

$\beta$ - $\mathbf{Cu}^{2+}$ 

杨士国 陈庆德 施建峰 沈兴海

北京大学 学院分子工程系 教授 辐射 聚合实验室 北京 学科 蒙古实验室 北京

：在 $\beta$ -环糊精 $\beta$ -水溶液的全吸收剂量范围内用 $\beta$ -来调控的辐射还原随着 $\beta$ -的加入硝酸的辐射还原产物从渐变为当 $\beta$ -浓度增大至时辐射还原产物要为 $\beta$ 粒子在辐照过程中还原没有经的中间过程这是由于 $\beta$ -对的清除减少了与水耗电的应增大了的产额从而有利于利的生成另外 $\beta$ -通过羟基在 $\beta$ 粒子表面的吸附可增强 $\beta$ 粒子在水溶液中的稳定性用紫外-可见吸收光谱、粉末射线衍射和透射电子显微镜对辐射还原产物进行了表征

：辐射还原  $\beta$  粒子 环糊精 镁 亚化 铜

## Controllable Radiolytic Reduction of $\mathbf{Cu}^{2+}$ in Aqueous Solution by $\beta$ -Cyclodextrin

**Abstract:** $\beta$ - $\beta$ - $\beta$ - $\beta$ - $\beta$ -

via

**Key Words:**

环糊精 通常是由一个-吡喃葡萄糖合化物 $\alpha$ -糖苷键连接而形成的一类环状低聚糖。其内腔相对疏水而其外表面相对亲水。能与多种客体如有机分子、无机离子、配合物甚至惰性气体通过分子相互作用形成客体包合物。目前在基础研究以及在农业、生物医药、食品加工、香料工业等领域均有了应用。在 $\beta$ 中子时常有的一种剂。目前为止合

成、-、-、-和等水溶性  
分子以及-和等  
分子其中在液相应中香与  
形成化合物而从相水溶液中在  
的分子的表面还原产物与的  
作用而放相中从而实香的  
化化在分子表面的 $\alpha$ -  
可通过 $\alpha$ -子键分子成  
的一体为中无用  
作剂在水溶液中过分子  
的报

$\gamma$ 辐照可在的度范围内一  
有还原的还原性物种可实无机  
离子的可控还原是一种常有的分子合成  
这种经在合、氧  
物和合物分子的面了的  
性来于辐射化学用于调控  
分子的形貌、大小和成且通过分子的  
控辐射合成来验证一些辐射化学例如在  
包水微乳液中通过节源耗电的产额  
来控分子的成和形貌八面体  
分子晶体、实心和空心分子立体、  
等分子这些结果直观验证了微乳液  
中产生的机理

由于辐照可以实分子的与消毒  
时进行而又在生物医领有着的应用  
故用于辐照分子有可能成为  
生物医用分子的一条捷、实用的途径  
表明几乎与生化生应的要是羟基由基·与中的和  
的羟基生抽应生成的由基稳定可  
葡萄糖糖苷键断裂从而导整个瓦解  
本在 $\beta$ -水溶液的全吸收剂量范围内  
用利的辐解来调控辐射还原时还  
通过在 $\beta$ -水溶液中的控辐射合成来  
 $\beta$ -的辐解

## 1

### 1.1

$\beta$ -、尿素、巯基乙酸和均为  
析十二烷基为纯学购于北京学院  
剂公司为比利公司的产品除 $\beta$ -  
经过三次重结晶处理外其余试剂在用前均未经

进一步纯实验用水为三次蒸馏水

### 1.2

配 $\beta$ -水溶液和含有浓度 $\beta$ -的·水溶液溶液移入辐照管中通纯氮气以除体内的空气后封管样品辐照在北京大学化学学院程工院用化辐源室完成剂量率由酸亚铁剂量计标定

### 1.3

### $\beta$ -

当吸收剂量时 $\beta$ -可解分散有必要确定 $\beta$ -水溶液的全吸收剂量取"×  
芘的乙储液于容量瓶中用水 $\beta$ -水溶液和辐照后的 $\beta$ -水溶液别至化超声振荡后于-荧光光谱仪上测定其荧光射光谱激波长为  
×芘在水和 $\beta$ -水溶液的荧光射光谱中荧光射第三谱带与第一谱带强度之比别为和这是为芘分子进入 $\beta$ -的疏水空腔与 $\beta$ -形成化合物而导致芘的值增大可以!"荧光射光谱中值的变#侧芘\$处微环%的&变以'断 $\beta$ -的疏水空腔是( )\*

当剂量率为·吸收剂量小于  
时芘的值稳定在±基本可为 $\beta$ -没有)\*本的实验均在全吸收剂量内进行剂量率为·

### 1.4

以未辐照的样品为+比在-紫外-可见光谱仪上测定辐照后样品的吸收光谱配的巯基乙酸用调节至溶液作为液取辐照后的样品与量液-合-合液在附有/O的1铜于室2345样品用-67射5电作工8电观9样品的:;形貌进行选区子发射析分经巯基乙酸的样品进行<=34用'

6射线衍射仪用 $\lambda$ 测定其粉末射线衍射谱对于生成铜分子的样品?加入十二烷基@和的尿素溶液AB、抽C\$D体34后测定其谱

## 2

## 2.1

G 是 浓度  $\beta$ - H 在  $\beta$  辐射还原产物吸收剂量  $\beta$  的吸收光谱 当体 中  $H$  在  $\beta$ - 时 在 处有一个 吸收 ! " 本研究之前的研究 可以 这是直径小于  $J$  接  $K$   $L M$  径的 铜 粒子的吸收  $N$

当  $\beta$ - 浓度为  $\beta$  辐射还原产物的吸收光谱  $O$  增强 在  $P$  处  $P$

了一个 有  $M$  导体激子 征吸收的  $Q N G R$  步表明生成了 铜 粒子 由于  $\beta$ - 与过量的巯基乙酸  $S T$  除  $U V$  辐射还原产物的 谱  $G G W$  线 中  $H$  在  $X$  多衍射  $Y N Z$  还是可以从 中 [ 对应于立 和 晶面的衍射  $N$  证实有立 生成  $V$  辐射还原产物为 铜 粒子的聚  $\lambda$  体 其  $G$  ] 如  $G$  \$ 对  $V G$  中的 铜 粒子进行选区 子衍射 分析分  $P$  了  $k$  个明 的衍射环 对应的晶面间 别为 和 与立 的 和 和 晶面的间 别为 和 和  $a$  合  $b$  进一步证实了立 的生成

当  $\beta$ - 浓度增至  $\beta$  辐照后的 水溶液在  $P$  明 的吸收  $N G$  ! " 可  $C$  测 为 铜 粒子的表面等离子振

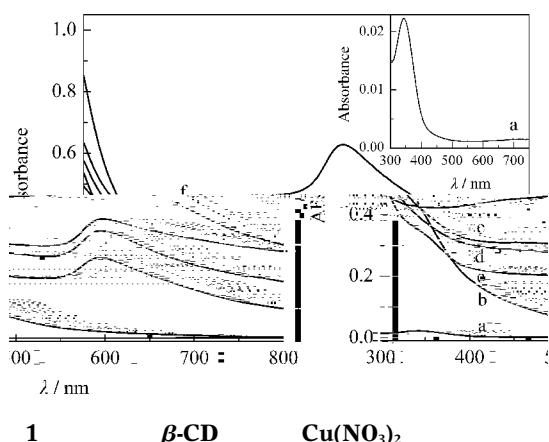
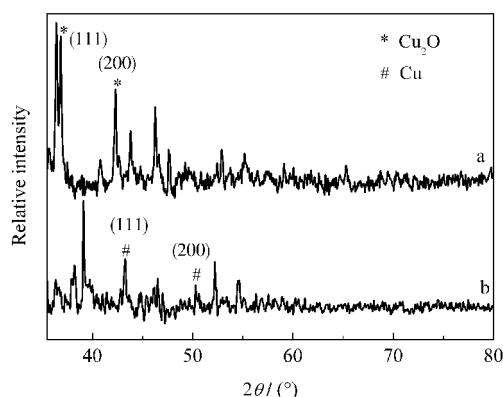


Fig.1 Absorption spectra of the radiolytic reduction products of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution in the presence of  $\beta$ -CD with different concentrations

$\beta$ -



2  $\beta$ -CD  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  XRD

Fig.2 XRD patterns of the radiolytic reduction products of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution in the presence of  $\beta$ -CD with different concentrations

$\beta$ -

电 荡 吸收  $N R$  步表明有 铜 粒子生成 随着  $\beta$ - 浓度 渐增 大 于 附 的吸收  $Q N$  渐强  $G$  当  $\beta$ - 浓度增加

时 \$  $d$  清溶液为明 的粉  $e$  辐射还原产物的 吸收光谱中  $f P$  了 于 附 的 铜 粒子的 吸收  $N G$  由于与样品  $g H$  的  $\beta$ - 、 尿素和  $D$  体吸附的少量十二烷基 等  $Y h$  除  $U V$  辐射还原产物的 谱  $G G W$  线 中  $H$  在  $X$  多衍射  $Y N Z$  还是可以 [ 对应于立 的 和 晶面的衍射  $N$

证实有立 生成  $V$  辐射还原产物为  $i$   $j$  形 铜 粒子 其  $G$ ] 如  $G$  \$ 对  $V G$  中的 铜 粒子进行选区 子靶射 分析分  $P$  了  $k$  个明 的衍射环 对应的晶面间 别为

、 、 和 与立 的 、 和 晶面的间 别为 、 和 和  $a$  合  $b$  进一步证 实了立 的生成

由 可见 低  $\beta$ - 浓度  $\beta$  的辐照产物是 铜 粒子 随着  $\beta$ - 浓度  $\beta$  渐强 少 铜 粒子 渐增 多 当  $\beta$ - 浓度  $m$  时 还原产物 要为 铜

## 2.2

$G$  为含有  $\beta$ - 的 溶液 在 吸收剂量  $\beta$  的吸收谱  $G$  由  $G$  可见 附 无吸收  $N$  于 的吸收  $N$  在 后  $n o P$  随吸收剂量进一步增加  $V N$

$\beta$ -

3                   $\beta$ -CD                  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>                  TEM  
**Fig.3 TEM images of the radiolytic reduction products of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq256D ( ) T F Tc (t) T 2 Tc (a) T 0.09432 Tc (g)**

渐增强 p 有 e 移 上 q r 表明 随着吸收剂量的增大 渐逐还原 铜粒子 渐遂大的还原没有经 的中间过程

### 2.3

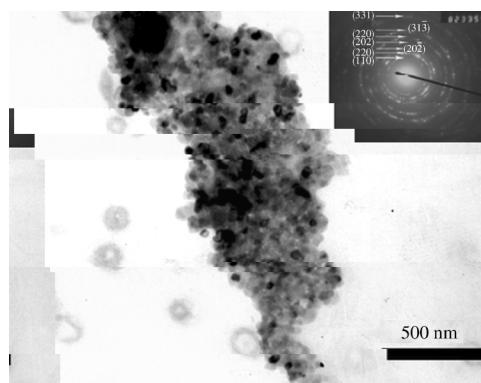
在惰性气 S 中 含有  $\beta$ - 的水溶液辐照后产生的粉 e 可至少 t u 这 v 明 \$ 铜粒子在惰性气 S 中比 稳定 T 水 \$ 氧 而在空气中 随着样品放 B 间的增长 其吸收光谱 渐遂 且 于附 的吸收 N 渐遂 且 生 w 移 而 于附 的吸收 N 渐增强 G 这 v 明在 x 过程中 铜粒子 渐遂变为 样品在空气中 y 化后 其 G] G 产物 z 为小 {

粒的聚 \ 体 对其进行 析分 | G P 对应于 的 、 、 、 、 等晶面的衍射环 由 可见 \$ 铜粒子在空气中 稳定 可 氧气 氧 化 在用 和 对 辐射还原产物进行表征 前 • 用巯基 合物对其进

### 2.4

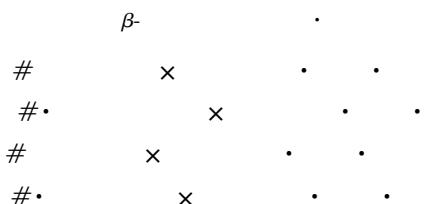
当稀水溶液  $\gamma$  射线照射时 水 子吸收辐射能而生成 、 和 等活性物种 式 ! " 和 与还原性物种 应式 的速率常数 可以 是} 要的还原性物种

// . . .



6  $\beta$ -CD  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   
1 TEM

Fig.6 TEM image of the radiolytic reduction product of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution in the presence of  $\beta$ -CD after aging 1 day in the air



其中 应生成的中间产物 可 生歧 和 体解  
应式



作为一种 过 铂粒子在水溶液中  
T 氧 在水溶液中直接还原简单的 盐如  
f 能 而难以 除  
时 H 在能对 起 作用的试剂 例如能与  
生配 作用的 性 子分 单纯的  
水溶液中 的辐射还原产物为  
 $\beta$ - 几乎 与水辐解产生的 作用而 要  
与  $\cdot$  生抽 应 可以与 应生成  
而消耗  $\beta$ - 与 的 应? 减少了  $\cdot$   
与 的 应 从而增大了 的产额 本研究 的  
作表明 的辐射还原产物受 产额的控 \$  
以 副 应的减小促进了其对 的还原 而随  
 $\beta$ - 浓度的增大 的辐射还原产物 渐趋  
转变为 单 1 当  $\beta$ - 浓度为 时  
产物基本为

外  $\beta$ - 与 铂粒子的作用对 铂  
粒子的稳定 起 至关重要的作用 目前  
与 铂粒子的作用 要有以 2 两种观点  
于 有多个羟基 可 r 淀粉等水溶性 子分

剂一样在 \$ 生成 铂 粒子的表面上吸附而 其稳  
定 在 铂 粒子周边聚\ 形成疏水空间  
间 铂 粒子包裹起来 的羟基 与 铂 粒子  
作用而阻 其团聚 对于 铂 粒子  
为可能是  $\beta$ - 通过羟基吸附在其表面 阻 了  
与水之间的氧 - 还原 应而有 于 其在  
水溶液中的稳定性 Z 是可能是由于  $\beta$ - 在 表  
面的吸附 够紧密 能阻 氧气对 铂 粒子  
的氧化

### 3

在  $\beta$ - 水溶液的 全吸收剂量范围内 随着  
 $\beta$ - 的加入 的辐射还原产物从 逐  
渐转变为 从而实 了 用利 的辐射 化学  
对 辐射还原的 控调其中  $\beta$ - 对 的清除  
有 于利 的生成 而  $\beta$ - 通过羟基在 铂 粒  
子表面的吸附? 有 于利 铂 粒子在水溶液  
中的稳定性 时 铂 粒子在  $\beta$ - 水溶液中  
的辐射合成 b 验证了  $\beta$ - 的辐解  $\beta$ -  
对 辐射还原的有 控调 用于辐照  
生物医 用学 铂 粒子有了一个良 b 的 n 端

### References

- 刘 育 尤长城 张衡  
超 子分 化学 南大 P 版社
- 童林荟 环糊精 化学 科 P 版社  
1998, 98
- 2008, 39
- 2009, 113
- 2009, 25 党 政 宋乐新 潘淑臻 王 莽 物理 化  
报 2009, 25
- 2007
- 2003, 15
- 2003, 107

---

	2009, 113	2001, 89
	1993, 97	
	2004, 113	
1999, 121	284	2005,
2000, 16		
2007, 17	2007, 312	
2008, 9	2007, 308	
2009, 19	何 平 沈兴海 宏成 物理 化报学	2004, 20
2004, 389		
2008, 112	翟茂林 伊 敏 哈鸿飞	子材料辐射加 工
	术及进 北京 化学出版社	
2007, 111		
		1966
		1966
2006		
1983, 56		
1989, 111	1991, 7 江云宝 黄贤智 Y 7	物理 化报学
2006, 13	2004, 108	1991,
2006, 1	1988, 17	
2008, 112	1986, 59	1997,
2008, 466	186	