



面向世界科技前沿, 面向国家重大需求, 面向国民经济主战场, 率先实现科学技术跨越发展,
率先建成国家创新人才高地, 率先建成国家高水平科技智库, 率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针



官方微博



官方微信

首页 组织机构 科学研究 人才教育 学部与院士 资源条件 科学普及 党建与创新文化 信息公开 专题

搜索

首页 > 科研进展

高能所纳米抗肿瘤材料富勒醇理论研究获进展

文章来源: 高能物理研究所 发布时间: 2015-02-15 【字号: 小 中 大】

我要分享

富勒烯是由 sp^2 碳原子组成的球形笼状分子, 与金刚石和石墨同为碳的同素异形体。富勒烯自1985年首次报道以来, 因其特殊结构和丰富化学性质吸引了人们的广泛关注, 其发现者获得了1996年度诺贝尔化学奖。富勒烯难溶于水, 极大限制了其在水溶性环境, 如生物体系中的应用。富勒醇是富勒烯的羟基化衍生物, 由于其应用领域很广泛, 因此成为富勒烯最重要的水溶性衍生物之一。它可以通过清除生物体内自由基保护神经系统, 具有潜在治疗神经退行性疾病, 如帕金森病和阿尔茨海默症的功能。中国科学院高能物理研究所始于2003年(至今)的一项研究表明, 富勒醇具有许多优良的生物学功能, 在肿瘤治疗领域有诱人的应用前景。例如, 基于内嵌金属富勒烯 $Gd@C_{82}$ 的富勒醇 $Gd@C_{82}(OH)_{22}$, 具有低细胞毒性和高抗肿瘤活性, 是一种潜在高效低毒抗肿瘤药物。它通过“监禁”肿瘤细胞的方式抑制肿瘤生长和转移。和传统化疗“杀死”肿瘤细胞的原理相比, 它具有不杀死细胞、没有可观测的体内毒副作用、不诱发肿瘤的抗药性等很多优点。然而, 难以对富勒醇进行准确结构表征, 制约了其生物应用设计。

最近, 高能所多学科中心理论研究人员和实验合作者, 在富勒醇结构研究方面取得了重要进展。他们研究了富勒醇含氧基团的种类和自由基阴离子性质的结构起源, 得到了迄今为止最为精确的富勒醇结构模型, 通过计算不同合成条件下富勒醇的生成机制和含氧基团结构特征, 预测了实验条件和富勒醇产物结构相关性。

由于高能所使用的富勒醇是在碱性和氧化性($NaOH+O_2$)条件下制备, 为了研究在这真实条件下可能存活的含氧基团的种类, 他们计算了多种羟基化富勒烯结构的酸度系数(pK_a)和氧化还原势(ϵ), 据此预测实验条件下富勒醇中最可能存活的含氧基团为6,6-邻二醇、5,6-半缩醛、孤立羟基和环氧结构。同时, 他们合成了 ^{13}C 标记的 C_{60} 富勒醇并进行了质谱和红外光谱表征, 与理论结果相印证。利用他们之前提出的共轭碳材料稳定性规则, 他们为富勒醇建立了新的结构模型。这个模型更加合理地解释了实验中观测到的富勒醇红外光谱现象。同时指出, 实验中观察到的自由基阴离子性质可能来自于富勒醇表面类似于三苯甲基的局部结构, 这个结构与三苯甲基所不同的是, 其中一个芳香六元环由一个芳香五元环阴离子代替。此外, 他们还解释了不同羟基化富勒烯结构具有不同酸性和还原性的原因。

为了研究合成工艺对富勒醇结构的影响, 他们进一步计算了不同实验条件下富勒醇的生成机制。他们计算 C_{60} , $Gd@C_{60}$, $Gd@C_{82}$ 三种碳笼分别和 O_2 、 H_2O_2 发生化学反应的路径和能量曲线, 并分别考虑中性和碱性两种不同的溶剂化效应对反应的影响。发现, 不同合成条件对富勒醇产物中含氧基团种类具有重要影响。中性条件下上述反应均具有较大能垒, 反应不易进行, 而碱性条件下则可以进行。这是因为富勒烯碳笼为缺电子结构, 而 O_2 和 H_2O_2 具有亲电性, 难以与富勒烯反应。在碱性条件下, O_2 和 H_2O_2 可分别形成亲核的 O_2^- 和 HO_2^- 阴离子, 容易与富勒烯反应。使用 H_2O_2 作为氧化剂, 所得富勒醇中的含氧基团主要有羟基, 羰基, 半缩醛和去质子化的邻二醇, 其中半缩醛具有最大化学稳定性; 而使用 O_2 作为氧化剂, 富勒醇产物中的主要含氧基团为去质子化的邻二醇和环氧结构, 羟基含量显著变少。

这些成果对理解富勒醇的化学结构和性质, 合成条件和结构的关系, 以及其生物医药应用具有重要意义。相关成果发表在*Chemical Science* 和 *Nanoscale* 杂志上, 并分别作为outside front cover 和outside back cover 报道。以上研究在中科院百人计划和科技部“973”项目的支持下完成。

文章链接: 1 2

热点新闻

中科院与北京市推进怀柔综合性...

中科院党组学习贯彻《中国共产党纪律处...
发展中国家科学院第28届院士大会开幕
14位大陆学者当选2019年发展中国家科学...
青藏高原发现人类适应高海拔极端环境最...
中科院举行离退休干部改革创新形势...

视频推荐

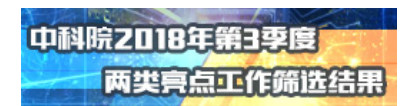


【新闻联播】“率先行动”计划 领跑科技体制改革



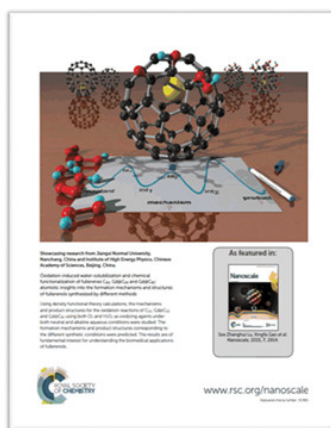
【北京卫视】北京市与中科院领导检查怀柔科学城建设进展 巩固院市战略合作机制 建设世界级原始创新承载区

专题推荐





(Chem. Sci. 2014, 5, 2940-2948)



(Nanoscale 2015, 7, 2914-2925)

(责任编辑: 叶瑞优)



© 1996 - 2018 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号 京公网安备110402500047号 联系我们

地址: 北京市三里河路52号 邮编: 100864