

$$\begin{array}{l}
 T + OH^{\cdot} \rightarrow T(OH)^{\cdot} \xrightarrow{+O_2} T(OH)O_2^{\cdot} \\
 \quad \quad \quad \downarrow +NPPN \quad K=8 \times 10^{18} M^{-1} \text{秒}^{-1} \\
 P' \leftarrow P (\text{不稳定产物}) \\
 \quad \quad \quad K=1.1 \times 10^8 \text{秒}^{-1} \\
 \\
 DNA + OH^{\cdot} \rightarrow DNA(OH)^{\cdot} \xrightarrow{+O_2} DNA(OH)O_2^{\cdot} \\
 \quad \quad \quad \downarrow +NPPN \quad K \geqslant 10^8 M^{-1} \text{秒}^{-1} \\
 P' \longrightarrow P (\text{不定稳产物})
 \end{array}$$

7. 生命起源的化学进化过程中的辐射化学。

根据对半衰期大于 10^9 年的放射性核素衰变的计算和最近在非洲加蓬发现的一些远古“核反应堆”的化石，人们认为电离辐射可能曾经作为生命起源过程中的能源（远古时期地球上 ^{235}U 的丰度可能在20~10%左右，而不是现在的0.7%）。美国马里兰大学和南斯拉夫的科学实验研究了电离辐射在产生与代谢路径有关的多聚羧酸上所起的作用。例如，他们用不含氧的琥珀酸、丙二酸、羟基丁二酸、（顺）鸟头酸、三羧酸和异柠檬酸作 γ 射解实验，证明这些酸之间可以发生相互转化。因此他们认为，最原始的分子可能由这种或那种过程形成，而一旦形成，它们就可能由辐射引起相互转化而变成不同的组分，这些组分可以作为中间产物在代谢路径中（例如三羧循环）起作用。

辐 射 化 学 进 展 现 状

化学研究与生物学的课题有关。研究的对象从糖到酶,凡涉及整个生物物质范围。出现了一些有希望的新课题如辐射引起生命物质的合成,模拟细胞膜的胶粒分界面辐射水溶液化学,以及化学与辐射相结合的生物效应。

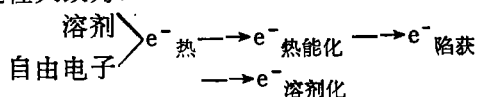
3.应用辐射化学的研究:辐射高分子化学是辐射化学的主要应用之一,由能源问题及环境污染所提出的某些课题似应加以重视,如合成耐辐照的高分子新型材料,应用复合材料部份取代汽车制造业所需金属材料,以及高分子材料废物的辐射降解处理或加入添加剂,使加速光敏分解。

辐射化学与热原子化学相结合的研究

还必须提出, 辐射能化学储存的基础研究, 从长远观点看, 对辐射化学的应用会起重要作用。

1. 电子

应用77°K, 4°K, 1.6°K低温技术, 广泛研究了不同类型射线辐照下(γ射线, X射线, 脉冲辐解), 电子阱形成或电子陷获过程, e^- 陷入阱后, 其寿命较长, 可测定其吸收光谱, 温度升高时吸收谱发生位移, 或脉冲辐照后, 随时间推移吸收谱发生变化。研究表明, 从自由电子到溶剂化电子形成的过程大致为:

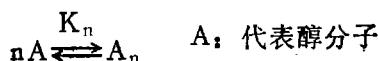


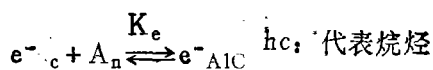
用脉冲辐照, X射线, γ 射线照射所得的结果相似。以醇为例, 脉冲辐照表明存在三种电子: $e^-_{dr\gamma}$ (干), e^-_{vis} (可见), e^-_{IR} (红外)。在 1.6°K 以 X 射线进行照射, 其吸收谱与 4.2°K 相比。有“红移位”, 特别是氘醇, 有很长的红外尾, 在 4.2°K 不稳定, 认为这是前期溶剂化电子。但有的实验室发现加热时, 谱变狭, 原于 e^-_{IR} 有选择的蜕变, 并非

陷阱电子与基体的本质也很有关系，如基体为3-甲基戊烷，3-甲基己烷，2-甲基四氢呋喃，当温度从4.2°K升至77°K，虽有兰移位，但吸收谱的总面积不变，所以认为是进一步的弛豫而不是阱电子重新分布进入更稳定的阱。

选择合适的电子清除剂，能区分上述三种电子。苯对这三种电子（准自由电子，非平衡态定域电子，溶剂化电子）的反应速率十分不同，苯只能和溶剂化电子的前身起作用。同时，在玻璃态醇中，这三种态的电子和苯反应的相对贡献，依赖于温度。这样，就有可能区分这三种状态的电子。在电子定域以前的清除机率为 $Pf_{qf}N_s / (1 - P + Pf_{qf}N_s)$ ，此处 P 为某一碰撞过程，准自由电子不被定域的机率， f_{qf} 为与溶质分子每一碰撞的反应机率。 N_s ：溶质克分子分数。对非平衡态定域电子的清除机率为 $[1 - (1 - f_{loc}N_s)^n]$ ， n ：初期定域及达到溶剂化状态电子影响区内的分子数。

研究了在非极性溶液中， e^- 与系列溶质的相互作用，有的为强烈结合，有的则属弱散射作用。溶质的加入影响电子的淌度。这些效应决定于溶质分子的特性和其在溶液中的结构。上述研究还有助于弄清电子溶剂化的本质，例如在醇-烷烃混合物中，电子溶剂化存在下述平衡：





$$[e^-_{A1C}] / [e^-_{hc}] = K_e K_r [A^n]$$

当醇浓度为C时, $[e^-_{hc}] \propto \mu_c$

$$[e^-_{A1C}] \propto \mu_0 - \mu_c$$

μ_0 为醇浓度等于零时的 e^- 淌度。

$\frac{\mu_0 - \mu_c}{\mu_c}$ 与 $[A]^n$ 为线性关系, 依此可

求出n值。n-丙醇, n-丁醇溶于己烷时, 以醇二聚体形式使电子溶剂化, 而甲醇溶于异辛烷时, $n \approx 6$ 。

这方面的工作也逐渐发展到与生物有关基体的研究, 测定了DNA、肌红蛋白冻水溶液乾电子的寿命:

纯冰 -40°C $\tau_{1/2}$ (趋向陷阱) = 1.8 ns

DNA溶液 -40°C $\tau_{1/2}$ (趋向陷阱) = 17 ns

肌红蛋白 $\tau_{1/2} <$ 纯冰中的 $\tau_{1/2}$, 只在 -70°C 才能观察到。

目前还试图建立综合性的理论去说明在非极性流体中电子的迁移。研究了导带能量, 电子淌度与流体密度的依赖关系。用式: $V_0 = \phi_{\text{流体}} - \phi_{\text{真空}}$ 测定导带能量 V_0 , ϕ 为功函。

化合物	$V_0(e.v)$	$\mu_e(\text{Cm}^2, V^{-1}, \text{Sec}^{-1})$
n-己烷	+0.04	0.09
n-戊烷	-0.01	0.16
环戊烷	-0.28	1.1
2,2,4-三甲戊烷	-0.18	7
新戊烷	-0.43	55
四甲基硅烷	-0.62	90

从上表可以看出, V_0 小反映阱的深度较浅, 电子淌度就较大。

对新戊烷及四甲基硅烷的导带能及电子淌度进行了较详细的测量。电子淌度的测量范围: 气体温度刚在临界温度以上, 密度在 $0.1 \sim 3.0 \times 10^{21}$ 分子/c.c. 导带能 V_0 的测量范围: 气相条件同上, 液体的温度范围从 25°C 到临界温度。这样, 就可以在整个密度范围内将 μ_e 和 V_0 进行比较, 以 μ_e 或 V_0 对应于密度作图, 所得曲线表明气相曲线部份与液

体曲线部份在临界密度相衔接, 意味有可能建立综合的理论去说明在非极性流体中电子的迁移。低密度时, 用光学模型可计算 V_0 ,

$$V_0^2 \propto \frac{1}{\mu_e}$$

在密度较大时, 分子靠得很紧密, 因此位能是整齐的, 电子按密度涨落散射, 中间密度一段, 理论上处理较困难。

2. 正负离子及自由基对的研究。

用基体隔离技术, 研究辐照时形成的自由基离子, 自由基对等, 获得一些重要结果。

自由基阴离子: 脉冲辐解结晶氯乙酸, 以E.S.R测定了氯乙酸阴离子的一级蜕变 $\tau_{1/2}$ ($22^\circ\text{C} = 0.5 \mu\text{sec}$, $\lambda_{\text{max}} = 395\text{nm}$, 活化能 13.9kcal/mol , 分解时为C-Cl键断裂。

自由基阳离子: 用分光法及E.S.R研究 γ 射线照射玻璃态N-杂芳香族化合物, 发现有两类阳离子: π -阳离子, 自旋密度定域于N的孤对轨道。 π -阳离子, 自旋密度分布于 π 电子轨道。

自由基对的研究: 4°K 时, 辐照癸烷, $R\cdot$ 与 $H\cdot$ 间距为 $2.5 \sim 25 \text{\AA}$, 4°K 辐照甲烷, $H\cdot$ 与 $CH_3\cdot$ 自由基对距在 $\sim 25 \text{\AA}$ 之内, 表明在该温度下, 热氢原子的冷却长度很短, 没有发现 $H + H$ 自由基对, 而发现了 $CH_3\cdot + CH_3\cdot$ 自由基对, 解释为热氢原子抽去 CH_4 的H而形成。

关于冷却的氢原子, 以前认为在固态、低温冷却情况下, 不能抽取饱和碳氢化合物的H, 但E.S.R证明在 $10 \sim 20^\circ\text{K}$, 热能化的H原子能抽取 C_2H_6 的氢而不能抽取 CH_4 的H。在 50°K 能抽取 C_3H_8 , iso- C_4H_{10} 的二级及三级H。用隧道效应解释低温下发生的抽氢反应。

此外, 在低温条件下, 证明了辐照碱性冰时, 电子并非阱内H的前身, 可能形成了 H^- , 但在中性溶液中, 电子是H的前身。

3. 激发分子

用 10^{-12} 秒脉冲技术研究了在环己烷液体中的激发能传递过程 (PPO为能量接受

体),发现了新的现象,该体系有两种能量传递过程。一种为较慢过程,能量传递速率常数 $\sim 10^{11} \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 。环己烷激发单态的寿命 $\sim 3 \times 10^{-10}$ 秒,这一慢过程能为清除剂 CCl_4 , T.E.A (三乙基胺)等消除。另一为快过程, $K \sim 10^{13} \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 不受清除剂影响,可能为PPO受电子直接激发或溶剂离子快复合所致。

脉冲辐解技术亦应用于研究惰性气体原子(如 $\text{Ne } ^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$)的去激发过程,这一课题与天体物理学,气体电子学等领域有关。

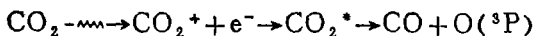
用稳定态动力学研究磷酸三丁酯多元体系辐照产物表明,磷酸三丁酯受 γ 射线照射时,至少存在三种激发和离子粒种,它们的寿命分别为 $\tau_1 < 10^{-10}$ 秒, $\tau_2 \sim 10^{-10}$ 秒,及 $\tau_3 > 10^{-10}$ 秒。

以TI作为自由基俘获体,获得n-己烷 γ 辐解产物谱,实验结果和理论分析表明,在n-己烷辐射解时,自由基碎片产额几乎和离子重合过程无关。n-己烷C-C键的断裂起源于高能过程的直接激发或为原初离子在 $< 10^{-11}$ 秒内分解。

二、有机辐射化学

有机辐射化学有两个方向值得注意(1)辐射有机合成(2)辐射能的化学储存

辐射有机合成较新的课题为烷基苯的芳基羟基化。用 γ 射线照射液体 CO_2 可产生 $\text{O}(^3\text{P})$;



此 $\text{O}(^3\text{P})$ 可使烷基苯芳基羟基化,以间二甲苯为例,最大G值等于4.6。用液态 N_2O 也可得到类似的结果。当 γ 辐解 N_2O -芳香烃时,酚类为主要产物。 N_2O 的克分子分数低时,甲酚的o, m, p比为50:30:20。 N_2O 的克分子分数高时,o, m, p比为60:12:22,解释为 N_2O 低克分子分数时,可能 O^- 起反应,而高克分子分数时,氧原子起反应。

从 CO , H_2 等气体辐射合成有机物的基础研究仍在进行,但所得产物G值仍然较低。 γ 辐照 H_2 和 CO 混合气体,所得产物为 HCHO ($G \approx 2.1$), CO_2 ($G \approx 0.3$), CH_3CHO ($G \approx 0.7$), CH_3OH ($G \approx 0.6$)。也试验了 γ 辐照 $\text{CH}_4 + \text{CO}$ 或 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 混合气体,以得到有机酸。

辐射能化学储存的研究,从长远来讲,有助于解决核能的利用。降冰片二烯和四环烷烃的互变现象,具有若干有趣的特色,如储藏容量较高,G值较高,四环烷烃对电离辐射较稳定,以过渡金属为催化剂,能使四环烷烃变回成降冰片二烯。

三、与生物相关联的水溶液辐射化学

研究发生在胶粒界面的辐射化学效应,在于模拟细胞膜界面反应,采用合成表面活性剂或聚电解质组成胶粒体系如SDS十二烷基硫酸钠,十六烷基三甲基铵溴化物,聚硫酸乙烯酯等。这些胶粒的内部为非极性烷基,为正负离子所组成的极性表面所包围。加入活性溶质时,如为极性溶质则浓集在离子表面,如为非极性则进入胶粒内部。

这方面的研究沿三个方向进行:(1)胶粒对溶质辐解的影响,如胶粒环境显著影响尿嘧啶和胸腺嘧啶的辐解产额(2)单分子层类脂物的辐化效应。在 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ 界面,电子束照射丙烯酸十八醇酯及甲基丙烯酸十八醇酯,为聚合作用而照射硬脂酸乙烯醇酯则水解为单分子层硬脂酸(3)用闪光光解或脉冲辐解以求得在胶粒表面或内部物料和水化电子或其他添加剂(如激发态的淬灭剂)的反应速率。其中,以水电子反应研究较多,如聚硫酸乙烯酯强烈地抑制了 e^-_{aq} ,与金属离子的反应速率,后者“凝聚”于它的静电场内。又如溶解于SDS胶粒的苯或萘不能与水化电子起反应。由于电子的迁移及交换是维持生命过程及细胞活动的主要机制,因此必须研究细胞组分的单电子还原电位。以脉冲辐解技术研究了水化电子与吸附在带

电胶粒SDS周围的离子作用物(例如 alkyl viologens)的反应速率及水化电子和2,3,5,6-四甲基苯醌发生电子转移反应达到平衡的速率,发现胶粒以相同比例减低正向及逆向反应的速率。

四、热原子化学与辐射化学相结合的研究

在热原子化学研究中,已经确立:在内转换过程中,由于俄歇效应,常导致化学键的断裂,并产生大量俄歇电子,俄歇电子具有较高的LET值:1~10电子伏/毫微米用不同能量的X射线照射BUdR 5-溴脱氧尿苷,以E.S.R观察自由基,发现:当X射线

能量靠近Br原子的K吸收带边界有共振效应,即自由基浓度/单位吸收能量有一极大值,而TdR胸腺嘧啶核苷则无此效应。将BUdR部份取代干细菌Micrococcus denitrificans DNA的TdR(约8%),以X射线照射,当X射线能量略大于Br原子的K吸收带边界,其死亡率/拉德>当X射线能量小于Br原子K吸收带边界时的死亡率/拉德,这一结果对肿瘤治疗可能有用。

从国际上辐射化学发展动态来看,我国辐射化学研究应加强基础研究,密切与其它学科的配合,并适当引进先进的研究技术,才能逐步赶上世界先进水平。

(第六届国际辐射研究大会中国代表团成员 吴季兰 整理)

高分子化合物的辐射化学

高分子化合物的辐射化学,在二次世界大战后,由于核反应堆的发展,必需试验在辐射条件下高分子材料的稳定性而得到迅速的发展;现在它已成为辐射化学和高分子化学这两个学科中重要的分支。高分子化合物经过辐照后容易产生比较显著的物理化学变化,是辐射化学在工业上得到应用的重要部分。

活的生物组织可以看成是有机高分子化合物的存在形式,特别是目前分子生物学正在迅速发展,借助于研究高分子化合物的方法,用高分子化合物分子的概念来模拟研究生物分子,或用高分子材料与生物分子结合使有生物意义的物质改性或深入探讨机理都是十分有意义的。

辐射在食品的保鲜,贮存和药物医疗器械的消毒等等方面的应用也与该学科密切相关。这些都使高分子辐化成为辐射研究不可缺少的一部分。

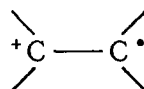
这次大会与该学科直接有关的讨论会或报告会共三次,20多篇文章,间接有关的文章则有一百篇以上。结合参观访问介绍以下

几方面工作的进展情况:

一、结合高分子化合物改性等实际应用的目的,深入讨论高分子化合物的辐射引发聚合、裂解、交联和接枝等机理,充实发展高分子化合物辐射化学本身的基础理论。

单体或聚合物辐照后引起的效应都是有意义的,现分段介绍如下。

单体经过辐照后生成聚合物的现象,早在本世纪四十年代初已有研究,如苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯,乙酸乙酯在 γ 射线和快中子作用下生成高聚物的例子。不饱和化合物在射线作用下生成阳离子如下式:



从分子的一端看是自由基而从另一端看是阳碳离子;同样,当俘获电子形成阴离子时是自由基也是阴离子。因此从理论上分析,在辐射作用下的聚合反应自由基机理或离子机理都是可能发生的。

由于辐射聚合比一般化学聚合方法有一些独特的优点,如不用往体系里加引发剂,引发阶段与温度无关,便于控制纯度及引发速