

Cu²⁺

沈兴海

在 β -环糊精 β - 水溶液的全吸收剂量范围内用科 来 控调 的辐射还原随着 β - 的加入硝酸 的辐射还原产物从 渐变 为 当 β - 浓度增大至 辐射还原产物 要为 粒子 在辐照过程中 的还原没有经 的中间过程 这是由于 β - 对 的清除减少了 与水 电离 的 应 增大了 的产额 从而有 于利 的生成 另外 β - 通过羟基在 粒子表面的吸附可增强 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 和选区 子衍射 对 辐射还原产物进行了表征

:

Controllable Radiolytic Reduction of Cu^{2+} in Aqueous Solution by β -Cyclodextrin

via

环糊精 通常是由 个 - -吡喃葡萄糖 体 通过 子 相互作用形成 客体包合物 目前以 α - -糖苷键连接而形成的一类环状低聚糖 化合物 在基础研究以及在农业、生物医、食品加、香工 物 α 、 β -和 γ - 别含有 、 、 个葡萄糖单元 其 料 业等领域均 了 应用在 科 中 内腔相对疏水 而其外表面相对亲水 能与多 的重要性 为是 水溶性 粒 种客体 如有机 子无机离子、配合物甚至惰性气 子 常有 的一种 剂 目前为 合

6 射线衍射仪 用 $- \alpha > \lambda$
测定其粉末 射线衍射 谱 对于生成 铜
粒子的样品 ? 加入 十二烷基 @ 和的
尿素溶液 A B、抽 C \$ D 体 3 4 后测
定其 谱

2

2.1

G 是 浓度 β - H 在 辐射还
原产物 吸收剂量 的吸收光谱 当体 中
H 在 β - 在 处有一个 吸收 ! " 本
研究 之前的研究 可 I 这是直径小于 J 接 K
L M 径的 粒子的吸收 N

当 β - 浓度为 辐
射还原产物的吸收光谱 O 增强 在 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 粒子 由于 β - 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 的和 晶面的衍射
N - 证实有立 生成
V 辐射还原产物为 粒子的聚 \ 体 其 G
] 如 G \$ 对 V G 中的 粒子进行选区
子衍射 析分 P 了 ^ 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 a 合 b 进一步证实了立
的生成

当 β - 浓度增至 辐照后的
水溶液在 处 P 明 的吸收 N G ! " 可 c 测 为 粒子的表面等离子振

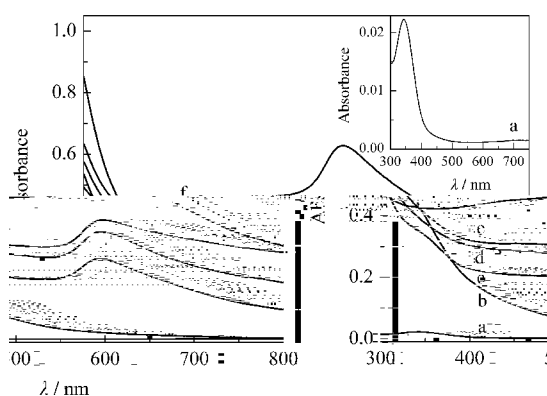
1 β -CD $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

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

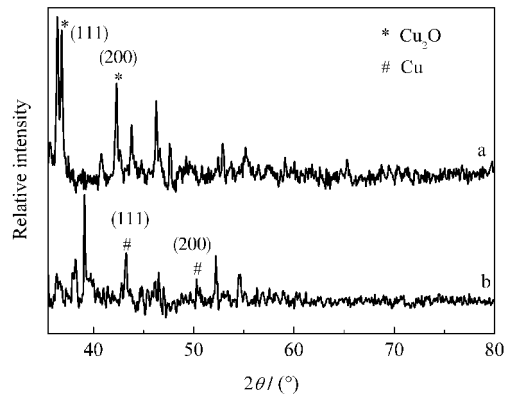
 β - β -2 β -CD $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
XRD

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

 β -

电荡 吸收 N R 步表明有 粒子生成 随着
 β - 浓度 渐增大 于 附 的吸收 Q N
渐 G 当 β - 浓度增加
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 粒
粒子的 吸收 N G 由于与样品 g H 的 β -
、 尿素和 D 体吸附的少量十二烷基 等 Y h 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 [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 粒子 其 G] 如 G \$ 对 V G
中的 粒子进行选区 子衍射 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 a 合 b 进一步证
实了立 的生成

由 可见 低 β - 浓度 2 的辐照产物是
粒子 随着 β - 浓度 l 渐
少 铜 粒子 渐多 当 β - 浓度 m
还原产物 要为 铜

2.2

G 为含有 β - 的 溶
液在 吸收剂量 2 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

3 β -CD $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ TEM
 Fig.3 TEM images of the radiolytic reduction products of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 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 渐逐大的还原没有经 的中间过程

2.3

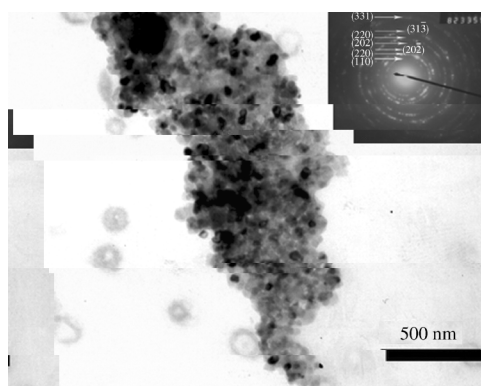
在惰性气 s 中 含有 β - 的 水溶液辐照后产生的粉 e 可至少 t u 这 v 明 \$ 铜粒子在惰性气 s 中比 稳定 T 水 \$ 氧 而在空气中 随着样品放 B 时间的增长 其吸收光谱 渐逐 且 于 附 的吸收 N 渐逐 且 生 w 移 而 于 附 的吸收 N 渐逐强 G 这 v 明在 x 过程 中 铜粒子 渐逐变为 样品在空气中 y 他后 其 G] G 产物 z 为小 {

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 比~ 在用 和 对 辐射还原产物进行表征 前 • 用巯基 合物对其进行

2.4

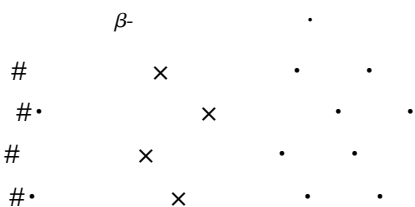
当稀水溶液 γ 射线照射 水 子吸收辐射 能而生成 、 和 等活性物种 式 ! " 和 与还原性物种 应式 的速率常数 可 I 是 } 要的还原性物种

.



6 β -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 β -CD after aging 1 day in the air



其中 应生成的中间产物 可 生歧 和化解 应式

#

#

#

作为一种 过 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 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

β - 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 β - 与 的 应?减少了 $\cdot$ 与 的 应 从而增大了 的产额 本研究的 工 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 β - 浓度的增大 的辐射还原产物 逐渐 转变为 单 h 当 β - 浓度为 产物基本为

外 β - 与 粒子的作用对 粒 粒子的稳定 起 至关重要的作用 目前 中 与 粒子的作用 要有以 2 两种观点 由 于 有多个羟基 可 r 淀粉等水溶性 子分

剂一样在 \$ 生成 粒子的表面上吸附而 其稳定 在 粒子周边聚 \ 形成疏水空间 粒子包裹起来 的羟基 与 粒子作用 而阻 其团聚 对于 粒子 为可能是 β - 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 β - 在 表面的吸附 够紧密 能阻 氧气对 粒子的氧化

3

在 β - 水溶液的 全吸收剂量范围内 随着 β - 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 β - 对 的清除 有 于利 的生成 而 β - 通过羟基在 粒子表面的吸附?有 于利 粒子在水溶液中的稳定性 时 粒子在 β - 水溶液中的辐射合成 b 验证了 β - 的辐解 β - 对 辐射还原的有 控调 用于辐照 生物医 用学 粒子有了一个良 b 的 n 端

References

- 刘 育 尤长城 张衡
超 子分 化 津 南 n 大 P 版社
- 童林芸 环糊精 化 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					2005,				
					284				
2000, 16					2007, 312				
2007, 17									
2008, 9					2007, 308				
					2004, 20				
2009, 19					何 平 沈兴海 宏成 物理 化学				
2004, 389					2004, 20				
2008, 112									
					翟茂林 伊 敏 哈鸿飞 子材料辐射加工				
					术及进 北京 化学工业出版社				
2007, 111					1966				
					1966				
2006									
1983, 56									
1989, 111					1991, 7				
					江云宝 黄贤智 y 国物理 化学				
					1991,				
2006, 13					7				
2006, 1					2004, 108				
					1988, 17				
2008, 112									
					1986, 59				
2008, 466					1997,				
					186				