

磷酸酯及磷酯化学键的辐射稳定性研究

盛怀禹 何永海 王执中 陈耀焕

刘仁忠* 屠铁城* 王岐中 袁身刚

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘要 应用低温(77 K)ESR测定了一些有机磷化合物在低温(77K) γ 辐照所产生的自由基,并以质谱及原子部分电荷计算结果,讨论了磷酸酯及磷酯的键结构与辐射稳定性的关系。

关键词 磷酸酯, 磷酯, 辐射稳定性, 原子部分电荷计算, 低温 ESR

引言

关于生命物质例如磷脂、腺苷三磷酸及脱氧核糖核酸等的辐射损伤研究,以及 Purex 流程核燃料后处理中都涉及有机磷(磷)酸酯的辐射稳定性问题,因此对其辐解机理的研究,具有理论及实际意义。

关于磷(磷)酸酯辐解产物形成机理,文献中曾有不同观点:(1)自由基机理^[1-5], (2)电离机理^[6-7], (3)电子俘获-分解机理, Williams^[8]认为辐射初级过程中产生的电子,经慢化后被 M 所俘获而形成 M⁻,此负离子自由基经历分解及重排反应而形成各类产物,这个机理是以低温(77 K)顺磁共振自由基测定结果为佐证。在低温 ESR 谱研究^[3,8-15]中,Williams^[8],Symons^[11-15],Haase^[3]及 Vashman^[10]等都讨论过磷酸酯的辐解机理,而有关磷酯的文献甚少,仅见 Vashman^[10]报道甲基-及异丙基磷酯二异戊酯 γ -辐照自由基测定而没有对辐射机理的讨论。

我们实验室曾测定了一系列磷(磷)酸酯各类产物分布^[16-26]并观察到在 Q-P(O)(OBu)₂ 中,当 Q 为不同基团(Q = BuO^[16], Bu^[22], Me^[23] 及 C₆H₅^[20])时,化合物 1—4 在 γ 辐射(吸收剂量相近)时的原料破坏 G 值(即 G-M)存在很大差异。

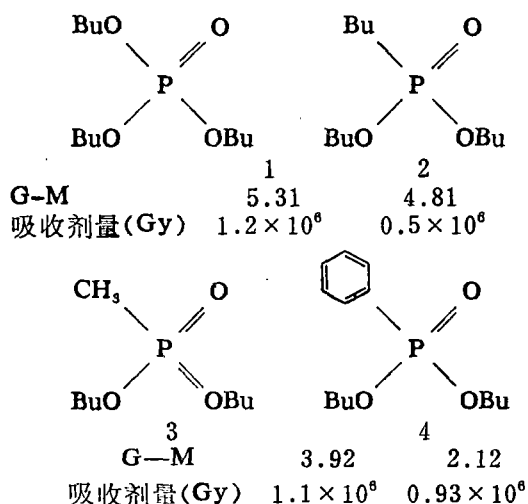
实验部分

1. 仪器

电子顺磁共振仪: Varian E-112, 美国;质谱仪: Finnigan-MAT-4021 GC/MS/DS, 电子轰击源;气相色谱: 102 G 型, 上海分析仪器厂。

2. 磷酸酯的合成

(1) CH₃P(O)(OCH₃)₂: 按文献[26]合成及纯化;(2) CH₃P(O)(O-C₆H₅)₂:^[27,28] 系按文献[27]和[28]合成及纯化;(3) CH₃P(O)(OC₄H₉)₂: 按文献[29]合成及纯化;(4) C₄H₉P(O)(OC₄H₉)₂:



* 中国科学院上海原子核研究所

先按文献[29]合成亚磷酸二丁酯, 再与金属钠反应后, 与碘代正丁烷作用而得, 产率 40%; (5) $\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 按文献[30]合成及纯化; (6) $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$: 按文献[6]由甲基磷酸二甲酯酸性水解而得, 产率 86%, mp 102-103°C, 元素分析(P%): 分析值 31.78, 31.28% (计算值 32.25%); ^1H NMR: 0.9-1.1(d, 3 H), 6.5(S, 2 H); (7) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}(\text{O})$: TBP(实验试剂)经纯化处理而得; (8) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{O})$: 化学纯试剂。

3. 辐照样品的制备及 ESR 测定

ESR 测定所需样品的制备过程是将已纯化样品加入 ESR 管中, 连续用 N_2 鼓泡 30 min, 封管, 在 77 K 下 γ 辐照, 吸收剂量为 $3 \times 10^4 \text{ Gy}$ 。辐照后样品仍在液氮温度下进行 ESR 测定。

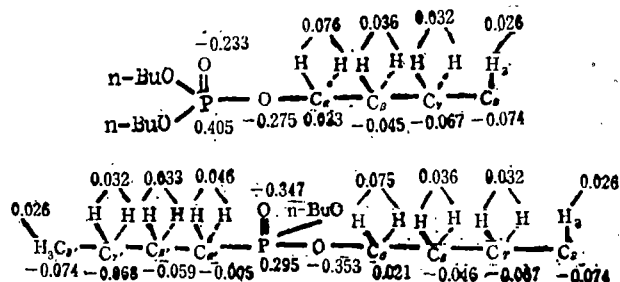


Fig 1. Partial charge on the atoms in the molecules of TBP and DBBP

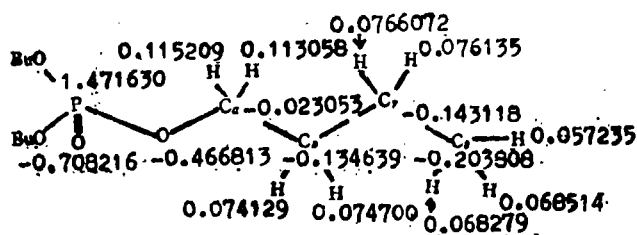


Fig 2. Atomic Net charge of TBP calculated by ab initio MO method^[33]

性迭代部分平衡法(Iterative Partial Equitization of Orbital Electronegativity 简称 PEOE 法), 计算了中性磷酸酯及磷酯的原子部分电荷, 图 1 列举对 TBP 及 DBBP 计算的结果, 由于 PEOE 算法考虑到成键原子间的电荷转移, 因此, 部分电荷在一定程度上亦表征原子间的成键性质。在另文中我们曾报道应用从头分子轨道法(ab initio MO calculation)及 CNDO 法计算一系列磷酸酯及磷酯的原子净电荷及描写分子中 A, B 两原子间成键情况的能量 E_{AB} ^[33] 为与 PEOE 法作对比, 图 2 列出 ab initio MO 计算 TBP 原子净电荷的结果^[33]。图 3 列出 CNDO 法计算 ETPO $(\text{OCH}_3)_2(\text{DMEP})$ 的 E_{AB} ^[33]。

上述三种量子化学计算都近似地估算了磷酸酯及磷酯的电荷分布及成键能力, 并企图了解它们是否与辐解产物形成有相应的关系。因 TBP 各辐解产物 G 值随剂量变化较大, 本文采用吸收剂量为 $1.2 \times 10^5 \text{ Gy}$ 之 G 值, 图 4 中列出 TBP 各类原子的部分电荷, (1)~(7)辐解断键后各类辐解产物及 G 值。从图看出辐解主要产物是由于(2)(6)断键, 在酯链上 O 原子的部分电荷(-0.272)最大, C_α 的部分电荷(+0.033)出现正值。因而 O— C_α 键((2)断键)最不稳定, 断键后产生 DBP、聚合物及低碳烃类产物。H₂ 系断(6)产生, 其它断键(1)(3)(4)(5)(7)所得产物的 G 值都较低。低碳烯烃均为痕量, 同样情况亦在图 2 ab initio (T. Monstergauss 81 程序)的 TBP 计算原子净电

4. 样品的辐照条件及其吸收剂量的测定

实验操作与文献[16]同。

用硫酸铈剂量计测定辐照位置的剂量率, 取 $G_{\text{Ce}^{3+}} = 2.32$ 离子/100 eV (25°C) 实验样品在 77 K 下用 $12 \times 3.7 \times 10^{14} \text{ Bq}$ (120000 Ci) ^{60}Co γ 源在剂量率 $1.14 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ 辐照至吸收剂量 $3 \times 10^4 \text{ Gy}$ 。

结果与讨论

1. 磷酸酯及磷酯中电荷分布与辐射稳定性

分子中电荷分布是决定其物理和化学性质的最重要因素之一。分子中原子部分电荷(Partial charge)的不同必然会影影响物质的辐射稳定性。我们采用 Gas-teiger 和 Marsili^[32]报道的轨道电负

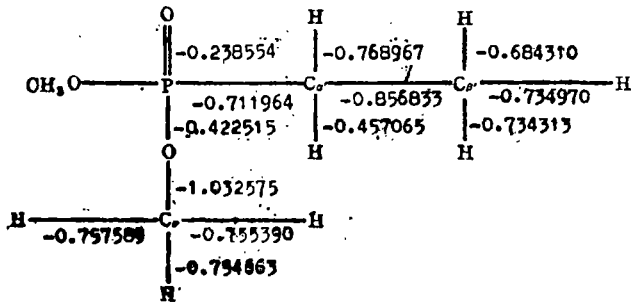


Fig 3. Bond energies of dimethyl ethylphosphonate calculated by CNDO method^[33]

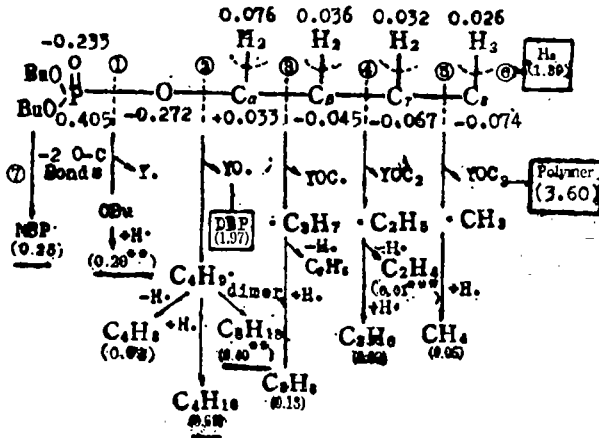


Fig 4. Partial charge of atoms of TBP and G values of the radiation products(absorbed dose: 1.2×10^6 Gy)

• Y = (BuO)₂P •• 吸收剂量 3.12×10^{21} eV/g 时测定;
*** 吸收剂量 4.59×10^{20} eV/g 时测定

荷及在图 3 可以 CNDO/2 法计算 DM-EP 的键能看出, 酯链 OR 上氧原子及 C_α 的净电荷及 O—C_α 的键能均与其它键的键能及净电荷有很大差别, 亦暗示断键(2)最易发生, O—C_α 均裂后产生的自由基进行一系列次级反应抽氢、歧化、重合、二聚或多聚而形成一些主要辐解最终产物。

2. γ 辐照磷(膦)酸酯低温 ESR 谱

我们报道过一些磷(膦)酸酯(Q—P(OR)₂)γ 辐解产物 QH 和 RH^[22,23]。发现 QH 和 RH 的 G 值较高, 详见表 1。

为了解释这些结果, 在低温(77 K)测定了磷酸酯(TBP, TMP), 膦酸酯(DMMP, DPPP, DBBP, DPMP), 甲基膦酸及丁基膦酸经低温(77 K)γ 辐照后的 ESR 谱, 分别见图 5—9。

3. 磷(膦)酸酯的辐解

(1) DMMP、TMP 甲基膦酸的辐解 TMP 的 ERS 谱研究已有数篇报道^[3,8,10-15], 其中 Symons 等^[11-15]在 TMP 77 K γ 辐照后的 ESR 谱中, 发现四种自由基

Tab 1. G values of the radiation gaseous products of some γ-irradiated phosphates and phosphonates.

化合物	剂量(Gy) 1×10^4	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	G 值					总气体
					C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂		
$\text{CH}_3\text{OP}(\text{OCH}_3)_2^{[17]}$	5.5	0.52	2.37	0.15	—	0.002	—	—	—	3.04
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2^{[16]}$	3.9	1.17	0.04	0.02	0.01	0.07	0.44	—	—	1.86
$\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2^{[23]}$	3.2	1.31	0.04	0.02	—	0.13	0.85	—	—	2.04
$\text{CH}_3\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2^{[23]}$	3.2	1.28	0.84	0.04	0.002	0.14	0.33	—	—	2.63
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O}-i-\text{C}_5\text{H}_{11})_2^{[23]}$	1.6	1.16	0.95	0.03	0.02	0.03	0.07	0.14	—	2.42

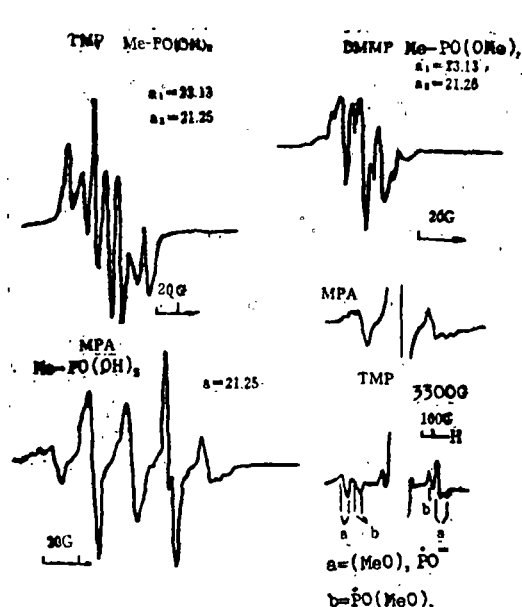
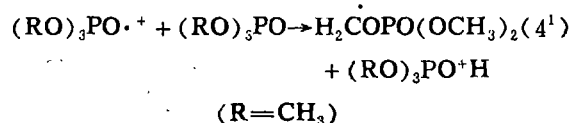
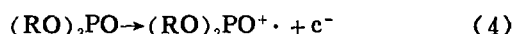
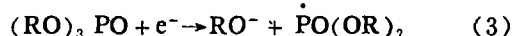
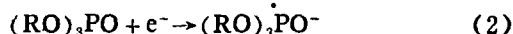
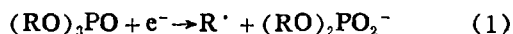


Fig 5. ESR spectra of irradiated TMP, DMMP and MPA recorded at low temperature (77 K) (Absorbed dose: 3×10^4 Gy)

($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}^-$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$) 为解释这些自由基形成, 提出了 TMP 具有三个俘获电子中心及一个失电子中心 (electron capture and loss center), 它们系由下列过程(1)–(4)形成



过程(1)(2)均产生 $\text{R}^\cdot$ 及 DRP^- , $\text{R}^\cdot$ 经一系列反应(攫氢、歧化及重合反应)生成 RH 、

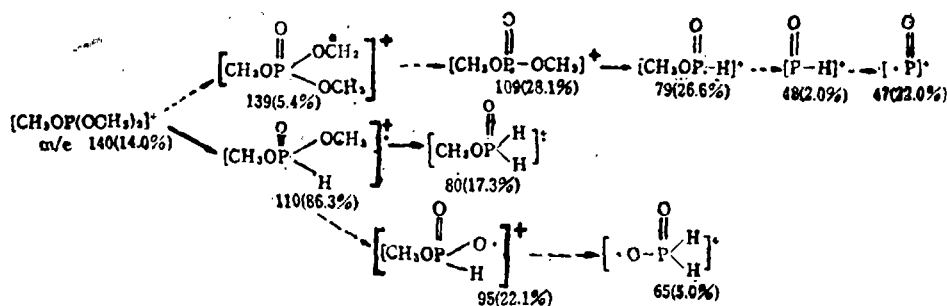


Fig 6. Fragmentation pattern of TBP by 70eV electron bombardment

R_2 及烯烃, 其中以 RH 为主要辐解产物。这与表 1 实验结果相符。过程(1)(2)(2')亦是辐解产物 DRP^- 的主要来源。 $\text{R}^\cdot$ 及其它三种自由基均已从低温辐照及低温 ESR 谱图指认^[12]。

磷酸酯辐解 ESR 研究报道很少^[10, 13, 34, 35], 甲基磷酸二甲酯及甲基磷酸 MPA 的低温 ESR 谱尚见文献报道, 我们进行了 TMP(图 5a), DMMP(图 5b) MPA(图 5c)⁶⁰Co γ 辐照(77 K)及低温 ESR 谱(77 K), 辐照剂量 3×10^4 Gy, 从 TMP 及 DMMP(图 5a 及图 5b)的波谱看出, 二者极为相似, 均具一个尖的各向同性的四重峰与一个宽的各向异性的三重峰相重叠的谱线: 前者(四重峰 $a_1=23.13$ 系 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基讯号), 后者(三重峰 $a_2=21.25$ 在 TMP 为自由基 $\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2$ 讯

号, 在 DMMP 则为自由基 $\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ 的讯号, 但也有可能有自由基 $\text{H}_2\text{C}-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ 的

讯号)。此外 DMMP(5b)谱还具有边外峰, 为指认这些边外峰自由基, 我们又进行了 MPA [$\text{CH}_3-\text{PO}(\text{OH})_2$] 的低温 ESR 测定(图 5c, 5c')及与 Symons 等^[12]所指认的 TMP ESR 边外谱相对照, 从

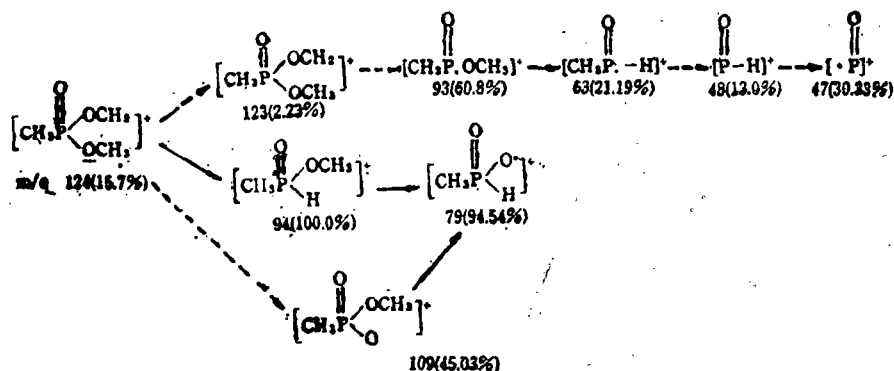


Fig 7. Fragmentation pattern of DMMP by 70eV electron bombardment.

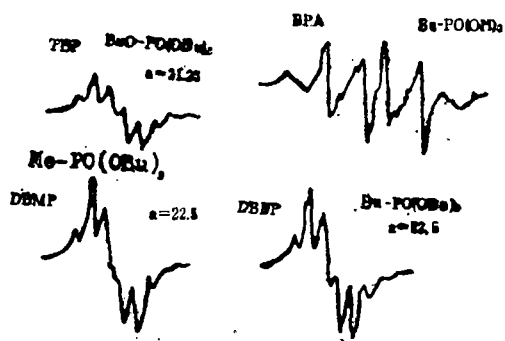
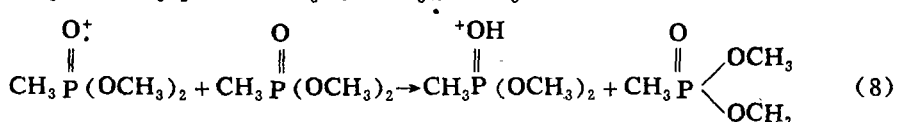
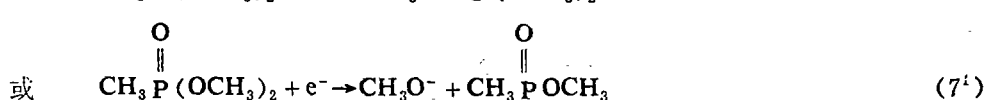
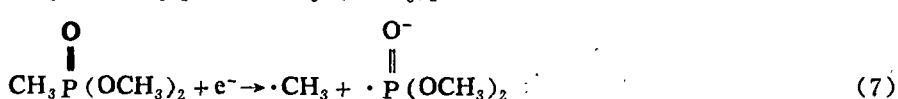
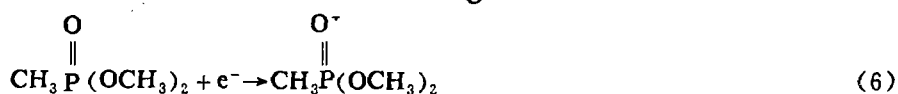
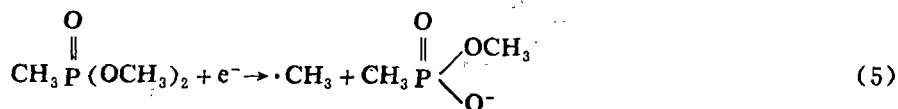


Fig 8. ESR spectra of TBP, BPA, DBMP and DBBP γ -irradiated at low temperature (absorbed dose: 3×10^4 Gy)

5.图看出 MPA γ 辐照产生的自由基 $\cdot\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 亦具 $a = 21.25$, 因此在上述 DMMP (图 5b) 谱中亦有 $\cdot\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ 自由基存在的可能性。比较 5b、5c' 及 5a 的边外谱, 亦可认为 DMMP 谱中存在 $\text{CH}_3-\dot{\text{P}}\text{O}^-(\text{OCH}_3)_2$ 及 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ (或 $\dot{\text{P}}\text{O}(\text{OCH}_3)$) 自由基讯号。这些

自由基具有双重裂分特征。

DMMP γ 低温辐照产生的自由基亦按四个过程 (5) — (8) 而形成:



在过程(5)及(7)中都涉及到 $\cdot\text{CH}_3$ 来源问题, 它是由 CH_3-O 或由 CH_3-P 断裂所产生。为弄清这问题, 我们进行 TMP 及 DMMP 质谱研究(图 6 及图 7)及以 CNDO/2 计算它们各类键的 E_{AB} 及用 ab initio MO 法计算了它们各原子的净电荷(见表 2)。

从 TMP 质谱上发现 $[\cdot\text{CH}_3]^+ m/e \ 15(100\%)$ 、 $[\cdot\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_3)_2]^+ m/e \ 139 \ (5.4\%)$ 、 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}]^+$

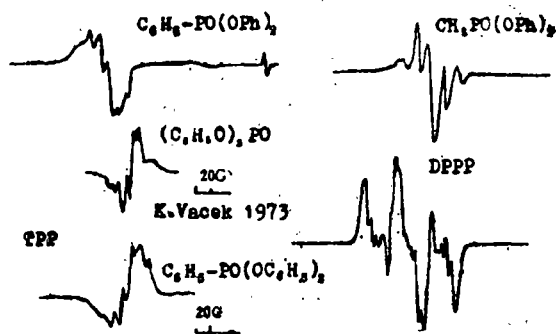


Fig 9. ESR spectra of DPPP, DPMP and TPP γ -irradiated at low temperature and of DPPP irradiated at room temperature (absorbed dose: 3×10^4 Gy. for DPPP 1×10^5 Gy)

$\text{PO}]^{\cdot-}$: 140(14.0%) $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{O}]^{\cdot+}$ m/e 109 (28.1%) 等离子基。

从 DMMP 质谱上发现 $[\cdot\text{CH}_3]^+$ m/e 15

(82.5%)、 $[\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2)]^{\cdot+}$ m/e 123 (3.4%)、 $[\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)_2]^{\cdot+}$ 124(15.7%)、 $[\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2)]^{\cdot+}$ 93(38.5%) 等离子基。

表 2 可见, TMP 各键 E_{AB} 的排序为: $\text{P}=\text{O} > \text{P}-\text{O} > \text{C}-\text{H} > \text{O}-\text{C}$, 在 DMMP 中的 E_{AB} 则为: $\text{P}=\text{O} > \text{P}-\text{O} > \text{C}-\text{P} > \text{C}-\text{H} > \text{C}-\text{H}(\text{P}) > \text{C}-\text{O}$, 这与我们以前报道的辐解产物

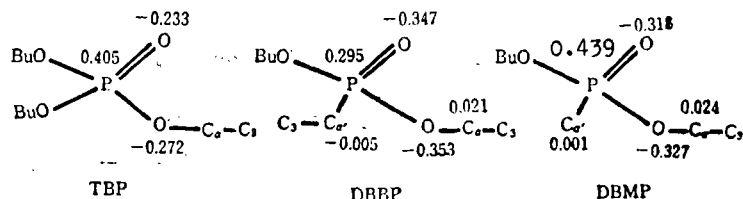
分析所估计键稳定性结果相一致。因此, TMP 在 γ 辐照下易形成 $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$,

$\cdot\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ 及 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}^{\cdot-}$ 自由基。DMMP 在辐照下形成 $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$, $\cdot\text{CH}_3\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}^{\cdot-}$ 自由基。



(2) TBP, DBMP, DBBP 及丁基磷酸的辐解 有关 TBP、DBMP、DBBP、及 BPA 的 ESR 谱, 见图 8。

按 PEOE 法计算上述三类磷(膦)酸酯的原子电荷如下:



磷酸酯(DBBP、DBMP)的 $\text{C}_{\alpha'}$ 原子系与带强正电荷磷原子相接, 而 C_α 系与带强负电荷的氧

原子相接, 因而 $\text{C}_{\alpha'}-\text{P}$ 键具有较大稳定性, 图 8a8c 及 8d 均为 Bu 及 $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$ ($\text{Q}=\text{OBu}$, CH_3 , Bu) 自由基的复合谱, ($a_1=21.3\text{ G}$ $a_2=22.5\text{ G}$), 这些谱中都未出现磷中心的自由基。Haase 和 Vacek^[3] 在研究 TBP ESR 谱时认为谱中有 20% Bu $\cdot$ 及 80% 仲烃自由基 $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ 图 8b(BPA) 中则发现磷中心自由基讯号存在。

(3) DPPP、TPP、DPMP 的辐解 苯基磷酸二苯酯(DPPP)具有很高辐射稳定性, 我们在另文^[36]中曾研究 DPPP 及其氘标记物 (d_6 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$) 的辐解及质谱分析, 它们的质谱分析见表 3。

图 9 为 DPPP、TPP 及 DPMP 低温辐照后的 77 K ESR 谱(9 a-c)及 DPPP 室温辐照的 ESR

Tab 2. Atomic net charge and bond dissociation energy, E_{AB} of TMP and DMMP calculated by CNDO/2 and ab initio MO calculation.

E_{AB} (CNDO/2 计算)			净原子电荷(ab initio MO 法)		
	$(CH_3O)_3PO$	$CH_3PO(OCH_3)_2$		$(CH_3O)_3PO$	$CH_3PO(OCH_3)_2$
P = O	- 0.262828	- 0.237699	P	- 1.503143	1.341373
P-C	—	- 0.640167	O(P = O)	- 0.709273	- 0.705448
P-O	- 0.364887	—	O(P-O)	- 0.477982	—
P-O	- 0.483523	- 0.420140	O(P-O)	- 0.477982	- 0.473013
P-O	- 0.485020	- 0.445226	O(P-O)	- 0.447494	- 0.473013
O-C	- 1.039647	—	C(O-C)	- 0.016896	- 0.030695
O-C	- 1.036511	- 1.026179	C(O-C)	- 0.016896	- 0.030695
O-C	- 1.037278	- 1.025525	C(O-C)	- 0.029956	- 0.312248(C-P)
C-H	- 0.757706	- 0.756510	H(C-H)	0.071533	0.071190
C-H	- 0.756072	- 0.753906	H(C-H)	0.072393	0.069318
C-H	- 0.758425	- 0.757722	H(C-H)	0.067887	0.071340
(P)C-H	- 0.753798	- 0.763541	H(C-H)	0.072393	0.095318
(P)C-H	- 0.757984	- 0.760639	H(C-H)	0.071533	0.095318
(P)C-H	- 0.757251	- 0.760342	H(C-H)	0.067887	0.069408
C-H	- 0.758207	- 0.755785	H(C-H)	0.079902	0.069318
C-H	- 0.755923	- 0.753708	H(C-H)	0.079902	0.071190
C-H	- 0.757598	- 0.757426	H(C-H)	0.089906	0.071340

谱。

我们发现 DPPP, DPMP γ 辐照后的 ESR 谱非常类似三苯基磷酸酯(TPP)^[3]低温(77 K)辐照后的谱, 都具三重三重型的苯自由基特征谱峰。

DPPP 室温 γ 辐照后的 ESR 谱则与苯基磷酸 (PPA)^[13]的 ESR 谱非常类似。均具有环己二烯型自由基的特征峰, Symons 认为环己二烯型自由基 经历进一步裂解 而产生苯及 $O-PO(OH)^-$ 自由基^[13]。

在 DPPP 实验中, 或许由于 DPPP 具有较高的辐射稳定性, 实验采用 剂量较低, 未发现磷中心自由基的形成。

Tab 3. The Mass Spectra of DPPP and deuterium labeled DPPP

$QPO(OR)_2$	C—P 断键 m/e(RA%)	P—O 断键 m/e(RA%)	O—C 断键 m/e(RA%)	二聚化 (2 M-OR)m/e(RA%)
	 77(100%)	M-OPh 217(41.59%)	 77(100%)	572(0.83%)
	 82(14.18%)	M-OPh 222(29.55%)	 77(100%)	537(0.42%)

小 结

从上述质谱、原子的部分电荷, ESR 谱研究, 可以看出磷酸酯中 C—O 键在 γ 辐照下易发生断裂, C—P 键具有较高的辐射稳定性, 但亦有一定程度的断键发生。

本文承上海原子核所林念芸教授提出很好建议, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] J. G. Burr, *Rad. Res.*, 8, 214(1958).
- [2] 盛怀禹, 向才立, 陈耀焕, 原子能科学技术, 7, 767(1964).
- [3] K. D. Haase, D. Schulte Frohlinde, P. Kourim and K. Vacek, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 5, 351(1973).
- [4] 吴季兰, 袁荣尧, 第二届中日双边辐射化学学术讨论会论文集, P. 285-304, 1985.
- [5] 袁荣尧, 潘宪明, 吴季兰, 化学学报, 42, 117 (1984).
- [6] K. Wikinson and T. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4098(1961).
- [7] J. Canva, et al, *Bull. Soc. Chim. France*, 5, 909(1964).
- [8] C. M. L. Kerr, Wepster and F. Williams, *J. Phys. Chem.*, 76, 2848(1972), 79, 2650(1975).
- [9] S. Sugimoto, K. Kuwata, S. Onishi and I. Nitta, *Rep. Jap. Assoc. Rad. Res. Polymers*, 7, 199 (1965-1966).
- [10] A. A. Вацман и Ю. Ц. Савельев Радцехимия 12, 12(1970).
- [11] A. Bugum, S. Subramanian, and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, (A), 1334(1970).
- [12] I. S. Ginns, S. P. Mishra and M. L. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2509(1973).
- [13] S. P. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin*, 21(1976).
- [14] S. P. Mishra, M. C. R. Symons, *Tetrahedron Lett.*, 41, 4061(1973).
- [15] D. Nelson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin*, 286(1977).
- [16] 盛怀禹, 向才立, 陈耀焕, 李方琳, 原子能科学技术, 6, 500(1965).
- [17] 盛怀禹, 向才立, 李渝清, 陆惠宝, 原子能科学技术, 7, 613(1965).
- [18] 盛怀禹, 李方琳, 向才立, 原子能科学技术, 8, 692(1965).
- [19] 盛怀禹, 陈耀焕, 向才立, 李方琳, 原子能科学技术, 9, 784(1965).
- [20] 盛怀禹, 陈耀焕, 史济良, 王仕达, 原子能科学技术, 10, 876(1965).
- [21] 盛怀禹, 陈耀焕, 史济良, 王仕达, 原子能科学技术, 11, 934(1965).
- [22] 盛怀禹, 王执中, 王三益, 原子能科学技术, 5, 585(1981).
- [23] 王执中, 王三益, 盛怀禹, 原子能科学技术, 6, 744(1981).
- [24] 向才立, 李方琳, 曹焜明, 盛怀禹, 原子能科学技术, 3, 294(1980).
- [25] 盛怀禹, 向才立, 辛模良, 原子能科学技术, 1, 52 (1981).
- [26] S. R. Landauer and H. N. Rydon, *J. Chem., Soc.*, 2224(1953).
- [27] P. W. Morgan, *J. Am. Chem., Soc.*, 74, 4526(1952).
- [28] K. D. Belin and B. George, *J. Org. Chem.*, 25, 2006(1960).
- [29] 袁承业, 叶伟贞, 原子能科学技术, 3, 181(1963).
- [30] 袁承业, 叶伟贞, 葛明娟, 周莉影, 化学学报, 5, 458(1964).
- [31] P. C. Grofts and E. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3379(1953).
- [32] J. Gasteiger and M. Marsil, *Teerahedron*, 36, 3219(1980).
- [33] Sheng Huaiyu, He Yonghai, Wang Zhizhong, Chen Yaohuan, Liu Renzhong and Yuan Shengang, China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry, June 22-26, 1987, Changchun, China, Collection, P. 83, (1980).
- [34] E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.*, (A), 1354(1966).
- [35] A. R. Metcalfe and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, (B), 340(1967).
- [36] 盛怀禹, 何永梅, 王执中, 陈耀焕, “氘标记 DPPP 的质谱及 γ 辐解研究”(待发表)

(稿件收到日期: 1987 年 12 月 18 日)

A STUDY ON RADIATION STABILITY OF CHEMICAL BONDS IN ORGANIC PHOSPHATES AND PHOSPHONATES

Sheng Huaiyu, He Yonghai, Wang Zhizhang, Chen Yaoguan,
Liu Renzhong, Tu Tiechen, Wang Qizhong and Yuan Shengang
(Shanghai Institute of organic chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT The radiation stability of various chemical bonds of organic phosphates and phosphonates were studied by using of low-temperature (77 K) ESR measurement of radicals formed in gamma-irradiated samples at 77 K, and by using of MS spectral analysis and the partial charges of atoms calculated by iterative partial equalization of orbital electronegativity.

KEY WORDS Phosphates, Phosphonates, Radiation stability, Partial charge of atoms calculation, Low temperature ESR spectrum

(Continued from page 10)

ACCUMULATION OF FISSION PRODUCT ^{147}Pm IN ORGANISM ON INDUCTION OF RADIOGENOTOXICOLOGICAL EFFECT OF GERM CELLS

Zhu Shoupeng, Zheng Siying, Wang Liuyi, Yang Suoqin and Zhu Zaying
(Faculty of Radiological Medicine, Suzhou Medical College, Suzhou)

ABSTRACT The purpose of the present study is to ascertain ^{147}Pm retention in organism and its radiogenotoxicological effect through varying intervals of internal exposure. Especially, accumulation of ^{147}Pm in testis on induction of chromosome aberrations in germ cells and abnormalities in sperm. Results indicated that after iv ^{147}Pm through 50d observation. The retention data in testis were well described by an exponential expression,

$$R(t) = 0.1872 \times e^{-0.0066t}$$

Studies indicated that the absorption dose in testis was increased when the internal exposure of ^{147}Pm was prolonged. Internal contamination of ^{147}Pm can be induced chromosome aberrations in germ cells and abnormalities in sperm. Among the type of chromosome aberrations of spermatogonium induced by ^{147}Pm including gap, chromatid breakage, chromosome breakage and translocation, as well as polyploid spermatogonium. The chromosome aberration rates and polyploid cells were elevated when the periods of contamination of ^{147}Pm were prolonged. At the same time chromosome fragment and translocations of primary spermatocyte also induced by ^{147}Pm . Studies showed that polyvalent of primary spermatocyte were enlarged only through 10 days of ^{147}Pm contamination. Abnormalities in sperm induced by ^{147}Pm —non-hook sperms were predominant.

KEY WORDS Fission product ^{147}Pm , Accumulation, Spermatogonium, Primary spermatocyte, Chromosome aberration Abnormality in sperm