

C₆₀-糖皮质激素荧光特性研究

刘瑞丽, 尹娟娟, 马继飞, 李晴暖, 李文新*

中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

摘要 C₆₀及其衍生物的荧光特性的研究是富勒烯科学领域的一个重要分支。研究了C₆₀-糖皮质激素类衍生物的荧光性质,发现室温下用350 nm波长的光激发,C₆₀-糖皮质激素类衍生物在447 nm处有荧光发射。由于C₆₀分子中60个碳原子是等价的,属Ih群,呈高度对称性,因而同样条件下难以观测到荧光。而C₆₀-糖皮质激素类衍生物在形成的过程中分子结构的对称性发生了改变,使得这类化合物可以在一定波长光的激发下发射荧光。此外,通过对系列浓度(10~130 μmol·L⁻¹)的C₆₀-糖皮质激素氯仿溶液的荧光测定,发现这类化合物存在荧光浓度自猝灭现象,10~64 μmol·L⁻¹浓度范围内,荧光强度随浓度的增大而逐渐增大,大于64 μmol·L⁻¹时荧光强度随浓度的增大而逐渐降低。

关键词 C₆₀-糖皮质激素; 荧光; 浓度自猝灭

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)06-1161-03

引言

C₆₀及其衍生物由于其独特结构和奇异的化学、物理及生物学特性,成为人们研究的热点,形成了一系列全新的研究领域,荧光特性的研究是其中一个重要的分支。C₆₀分子中60个碳原子是等价的,属Ih群,呈高度对称性,因而室温下很难观测到荧光现象^[1],但我们发现C₆₀-糖皮质激素在室温下用一定波长的光激发后能够发射荧光,并观测到了C₆₀-糖皮质激素的荧光浓度自猝灭现象。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

C₆₀(99.9%,武汉市武大三维碳簇材料有限公司),可的松(Fluka),氢化可的松(天津市津津药业有限公司提供),泼尼松(Fluka),泼尼松龙(购自河南利华制药有限公司),地塞米松(购自河南利华制药有限公司),其他试剂均为分析纯,水为二次石英亚沸蒸馏水,HitachiF 4500型荧光分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 C₆₀-糖皮质激素(C₆₀-可的松, C₆₀-氢化可的松, C₆₀-泼尼松, C₆₀-泼尼松龙, C₆₀-地塞米松)的合成反应
C₆₀-糖皮质激素的制备参照文献[2],下面以C₆₀-泼尼松

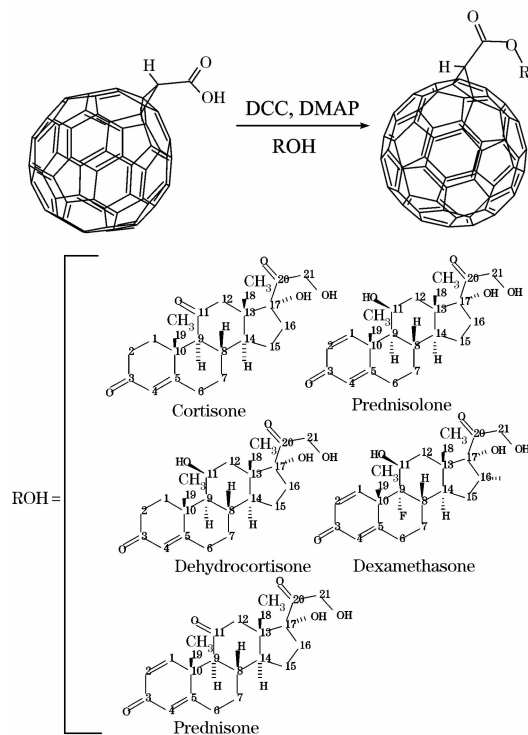


Fig. 1 Synthesis of C₆₀-glucocorticoids

收稿日期: 2006-02-26, 修订日期: 2006-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(30300439)资助

作者简介: 刘瑞丽,女,1978年生,中国科学院上海应用物理研究所研实员,在职博士生

* 通讯联系人

e-mail: liuruli@sinap.ac.cn

的制备为例做一介绍。将 C_{60} -单羧酸(制备方法参照文献[3])(19.6 mg, 0.025 mmol), 泼尼松(30 mg, 0.084 mmol), DCC(18 mg, 0.087 mmol), DMAP(适量)置 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 13 mL 氯仿, 搅拌 2 min, 通氮气 5 min 除氧, 密封, 室温避光磁力搅拌反应 7 d, TLC 检测至反应完全, 浓缩反应液, 硅胶柱层析分离, 用乙酸乙酯加少量二硫化碳洗脱, 将产物浓缩, 置蒸发皿上, 室温挥发干溶剂, 再在 50 °C 下真空干燥 3 d, 得棕褐色粉末状固体(合成步骤见图 1), 经 IR 光谱及 NMR 共振谱确证与文献完全相符。

1.2.2 C_{60} -糖皮质激素的荧光检测

将 C_{60} -糖皮质激素溶于氯仿, 得到一系列浓度的溶液。固定荧光激发波长为 350 nm, 发射波长为 360~600 nm, 激发和发射狭缝均为 10 nm。测其相应的荧光光谱并记录其相应光谱数据。

2 结果与讨论

2.1 C_{60} -糖皮质激素的荧光特性

当固定激发波长为 350 nm 时, C_{60} -糖皮质激素氯仿溶液在 447 nm 处有一强的荧光发射峰(见图 2)。但是在同样的条件下却没有发现 C_{60} 和糖皮质激素在该激发波长下发射荧光。由于 C_{60} 高度的球状分子结构(Ih 点群), 其分子轨道能级为多重简并, 室温下很难观测到其荧光现象^[1]。洪瀚等将 C_{60} 共价连接到聚合物 PEVE 上, 发现不含 C_{60} 的 PEVE 自身不呈现荧光, C_{60} -PEVE 在一定波长光激发下, 呈现出明显的荧光发射峰^[4]。另外, 闫小琴等发现 C_{60} 的水溶性衍生物富勒醇用 340 nm 波长光激发在 460 nm 处有一强的荧光发射峰^[5]。顾伟等发现具有最高对称性的 C_{60} 分子在基底表面电磁场的作用下发生杨-特勒变形, 使 C_{60} 分子的对称性降低, 从而导致骨架力常数和振动光谱发生变化^[6]。这些结果与本文的研究结果都为确证 C_{60} 的对称性降低是导致其室温下呈现荧光的原因提供了有力的证据。

2.2 荧光浓度自猝灭现象

测定了 5 种 C_{60} -糖皮质激素的荧光强度随浓度的变化, 发现随 C_{60} -糖皮质激素浓度的增大, 荧光不断增强, 在浓度

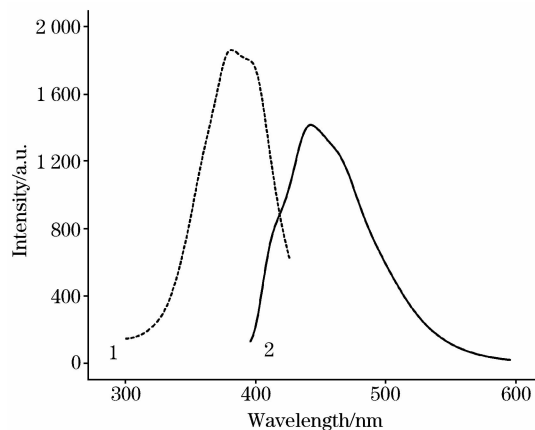


Fig. 2 Fluorescence spectrum of C_{60} -glucocorticoids

1: Excitation; 2: Emission spectrum

为约 $64 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时荧光强度达到最大, 然后随浓度升高, 强度降低, 这表明 C_{60} -糖皮质激素存在浓度自吸收现象。图 3 为 C_{60} -地塞米松在 350 nm 光激发下, 在 447 nm 波长处的荧光发射峰强度随浓度的变化曲线, 从图上可以看出随 C_{60} -地塞米松浓度的增大, 荧光不断增强, 在浓度为约 $64 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时荧光强度达到最大, 然后随浓度升高, 强度降低。其他几种化合物的测定结果与 C_{60} -地塞米松的测定结果相同。

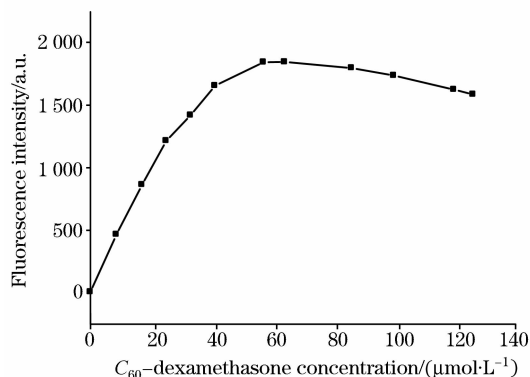


Fig. 3 C_{60} -glucocorticoids quenching itself ($\lambda_{em} = 447 \text{ nm}$)

参 考 文 献

- [1] FEI Hao-sheng(费浩生). *Physics(物理)*, 1994, 23(1): 12.
- [2] Liu R L, Yin J J, Li W X. *Carbon*, 2006, 44(2): 387.
- [3] Wang Y H, Cao J R, David I S, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36(38): 6843.
- [4] HONG Han, LIU Xiang-qian, DU Fu-sheng, et al(洪 瀚, 刘向前, 杜福胜, 等). *Acta Polymerica Sin. (高分子学报)*, 1999, (1): 123.
- [5] YAN Xiao-qin, QIAO Jin-li, LU Lu, et al(闫小琴, 乔锦丽, 陆 路, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(2): 289.
- [6] GU Wei, SUN Yu-hua, GU Ren-ao(顾 伟, 孙玉华, 顾仁敖). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(12): 1991.

Fluorescence Properties of C₆₀-Glucocorticoids

LIU Rui-li, YIN Juan-juan, MA Ji-fei, LI Qing-nuan, LI Wen-xin*

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract C₆₀ and its derivatives have become a research hotspot because of their unique structures, physical and chemical properties. The fluorescence properties of C₆₀ and its derivatives are an important research embranchment of the fullerene science field. In the present paper the fluorescence properties of C₆₀-glucocorticoids were firstly investigated. When excited with the wavelength of 350 nm at room temperature, C₆₀-glucocorticoids displayed the fluorescence emission in chloroform at 447 nm. The sixty carbon atoms of C₆₀ molecule are equivalent, belonging to the Ih group, and presenting high symmetry. It is difficult to observe the fluorescence of C₆₀ under the same condition because of the high symmetry of C₆₀ molecule. The fluorescence emission of C₆₀-glucocorticoids is probably due to the decrease in the high symmetry of C₆₀ molecule. Moreover, the fluorescence emission at 447 nm of a series of concentrations (10-13 μmol · L⁻¹) of C₆₀-glucocorticoids chloroform solutions excited at 350 nm was determined, and the result indicated that the C₆₀-glucocorticoids in chloroform could quench itself's fluorescence intensity. Within the concentration range of 10-64 μmol · L⁻¹, the fluorescence intensity increased along with the accretion of the concentration. When the concentration of C₆₀-glucocorticoids was greater than 64 μmol · L⁻¹ the fluorescence intensity decreased gradually.

Keywords C₆₀-glucocorticoids; Fluorescence properties; Concentration quenching itself

(Received Feb. 26, 2006; accepted May 28, 2006)

* Corresponding author