

·研究简报·

含水溶性碳笼烯的水凝胶*

陈立桅 郑 磊 洪 瀚 李子臣 周锡煌 李福绵**

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 水溶性碳笼烯, 水凝胶, 超氧负离子

随着碳笼烯(C_{60} , C_{70} , fullerenes)的简便制取方法^[1]的问世, 其应用, 特别是其材料化自然被提到日程上来. 为此, 关于 C_{60} 的高分子化研究也陆续有所报道^[2,3]. 碳笼烯的一个令人感兴趣的光物理性质之一是它能以高量子产率转化基态氧为单线态氧, 即 $\Phi_{355}=0.76$, $\Phi_{532}=0.96$. 着眼于此, 有些研究将 C_{60} 的此光物理性质试用于细胞的光诱导毒性研究^[4], 艾滋病毒研究^[5], 淋巴细胞等研究^[6]. 其主要研究多集中在 C_{60} 的水溶性化方面. 水凝胶是常用的生物医学材料, 它具有很好的生物相容性, 也可以赋予以刺激响应性, 如温度敏感性等. 本文报道了不同类型的含 C_{60} 水凝胶并初步研究了其性质.

1 水溶性 C_{60} 的制备

1.1 C_{60} 与乙醇胺的反应 50ml 圆底烧瓶中加入 20mg C_{60} 及 20ml 乙醇胺在 50℃ 油浴中搅拌至体系呈均相, 减压蒸馏除去过量的乙醇胺, 剩余物溶于少量水中, 然后于大量丙酮中沉淀, 得灰绿色粉末, 记为 C_{60} -AE. 其反应前后的紫外及红外光谱如图 1、2 所示.

1.2 含 C_{60} 的可聚合单体的制备 在 5ml 梨形瓶中加入 20mg C_{60} -AE, 溶于 2ml 吡啶,

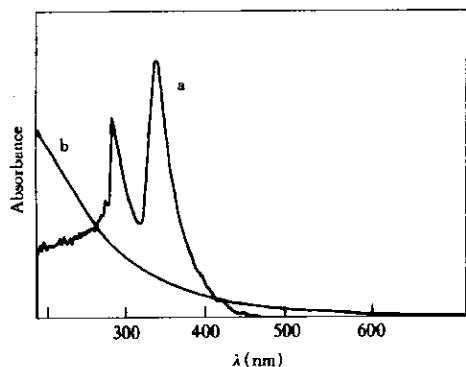


Fig. 1 UV-Vis spectra of C_{60} before(a) and after(b) reacted with aminoethanol

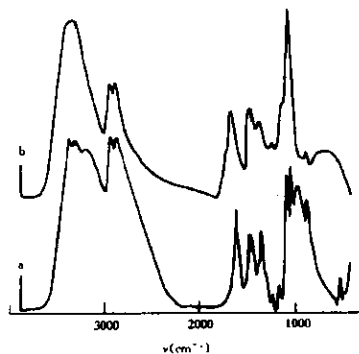
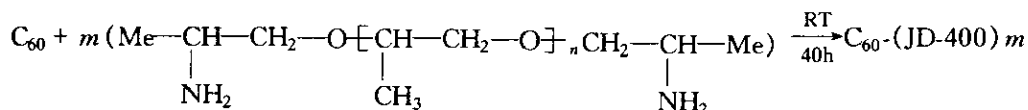


Fig. 2 IR spectra of aminoethanol(a) and adduct of C_{60} with aminoethanol(b)

然后冰水浴冷却,加入 14ml 丙烯酰氯,这时出现沉淀,在冰水浴中搅拌 2h 后升温至 50℃ 继续反应 3h. 将反应混合物倾入大量丙酮中,收集沉淀、洗涤、干燥后得到土黄色固体粉末,记为 C_{60} -AE-AC. 甲基丙烯酰氯的反应产物记为 C_{60} -AE-MAC.

1.3 C_{60} 与 Jeffamine D 400 的反应 将 40 mg C_{60} 溶于 20 ml 甲苯中,再加入分子量为 400 的 O,O'-二(2-氨基丙基)聚丙二醇(Jeffamine D-400, Aldrich) 2.3 ml (摩尔比 1:100). 在室温下搅拌 40h. 甲苯液逐渐由紫色变为红褐色. 反应完后,用等体积的水洗涤三至四次,至水相用茚三酮检验无显色反应为止. 甲苯层在旋转蒸发仪上旋干后,真空干燥 24h 以上. 产物为红褐色粘稠液体,约 140 mg. 室温下静置成红褐色固体. 产物可溶于 0.1mol/L pH 为 7 的磷酸二氢钾(PBS)缓冲水溶液.



Jeffamine D 400

2 含 C_{60} 水凝胶的制备

我们选择轻微交联的聚异丙基丙烯酰胺 P(NIPA) 作为水凝胶基体. 它在低温下溶胀, 较高温度下收缩, 其溶胀比在 33℃ 急剧下降, 是广泛研究的热缩型温敏水凝胶^[7].

在 10ml 试管内壁涂以 10% 二甲基氯硅烷甲苯溶液为脱模剂, 吹干后, 加入 2.5ml 20% 的 N-异丙基丙烯酰胺水溶液 (其中含 2% 摩尔比的甲叉双丙烯酰胺), 及 1 滴四甲基乙二胺. 将试管置于冰水中, 通氩气 10min. 同时配好 2ml C_{60} 衍生物的水溶液, 通氩气 10min. 两溶液混合后, 加入 0.5ml 含 6mg 过硫酸铵的水溶液, 摇匀. 放置过夜, 将试管敲碎, 在水中取出凝胶, 切成约 5mm 厚的圆形薄片, 做进一步实验用.

当所加的 C_{60} 衍生物为 C_{60} -JD 400 时, 得到的是 C_{60} -JD 400 与交联的聚异丙基丙烯酰胺混溶较好的半互贯网络 (semi-IPN) 型含 C_{60} 的水凝胶; 当加入 C_{60} -AE-AC 或 C_{60} -AE-MAC 时, C_{60} 以共价结合于水凝胶中, 为键合型含 C_{60} 水凝胶; 不含 C_{60} 的 P(NIPA) 水凝胶可在溶胀状态或干态下从含 C_{60} -JD400 的水溶液中吸附 C_{60} -JD400, 可以形成吸附型含 C_{60} 水凝胶.

3 含 C_{60} 水凝胶的性能

3.1 键合型含 C_{60} 水凝胶的溶胀行为 图 3 是键合型含 C_{60} 水凝胶与不含 C_{60} 水凝胶的溶胀曲线. 由图可以看到不含 C_{60} 水凝胶在低温下的溶胀比较高, 达到 26 左右, 温度敏感范围为 32~45℃, 突变开始在 33℃. 加入 C_{60} 衍生物的 C_{60} -AE-AC 或 C_{60} -AE-MAC 后, 水凝胶在低温状态下的溶胀比大为下降, 约为 16 左右. 这也从另一方面反映出 C_{60} -AE-AC 或 C_{60} -AE-MAC 作为多双键单体已以共价键形式聚合到水凝胶中, 起到交联中心的作用, 而导致交联点密度增加, 链段自由运动受阻, 平衡溶胀比下降, 起始敏感温度为 20℃. 温度敏感范围为 20~36℃, 与不含 C_{60} 者相比, 变宽很多, 这是由交联作用导致的网络密度增加链段运动受阻所致. 同时通过 C_{60} -AE-AC 或 C_{60} -AE-MAC 在水凝胶中引入的碳笼烯是大的疏水基团, 在一定程度上改变了其亲、疏水平衡也是造成温敏范围变宽的缘由. 增加疏水基团导致敏感温度下降这点前人也曾报道过^[8].

3.2 吸附型与半贯穿型含 C₆₀水凝胶中 C₆₀-JD 400 的释放 我们用两种方法制备了吸附型含 C₆₀的水凝胶.一是溶胀状态下的 P(NIPA)水凝胶浸泡于含有 C₆₀-JD 400 的水溶液中.可以发现凝胶表面变红,然后颜色缓慢加深,一天以后从凝胶表面到内部出现明显的颜色梯度,表明水溶性 C₆₀在逐渐被吸入,同时 C₆₀-JD 400 溶液颜色变浅,五天以后凝胶表面颜色比溶液深许多.二是风干后的凝胶浸泡于 C₆₀-JD 400 的水溶液中.长时间浸泡后,凝胶颜色与溶液无明显差别.

我们观测了吸附型与半贯穿型水凝胶中 C₆₀-JD 400 在 0.1 mol/l 的 PBS 水溶液中的释放.总的来说,吸附型或半贯穿型的含 C₆₀-JD 400 水凝胶的释放量都不高.

3.3 吸附型与半贯穿型含 C₆₀水凝胶中 O₂⁻ 的检测 基态氧转化而在不同照射条件下以产生一系列的活性中间体,如¹O₂, O₂⁻, H₂O₂, ·OH 等^[9].我们用传统的细胞色素 C 方法检测^[10,11]体系中超氧负离子 O₂⁻ 的水平.

我们观测到水溶性 C₆₀衍生物 C₆₀-JD 400 在通常照明用荧光灯光照下可以还原细胞色素 C,其还原程度随着光照时间的延长而增加.以 550 nm 处的吸光度值对光照时间作图,得到图 4.

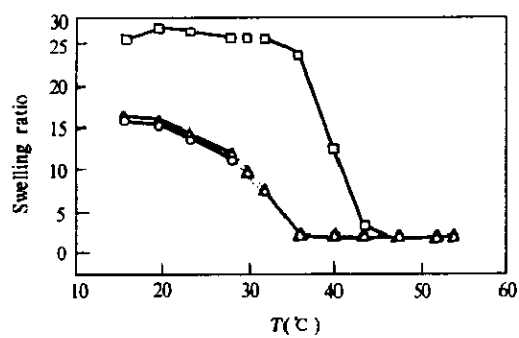


Fig.3 Swelling behavior of P(NIPA) hydrogel(□) and P(NIPA) hydrogel copolymerized with C₆₀-AE-AC (○) and C₆₀-AE-MAC(△)

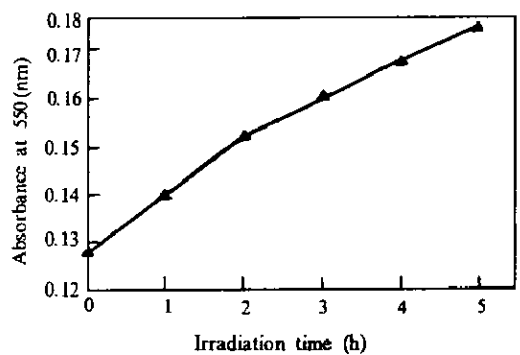


Fig.4 Absorbance of reduced Cytochrome C at 550nm in the presence of C₆₀-JD 400 under 40W fluorescent lamp against irradiation time

我们以细胞色素 C 为探针观测了吸附型与半贯穿型含 C₆₀水凝胶中 O₂⁻ 的水平.细胞色素 C 无明显的还原现象.其原因一方面 C₆₀-JD 400 进入水凝胶以后很难被释放,另一方面细胞色素 C 是一个分子量为 13,800 的大分子,它很难通过扩散进入凝胶内部.由于¹O₂、O₂⁻ 等活性氧中间体的寿命都很短,因而没有观察到明显的细胞色素 C 的还原.我们正以小分子探针进行检测.

REFERENCES

1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Nature, 1990, 347:354~358
2 Taylor R, Walton D R M. Nature, 1993, 363:685~693
3 Li F M, Macromol Symp. 1996, 101:227~234
4 ToKuyama H, Yamago S, Nakamura E, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115:7918~7919

- 5 Friedman S H, Decamp D L, Sijbesma R P, et al. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6506 ~ 6509, 6510 ~ 6512
- 6 Moussa F, Chretien P, et al. *Fullerene Sci Tech*, 1995, 3: 333 ~ 342
- 7 Katayama S, Hirokawa Y, Yanaka T. *Macromolecules*, 1984, 17: 2641 ~ 2643
- 8 Inomata H, Goto S, Saito S. *Macromolecules*, 1990, 23: 4887 ~ 4888
- 9 Ingraham I I, Meyer D L. *Biochemistry of Dioxygen*, Plenum Press, 1986
- 10 Babior B M, Lipus R S, Curnmittle J T. *J Clin Invest*, 1973, 52: 741 ~ 744
- 11 Johnston R B, Godzig C A, Cohn Z A, *J Exp Med*, 1978, 148: 115 ~ 119

HYDROGELS INVOLVING WATER-SOLUBLE FULLERENE

CHEN Liwei, ZHENG Lei, HONG Han, LI Zichen,
ZHOU Xihuang, LI Fumian*

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract C_{60} can react easily with 2-aminoethanol forms a water-soluble derivative (C_{60} -AE). C_{60} -AE can be further modified by acrylyl chloride and methacrylyl chloride form fullerece-containing monomers (C_{60} -AE-AC and C_{60} -AE-MAC). A macromolecularized water-soluble fullerene (C_{60} -JD400) has been also obtained by reaction of C_{60} with amino-group terminated poly(propylene glycol) (Jeffamine D400).

Based on above water-soluble C_{60} s, three kinds of C_{60} -involved hydrogels are prepared, i. e. adsorbing of C_{60} -JD400 by poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel results hydrogel involving C_{60} , absorbing type; polymerization of N-isopropylacrylamide in C_{60} -JD400 aqueous solution gives an semi-IPN type and its copolymerization with C_{60} -AE-AC or C_{60} -AE-MAC leads covalently binding type.

The superoxide anion (O_2^-) level under visible light irradiation in systems containing C_{60} -JD400 has been investigated by traditional cytochrome C method. Cytochrome C is reduced by superoxide anion and the absorbance of reduced cytochrome C increases along with the increasing of irradiation time.

Key words Water-soluble fullerene, C_{60} -involved hydrogel, Superoxide anion