

有机化合物辐射化学

[英]A. J. 斯华罗著

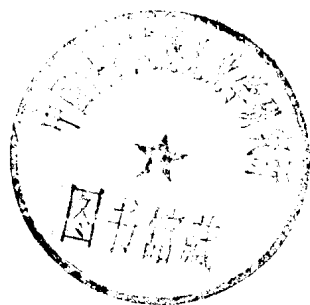
盛怀禹等译

科学技术出版社

有机化合物辐射化学

[英] A. J. 斯华罗 著
盛怀禹 等译

1305/25



上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书系统地介绍各类有机化合物的辐照效应,扼要地叙述辐射化学的实验方法,各种辐射源在有机辐化工艺中的经济价值,并对有机化合物辐射化学的发展方向,辐射有机合成的经济价值及辐射化学与其他科学领域的关系等作了评述。

本书收罗文献甚广,可供从事于有机化学、生物化学、有机合成及辐射化学工作者的参考,也可供有关高等院校师生参考。

RADIATION CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS

A. J. Swallow

Pergamon Press • 1960

有机化合物辐射化学

盛怀禹 等译

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

上海市印刷三厂印刷 新华书店上海发行所发行

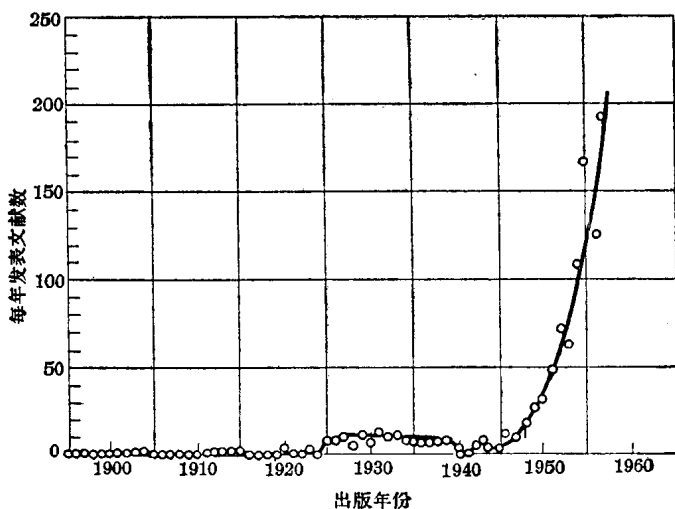
开本 787×1092 1/25 印张 18 10/25 排版字数 417,000

1963年12月第1版 1963年12月第1次印刷 印数 1—2,700

统一书号 13119·545 定价(十二) 2.10 元

原 序

物理学为研究能及其转变的学科，化学则为研究物质及其转变的学科。物理化学为研究能与物质相互作用的学科。辐射化学为研究高能辐射对物质引致化学变化的学科，因此它为物理-化学科学的一个重要组成部分。虽然辐射化学有显著的重要性，但是这門学科只在近年来才形成。这也可从下图中看出，該图是用每年发表的辐射化学文献数对它们的发表年份来繪成。因为辐射化学尚是一門年輕学科，所以对它作全面介紹的书籍很少，本书編撰之目的即在于此，特別要把有机化合物之辐射化学作一全面介紹。本书虽然也有一些辐射化学的推理及指出这門学科中的空白点，但本书对已知的辐射化学方面的知識介紹比未知的更为着重。



辐射化学的发展(根据本书书目編制)

本书編写的第二个目的是将所有已发表的有机化合物之辐射化学工作作一綜述。編写本书时，調查了自 1895 年起(即高能辐射发现之时起)到 1958 年中期为止所有已发表工作的全部原文，以及一些在以后时期中

出現的部分文獻。但是,有些參考資料已經刪略,未在本書中引用,特別是一些初步通訊之類的文獻,如另有工作相同而內容更完整且已在其他刊物發表的文獻,則這種通訊資料不在本書收集。同樣,本書所附各表中,只選用某一作者發表的若干材料中最可靠的数据。對於主要内容相似而在不止一處的刊物上發表的文獻,則取用其中之一作為本書參考。本書很少採用或不採用專利、論文或畢業論文、商業機關報告、原子能文件等材料。這個規定極少使文獻資料遺漏,因為這些工作其科學內容相同的文獻大都已在定期刊物中發表。除了用英、法、德、俄或意大利文發表之刊物外,用其他文字刊印之文獻資料在本書很少引用。1936年以前的有關蛋白質方面的文獻本書不予採用,而是選用這方面的一些綜述文章作參考。在第一、二章,第三章(一)、(二)二節,第九章之(二)、(三)、(四)、(五)、(六)各節等章節中只引用了一些主要關鍵性參考資料。除了前面所規定不採用的資料以外,本書收集的參考資料甚為廣泛。為了保證做到這點,曾經參閱了大批與本書有關的文獻,而所參閱之文獻資料要比本書所附的參考資料總數多二倍左右。

謹向在編寫此書時給我很大幫助的朋友及同事們深表感謝。首先要感激 Arthur Charlesby 教授建議撰寫此書并予以有益之批評,尤其是对高分子一章的評論。亦感激 Edgar Collinson 博士允許我以我們在“Chemical Reviews”合寫的一篇文獻為基礎寫成這書,以及對芳香族化合物一章提出的有益評論。特別向 Gabriel Stein 教授表示感激,對本書的全部手稿及校正樣稿作了審閱,及提供本書很多有價值之建議。亦對其他人,特別是 B. Coleby 博士、R. A. Cox 博士、W. H. T. Davison 先生、M. Ebert 博士、J. L. Haybittle 先生、Barbara Holmes 博士、S. Jefferson 先生、H. C. Longuet-Higgins F. R. S. 教授、H. C. Tresise 先生和 R. Worrall 博士對本書部分章節作了審閱及建議,在此致謝。另外,特別感謝 P. J. Horner 先生幫助審改樣稿,亦對本書付印時交還手稿給我的人們致意。

A. J. Swallow 劍橋, 1960 年

譯 序

有机化合物的輻射化学研究工作在理論及实践方面都很重要。

有机化合物在輻射作用下产生什么变化,这些反应規律性如何,如何利用这些反应来进行有机合成,輻化有机合成方法是否适用于有机工业,以及如何选择能适用于原子能事业中所需的耐輻射有机材料等等都是有机化学工作者所关心及从事研究的問題。

有机化合物的輻射化学研究在最近十余年来进展很快,以前曾出現过一些总结性文献,但是系統地闡述有机化合物輻射化学的专书尙属少見。本书搜集大量文献資料,系統地介紹了 1958 年中期以前所有重要的有机化合物輻射化学研究工作,譯者认为此书对輻化工作者很有参考价值。

在第一、二两章中作者簡明扼要地介紹輻射綫的性质,射綫与物质之作用,輻射过程中的活性粒子及它們的化学反应,輻射源的种类,輻化操作基本技术及剂量学等基础知識。

第三章中說明水及水溶液的輻射化学研究与有机輻射化学有密切的关系,并指出当前水及水溶液輻解反应机制。

第四、五两章,作者将各类有机化合物大量的輻射化学研究結果作了有系統的整理。在这两章中以全书四分之一的篇幅敘述了有机化合物的輻化行为,因为近十年来有机化合物的輻射化学漸为人們注意,涌現出大量实验資料,作者曾在 1955 年发表过二篇有机化合物輻化研究的文献总结^①,因此本书中有关这方面的文献資料甚为齐全,能帮助讀者对有机化合物在射綫作用下的各种反应有清晰的概念。

第六、七两章介紹有关高聚物及染料的輻化研究的重要結果。

第八章中列举了各种有生物作用的有机物质在輻射中的效应,此为本书的又一特点,可供有机化学及生物化学工作者参考。

第九章为輻射在工业及其他方面的应用以及今后輻射在有机化学中

① 見文献 [O115, O116]——譯者注。

2 譯 序

的应用前途。最后, 作者认为今后有机化合物輻射化学的研究将按三个方面发展, 这种提法将会引起讀者的注意。

原书文献总结到 1958 年中期, 譯者选摘 1958 年到 1962 年 5 月的重要有机化合物輻射化学文献, 以供讀者参考。关于有机高分子方面近来文献数量甚大, 限于本书篇幅, 我們仅摘录其中一部分重要高聚物之文献(选择的标准是由譯者主观臆定), 重点是有关聚合反应方面。

感謝錢溶吉、曹必成、余錫蓀同志在抄繕稿件及整理附录中索引方面做了不少工作。

本书系由盛怀禹、赵祥臻、李荷芬、陈耀煥、向才立、朱錦心等合譯。

校閱工作均由盛怀禹担任。譯者自感学識有限, 可能有錯誤之处, 尙請讀者指正。

譯 者 上海, 1962 年 9 月

目 录

譯 序

原 序

第一章 概論	1
一、輻射作用下的淨化学效应	2
二、高能輻射对物质作用的机制	4
1. X 及 γ 射綫	4
(1) 电子对形成	4
(2) 康普頓散射	4
(3) 光电吸收	5
2. 快速电子	6
3. 重粒子	8
(1) 中子	8
(2) 带电粒子	9
4. 綫性能量傳遞	9
三、輻射所产生的过渡态物质	11
1. 离子	11
(1) 气体的电离作用	12
(2) 液体的电离作用	14
(3) 固体的电离作用	14
(4) 离子反应	15
2. 激发分子	16
(1) 激发分子的形成	16
(2) 分子間的能量傳遞	17
(3) 激发分子的反应	18
3. 自由基	18
4. 不稳定化合物	24
四、綜述及結論	24
第二章 实验方法	25
一、輻射源	25
1. 电气器械	25
(1) 快速电子	25
(2) X 射綫	28

(3) 重粒子	30
2. 各种同位素辐射源	31
(1) β 粒子	31
(2) γ 射线	32
(3) 重粒子	34
二、样品的制备、辐照与分析	34
1. 化学试剂的纯化	34
2. 辐照条件	36
3. 分析	36
4. 产率	37
三、剂量法	37
1. 单位	37
2. 热量法	38
3. 电离法	38
4. 用源强度计算剂量	41
5. 电荷收集	42
6. 化学方法	42
7. 个人剂量计	44
四、综述及结论	44
第三章 水和水溶液系统	45
一、纯水	45
二、硫酸亚铁溶液	48
1. 反应机制	49
2. 应用硫酸亚铁系统测定水辐照中的分子及自由基产率	51
3. 相对速度常数的测定	53
三、若干含有亚铁或铁离子和有机物的溶液	55
1. 存在有机物而无氧系统中的铁离子	55
2. 存在有机物和氧系统中的亚铁离子	56
3. 亚铁或铁离子的络合物	57
四、综述及结论	58
第四章 脂肪族化合物	59
一、饱和烃类	59
1. 纯烃类化合物	59
(1) 甲烷	59
(2) 其他烃类	61
2. 烃类与其他物质的混合体	73
(1) 烃类为主要组分的混合体	73

(2) 烴类为次要組分的混合体	76
二、不飽和烴类	76
1. 純烯烴类	77
2. 烯烴与其他物质的混合体	79
3. 純炔烴类	81
4. 炔烴与其他物质的混合体	82
三、乙烯类及其相应的化合物	82
1. 液相聚合	83
(1) 混合物的聚合反应	83
(2) 純液体的聚合反应	86
2. 接枝聚合	87
3. 固相聚合	89
4. 汽相聚合	90
四、卤化物	90
1. 氯化物	91
2. 溴化物	93
3. 碘化物	94
4. 剂量学中卤化物的应用	97
五、醇类和羧酸类	99
1. 醇类	99
2. 羧酸类	102
六、醚类	103
七、醛类和酮类	104
八、羧酸类	105
1. 純酸	105
2. 水溶液	107
(1) 甲酸	107
(2) 其他酸类	110
九、酯类	111
十、胺类	114
十一、硝基化合物	115
十二、綜述及結論	115
第五章 芳香族化合物	117
一、純芳香族化合物	117
1. 苯	117
2. 其他芳香烴	120

3. 芳香烃以外的芳香族化合物	123
二、混合物中的能量传递	123
三、混合物内的反应	128
1. 芳香族化合物与其他有机化合物组成的若干混合物	128
2. 芳香族化合物与若干无机化合物的混合物	129
(1) 卤化反应	129
(2) 氧化反应	131
(3) 其他各种反应	131
(4) 水溶液内的反应	132
四、综述及结论	137
第六章 聚合物	138
一、聚合物辐照的一般情况	138
1. 交联,降解和其他变化	138
2. 化学变化与物理变化之间的关系	141
3. 自由基的形成	143
4. 聚合物在剂量学中的应用	144
二、聚乙烯	145
1. 化学变化	145
2. 反应机制	150
三、其他聚合物	151
1. 乙烯基聚合物	151
(1) 聚丙烯	151
(2) 聚异丁烯	151
(3) 聚氯乙烯	152
(4) 聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯	153
(5) 聚丙烯腈和聚 α -甲基丙烯腈	153
(6) 聚丙烯酸酯	153
(7) 聚甲基丙烯酸甲酯	154
(8) 聚苯乙烯	156
2. 乙烯基聚合物以外的聚合物	157
(1) 橡胶	157
(2) 硅酮聚合物	158
(3) 聚酰胺	158
(4) 其他聚合物	158
四、聚合物溶液	159
五、综述及结论	162
第七章 染料	163

一、亚甲蓝	163
1. 亚甲蓝在有其他有机物质存在时的辐照	163
2. 亚甲蓝在没有其他有机物质存在时的辐照	166
二、其他染料	169
三、综述及结论	173
第八章 某些有生物活性的物质	174
一、甾族化合物	174
1. 固态甾族化合物的辐照	174
2. 甾族化合物在溶液中的辐照	175
二、碳水化合物及多糖类	192
1. 碳水化合物	192
2. 多糖类	195
(1) 水溶液	195
(2) 干的多糖类	196
三、氨基酸及多肽	196
1. 甘氨酸	197
(1) 干燥样品的辐照	197
(2) 在水溶液中的辐照	197
2. 其他脂肪族氨基酸	199
(1) 干燥样品的辐照	199
(2) 在水溶液中的辐照	199
3. 芳香族氨基酸	201
4. 多肽	203
四、硫氢基化合物及二硫化物	204
1. 硫氢基化合物	204
2. 二硫化物	206
五、蛋白质及酶	207
1. 干燥状态蛋白质及酶的辐照	207
(1) 化学及物理性质的变化	207
(2) 生物活性的改变	208
2. 蛋白质及酶在水溶液中的辐照	210
(1) 化学及物理性质的变化	210
(2) 酶之钝化作用	214
(3) 蛋白质及酶辐照之间接作用机制	216
(4) 对蛋白质及酶的保护作用	217
(5) 其他各种效应	219
六、呼吸蛋白质, 维生素及辅酶	219

1. 呼吸蛋白质	220
(1) 細胞色素-c	220
(2) 血紅朊, 肌紅朊及血紅花青	221
2. 維生素及輔酶	221
(1) 輔酶 I	221
(2) 維生素 B 类	223
(3) 維生素 C	225
(4) 油溶性維生素	226
(5) 生长素	226
七、核酸及其相关化合物	227
1. 磷酸酯类	227
2. 核酸在水溶液中之輻照	229
(1) 化学变化	229
(2) 分子量的降低	229
(3) 分子量降低的解釋	231
3. 干燥核酸之輻照	233
4. 核酸生物性质之变化	233
5. 核蛋白之輻照	234
八、綜述及結論	235
第九章 輻射化学与其他領域	236
一、地球的历史	237
1. 有机化合物的起源	237
2. 石油的起源	239
二、放射生物学与放射医学	239
1. 生物体系对于輻照的敏感性	240
2. 用化学方法减弱輻射效应	242
3. 相对生物效应	244
三、輻射用于測定分子的大小	246
四、輻射在医药用品杀菌或食物貯藏中的应用	249
1. 輻射处理原理	250
2. 輻射破坏	251
五、輻射应用的經濟观点	253
1. 机器产生的輻射	253
2. 同位素放射源	255
3. 核反应堆	256
六、輻射在化学工业中的应用	258
1. 輻射过程的优点	258

2. 可实现的辐射过程	259
3. 聚乙烯的交联	260
七、材料的耐辐射性	261
1. 冷却剂—慢化剂	261
2. 核燃料生产过程的材料	262
3. 润滑剂和有机液体	264
4. 塑料与弹性体	267
八、综述及结论	272
结 论	274
参考文献	276
名词索引	351
译者附录: 1958~1962 年 5 月有机化合物辐化文献	360

第一章

概 論

明确輻射化学与放射化学之間的区别是很重要的。輻射化学是研究高能輻射所引起的化学反应，放射化学是研究放射性元素。因此这二种学科是很不同的，虽然它們之間有很多相互交錯的地方。

与輻射化学有关的高能輻射中，包括波长小于 $100 \sim 1000$ 埃，亦即能量大于 $10 \sim 100$ 电子伏的电磁輻射，及包括快中子、 α 粒子、 β 粒子、质子及快速核分裂碎片等粒輻射。上述这些射线所产生的效应很多均与紫外光或可見光等低能射线所产生的效应相似，因此輻射化学可以看作为光化学的扩展。

高能輻射的特性之一是它被介质吸收后能引起电离作用。因此有时称它为“电离輻射”。因为产生电离作用，輻射效应常常与放电所产生的效应相似。同样，在质谱仪中分子在有控制的电离作用下所产生的效应，可看作为在特殊条件下的輻射化学效应。

高能輻射常使稳定分子轉变为自由基。因此輻射化学是自由基化学的一个方面，相反，自由基化学是研究輻射产生的一种类型粒子^①的反应。因为自由基反应常常是用动力学的基本概念来表明，因此也可以把輻射化学看作为化学动力学的一个分支。

将来总有可能把所有上述这些学科汇集在一起，而变成化学学科中一个单独的意义明确的分支。輻射化学本身已經在某些文献中作过評論。在1928年出版的一书中 [L31] 討論了輻射化学早期的工作。在第二次世界大战后发表了二篇綜述性評論，以现代观点介紹了这門学科。[B121, D2] 最近也出版了一本书 [M77]。輻射化学的最近进展均在一些杂志中，特別在“化学学会年报” (“Annual Reports of the Chemical

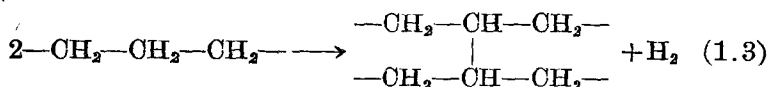
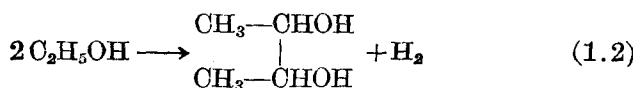
① 此处粒子系指自由基——譯者注。

Society”) 及“物理化学每年評論”(“Annual Reviews of Physical Chemistry”) 两杂志中作了定期的綜述。

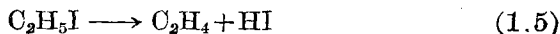
一、輻射作用下的淨化学效应

在研究輻射所引起的化学反应时, 首先要辨别輻照中所产生总化学变化的性质。这在很多体系中已經这样做过, 而在很多其他体系中尚未进行过研究, 但也可能用类似法的証明来預測結果。当人們发现高能輻射引起的反应与很多一般化学反应特性相同时, 也許会感到奇怪。这是因为輻射綫之初能在物质中迅速衰减, 很多輻射产生的化学变化, 是由于能量小于 100 电子伏左右的电子对物质作用的结果。而且这些电子所产生的过渡态物质并不立即生成最終产物, 却参与各种能量轉移的过程, 以至最后被改变的分子并不一定是最初直接受輻射所作用的分子。研究这些过程是較困难的, 因此最好还是集中精力研究各种輻射化学中所出現的各种总反应的类别。

縮聚反应为最普通的反应之一, 又称为二聚反应或交联反应, 例如:



这个反应在各种凝聚态^①及在溶液中都能发生, 只是由于条件不同而在反应的程度上有区别。当两个氢原子是从同一个分子中取得时, 在这分子中能形成不飽和双键, 以代替交联。不飽和性及交联往往同时形成。含有碘的物质在輻照中不产生氢, 而是产生 I_2 或 HI , 例如,



含有氯的物质則产生 HCl , 但若有氢原子存在則氯气就不产生。

① 即在气、液、固态——譯者注。

另一重要反应为降解反应,例如 C—O 断裂。这在若干高聚物中非常重要,事实上很多高聚物受辐照时的物理及化学效应可用交联及降解两反应来解释。

在辐射化学中最引人注意的一个效应是氧所引起的影响,这在 X、 γ 或快速电子等低密度电离辐射中特别容易发生。例如,氧使反应(1.2)被下列反应(1.6)所替代



由于氧的溶解度是有限的,因此常可发现一个辐照过程的最初阶段是氧化反应占优势,其后,当原先存在的氧耗尽后,则反应以正常无氧时的反应形式进行。氧的效应亦在生物物质中注意到,虽然这二个氧的效应没有必要去作联系。氧并不是一个唯一的使辐照过程产生重大影响的物质,在有机化合物中加入一些氧化剂,例如三价的铁或一些氧化态的染料则会加强它们的氧化反应,同时这些氧化剂被还原。这些反应称为联合氧化-还原反应(coupled oxidation-reduction)。

对一个给予的能量输入来说,联合氧化-还原反应的产率有时非常高,因此它必定是链式反应。例如,氢及过氧化氢在水溶液中之混合体,在 γ 射线辐照下反应产率非常好:



这个反应为反应(1.1)的逆反应,事实上是造成了平衡。卤化反应可能看作是氧化-还原反应的一个特殊例子。碘化反应的产率很低,但当有机物在有氯存在时,辐照过程中可以发现氯化反应发生,可达每 100 电子伏能量吸收后产生数万个分子变化的产率。这说明此时有链式反应产生。很多其他链式反应亦能由辐射引发,包括乙烯类单体及乙烯、异丁烯等不饱和和碳氢化合物的聚合反应。

可能猜想辐射也许会起炸药等的爆炸反应。实际上不是一般都会引起爆炸,虽然辐照能够加强分解作用。碘化氮能被 α 粒子引起爆炸,它是一般规律的唯一例外,但这个例子的反应机制似乎很不典型。光子流强度足够时会引起碘化氮及一些其他物质之爆炸反应,但这只是由于热的作用[B95]。

辐射引发各种反应机制的研究有很大进展,将在本章另作论述。