВАЯ, А. В. ТКАЧ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ РЕЗИСТОВ

Облучение электронами вызывает сшивание макромолекул в полисилоксановой пленке. Такие слои могут быть использованы в качестве негативных электронных резистов для получения структур с субмикронными размерами [1, 2]. Полисилоксановые пленки представляют интерес