

水介质中 C₆₀ 纳米晶体颗粒的光化学反应活性*

倪明 张波** 何义亮

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘要 C₆₀作为一种新型纳米材料,其环境负效应日益受到关注. C₆₀的光化学反应特性是其具有生物毒性的重要原因之一,但 C₆₀在水中形成纳米晶体颗粒后失去了 C₆₀分子本身的光化学反应活性,不能产生氧自由基. C₆₀在水介质中光化学反应活性的转变使其生物毒性机制研究复杂化. 本文综述了水介质中 C₆₀纳米晶体颗粒的光化学反应活性相关研究,包括光化学反应活性机制、水介质中的光化学反应特性、光化学反应活性诱导机制、光化学反应活性的影响因素及光化学反应活性对于生物毒性的贡献机制. 为深入研究 C₆₀纳米晶体颗粒在水介质中的迁移转化归趋及生物毒性机制提供理论依据.

关键词 C₆₀, 纳米晶体颗粒, 光化学反应活性.

20世纪80年代,纳米技术诞生,并获得了迅猛发展和广泛应用. 纳米技术在带给人类生产和生活巨大变化的同时,其潜在的环境负效应也引起了人们的广泛关注^[1-3]. 正确认识纳米材料在环境中的迁移转化特性及生物生态效应是控制纳米材料环境污染的重要保证.

纳米富勒烯是最具代表性的碳纳米材料,被广泛应用于光学材料、电子材料、新型催化剂、新型药品制剂等多个生产领域^[4-6],其生产和应用的规模已十分庞大. 据报道,日本 Frontier Carbon Corporation (FCC)曾预计其2007年的 C₆₀生产量达到300t^[1,7-9]. 由于富勒烯的独特性质,其在未来数十年中的生产和使用规模还会进一步扩大,而在此过程中纳米富勒烯会不可避免地进入自然环境,针对纳米富勒烯在环境中的迁移转化特性和机制的研究近年来已成为国际上的研究热点问题.

C₆₀是富勒烯家族中的一员,其分子是由12个五元环和20个六元环拼接而成的足球状32面体,直径为0.71 nm. C₆₀具有缺电子烯的性质,可以发生多种反应,如氢化反应、氧化还原反应、络合反应、环加成反应、卤素加成反应、自由基加成反应等^[10]. Foote等人最早提出 C₆₀具有光化学反应活性, C₆₀受到光激发后出现单重态和三重态,并通过电子迁移和能量传递产生单线态氧^[11-15]. 同时, Wasielewski等人通过 EPR 方法检测到了三重态的 C₆₀和 C₇₀^[16-17]. 还有一些研究者提出了有电子供体参与的另一种光化学反应类型^[18]. C₆₀的光化学反应活性一直被认为是 C₆₀纳米晶体颗粒具有生物毒性的重要原因之一^[2,19-27],因此深入研究 C₆₀的光化学反应活性,对于明确 C₆₀在环境中的迁移归趋和毒性机制,对于纳米材料的安全应用和相关法律法规的制定,都具有重要意义.

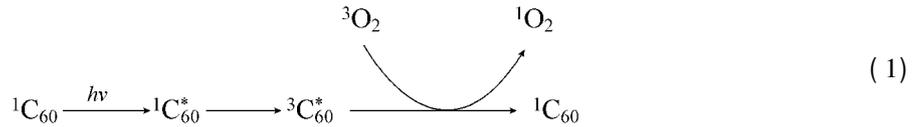
1 C₆₀分子的光化学反应活性机制

在有机溶剂中,分子态 C₆₀能够作为单重态氧(¹O₂)和超氧自由基离子(O₂^{·-})等活性氧(ROS)产生的前体. 在紫外光照,甚至在可见光条件下, C₆₀能够激发到单重态 C₆₀(¹C₆₀^{*}),量子产率接近100%. ¹C₆₀^{*}可以通过荧光释放和内部转变过程回到基态,或者通过系统间的交叉转变到三重态 C₆₀(³C₆₀^{*}). ³C₆₀^{*}可以将能量传递给三重态氧(³O₂)回到基态 C₆₀,产生¹O₂,如式(1)所示;³C₆₀^{*}也可以通过与³C₆₀^{*}和¹C₆₀^{*}的结合回到基态. 在 O₂存在的条件下,³C₆₀^{*}将能量传递到 O₂,具有很高的量子产率,是³C₆₀^{*}的主要淬灭方式^[14,16,28].

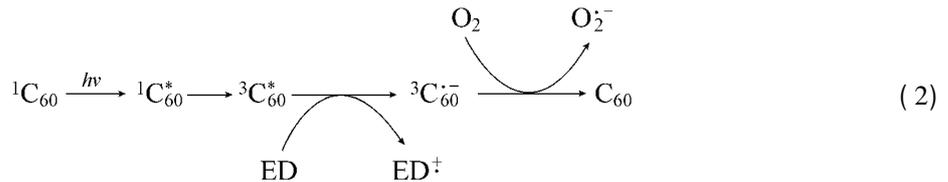
2010年5月18日收稿.

* 国家自然科学基金(No. 20907030);教育部留学回国人员科研启动基金;上海交通大学“医工(理)交叉研究基金”课题资助.

** 通讯联系人, Tel: 021-34203952; E-mail: zhangbo214@sjtu.edu.cn



激发态的 C₆₀ 有良好的电子媒介, ³C₆₀^{*} 是比 ¹C₆₀^{*} 更高效的电子受体 ($E_0({}^3\text{C}_{60}^*/{}^1\text{C}_{60}^{\cdot-}) = +1.1 \text{ V}_{\text{NHE}}$, 而 $E_0({}^1\text{C}_{60}/{}^1\text{C}_{60}^{\cdot-}) = -0.2 \text{ V}_{\text{NHE}}$ ^[29]). 在电子传递过程中, C₆₀ 能够从诸如氨、醇和光激发的金属氧化物等电子供体 (ED) 获取电子^[17-18, 30], 并且传递电子到氧, 从而产生如式 (2) 所示的 O₂^{·-}, 即使这样的反应在热力学上是不利的^[14, 31-37]. 溶液极性对于分子态 C₆₀ 产生 ¹O₂ 和 O₂^{·-} 具有重要影响^[38].



2 C₆₀ 在水介质中的光化学反应活性

2.1 水介质中 C₆₀ 纳米晶体颗粒的形成及其光化学反应特性

C₆₀ 具有高度对称的空心笼状三维芳香结构, 具有强疏水性, 几乎不溶于水, 也不溶或微溶于多数有机溶剂^[39-40]. 研究表明, C₆₀ 在水中通过长期搅拌可以形成稳定的纳米晶体颗粒 (water stable crystalline nano-scale C₆₀ aggregates, nC₆₀), 尺寸在几纳米到 200 nm 之间, 表面电荷在 -9 mV 到 -30 mV. C₆₀ 纳米晶体颗粒在水中浓度可以达到 10 mg·L⁻¹, 是多环芳烃 (PAHs) 在水中浓度的 100 倍^[41]. 目前, 研究者们也开发了利用有机溶剂置换和超声快速制备在水中稳定的 C₆₀ 纳米晶体颗粒的技术^[32, 42-45].

研究表明, C₆₀ 形成纳米晶体颗粒后, 作为 C₆₀ 分子本身的光化学反应特征消失了, 纳米晶体颗粒不具有光化学反应活性, 不能产生 ROS^[46]. 目前的研究认为, 可能的原因之一是, 在 C₆₀ 聚集形成 C₆₀ 纳米晶体颗粒后降低了有效传递能量的位点. C₆₀ 纳米晶体颗粒表面的 ³C₆₀^{*} 瞬间被邻近的基态 C₆₀ 分子淬灭. 利用激光闪射分解仪 (Laser flash photolysis) 测试 ³C₆₀^{*} 寿命的结果表明, 与有机溶剂中 C₆₀ 分子样品相比, C₆₀ 纳米晶体颗粒样品在光照条件下产生 ³C₆₀^{*} 的寿命明显降低^[47]. 可能的原因之二是, C₆₀ 纳米晶体颗粒的结构决定了 ROS 的产生. 无定形、无组织结构的富勒烯醇 (fullerol) 能够产生 ROS, 而结构紧凑、有组织的 C₆₀ 纳米晶体颗粒不利于 ROS 的形成^[48]. 可能的原因之三是, 在制备过程中, 残留嵌入 C₆₀ 晶格内部的溶剂对于 ¹O₂ 的俘获能力不同. 在比较利用 3 种溶剂制备的 C₆₀ 纳米晶体颗粒的 ROS 产生能力表明, 利用四氢呋喃 (THF) 和乙醇制备的 nC₆₀ 能够产生 ROS, 而利用在水中长期搅拌制备的 C₆₀ 纳米晶体颗粒不能产生 ROS^[19]. C₆₀ 纳米晶体颗粒在水介质中光化学反应活性的消失使其生物毒性机制研究更加复杂.

2.2 水介质中 C₆₀ 纳米晶体颗粒的光化学反应活性诱导

Zhang B 等人最近发现, 在水溶液中, 非离子表面活性剂 Triton X 100 和 Triton X100 R 能够诱导 C₆₀ 纳米晶体颗粒恢复其分子状态的光化学反应活性. 单独的 C₆₀ 纳米晶体颗粒和单独的 TX 100 溶液中不能产生 ¹O₂. 但当把 C₆₀ 纳米晶体颗粒加入到一定浓度的 TX 100 溶液中后产生了 ¹O₂, 表明 TX 100 能够诱导 C₆₀ 纳米晶体颗粒恢复光化学反应活性^[49]. 在这项研究中, 研究者认为分子态 C₆₀ 从 C₆₀ 纳米晶体颗粒中迁移到了表面活性剂所形成的胶束中, 进而恢复其分子状态的光化学反应活性. 非离子表面活性剂胶束在相关实验中常被用于替代生物膜, 所以探索 nC₆₀ 扩散状态的变化, 对于研究 C₆₀ 在各种相态之间或者在非水相环境中 (如生物膜、胶体环境或者土壤有机质等) 的迁移归趋和生物毒性机制具有重要意义.

C₆₀ 在水相中的团聚程度与水相中含有的表面活性剂、聚合物和天然有机物等物质有关, 这些物质可以与 C₆₀ 发生反应, 对 C₆₀ 产生包裹作用, 改变 C₆₀ 在水相中的扩散状态. Xie Bin 等人研究了两种天然有机物 (NOM) 对 C₆₀ 纳米晶体颗粒的影响, 发现加入 NOM 之后 C₆₀ 纳米晶体颗粒解散, 粒径变小, 形态学和电泳特性也发生变化. 这种现象随着 NOM 浓度的增加愈加明显^[50]. NOM 使得 C₆₀ 在水中的溶解度

增加,形成颗粒更小、更加稳定的纳米晶体颗粒^[51].而 C_{60} 在水相中的扩散状态与其光化学反应活性的改变有直接的相关性.不同物质或不同浓度的同一物质所产生的诱导效应存在差异,例如表面活性剂往往要在水相中达到临界胶束浓度后才能诱导 nC_{60} 恢复光化学反应活性,产生可监测的活性氧自由基^[47,52].

nC_{60} 也被发现与 γ -环糊精和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等聚合物形成的络合物具有光化学反应活性,能够产生 ROS,诱导 DNA 断裂和脂肪酸过氧化^[27,38],表明 C_{60} 纳米晶体颗粒的光化学反应活性能够被水介质中出现的特定物质诱导而恢复.

计算机的模拟研究表明, C_{60} 纳米晶体颗粒能够迁移进入模型磷脂双分子层和脂质体囊泡内部,并且在膜内部 C_{60} 聚集体逐渐解聚^[54].

2.3 C_{60} 纳米晶体颗粒在水介质中光化学反应活性的影响因素

2.3.1 制备方法的影响

在 C_{60} 纳米晶体颗粒的制备方法中,以溶剂置换法和长时搅拌法为主^[41,44-45].利用甲苯超声制备的 C_{60} 纳米晶体颗粒为 son/ nC_{60} ,利用四氢呋喃溶剂置换制备的 C_{60} 纳米晶体颗粒为 THF/ nC_{60} ,利用水溶液长期搅拌制备的 C_{60} 纳米晶体颗粒为 aqu/ nC_{60} .研究表明,THF/ nC_{60} 比水搅拌法制备的 nC_{60} 具有更强的生物毒性,而且它对水生生物的毒性作用可能部分源于 THF 诱发的过氧化物^[56].Zhang B 等曾进行的 THF/ nC_{60} 对靛蓝的脱色实验表明,THF/ nC_{60} 在制备过程中,能够产生之前没有检测出的氧化性物质.未经漂洗的 THF/ nC_{60} 具有脱色效应,而经过强力漂洗的 THF/ nC_{60} 或者制备中未使用 THF 的 nC_{60} 没有活性.通过 HPLC 检测未经漂洗的 THF/ nC_{60} ,发现其中产生的过氧化物为四氢化-2-(四氢呋喃-2-过氧基)呋喃,能够使靛蓝脱色和对细胞产生毒性^[52].

2.3.2 稳定性的影响

当 C_{60} 在水介质中形成纳米晶体颗粒后,其光化学性质会发生一定变化.Hou W C^[57] 等人将 C_{60} 纳米晶体颗粒暴露在阳光(86°55'W,40°26'N)或灯光(300—400 nm)下,研究其宏观形态上的变化.结果表明, C_{60} 纳米晶体颗粒在长期(最长达 65d)光照下,逐渐褪去其棕黄颜色,随着光照时间延长,颗粒逐渐减小.小团的纳米晶体颗粒在阳光下更易失稳、解散.本实验室研究了甲苯溶剂置换方法制备的 nC_{60} (son/ nC_{60}) 在紫外光照下的变化情况,通过紫外分光光度计测定发现在 340 nm 左右的特征吸收峰处^[19,58],峰高随着光照时间延长发生了比较明显的变化,进一步证明了 Hou W C 等人的实验结果.

3 C_{60} 纳米晶体颗粒的光化学反应活性对其生物毒性的贡献机制

C_{60} 纳米晶体颗粒产生生物毒性的原因是非常复杂多样的,目前众多研究者对其光化学反应活性引发生物毒性的观点持肯定态度,认为这是主要诱因之一.最初一些观点认为 nC_{60} 能够破坏细胞结构,引起细胞质外泄和细胞死亡; nC_{60} 与细胞接触之后,起到了强氧化剂的作用,阻断了细胞呼吸作用中的电子迁移和能量转换^[59].后来 Lyon 等人指出了即使 nC_{60} 不对细胞膜产生物理结构上的破坏,其在细胞膜界面上引发的氧化效应也能产生较强的细胞毒性.同时该研究认为, C_{60} 纳米晶体颗粒在自然光照和水体环境下,能够产生活性氧自由基,从而对生物细胞产生毒害作用^[60-61].但由于在非生物系统中的研究表明,在 nC_{60} 中未能检测到氧自由基,所以是 nC_{60} 或其产生的 ROS 对细胞膜界面上的氧化反应负有主要责任以及产生作用时 nC_{60} 所处的相对位置等都需要进一步的研究.

4 C_{60} 衍生物的光化学反应活性

富勒烯具有缺电子烯的特性,以及类似苯环的反应能力,它可以发生多种加成反应或络合反应.在医学上常利用加成反应在 C_{60} 碳笼上添加水溶性基团,合成富勒烯衍生物,用于和各种酶的活性中心反应,或用于清除自由基^[62-63]. C_{60} 具有疏水性,添加的基团具有亲水性,所以这种衍生物具有双亲特性,称为双亲性 C_{60} 衍生物^[64].这些衍生物同样具有光化学反应活性,而且由于水溶性等性质的改变出现了新的特点.富勒烯衍生物的电子迁移特性和光激发活性,尤其是与 C_{60} 相关的内容引起了广泛的关注^[19,22-23].

由于 C_{60} 分子具有高度的对称性,其在可见区域中的电子迁移和相应的吸收都比较微弱.而在 C_{60} 的碳笼上添加基团形成衍生物之后,其对称性减弱,在可见区域的吸收较 C_{60} 母体有所增强.研究较多的甲

基- C_{60} 和吡咯- C_{60} 衍生物的光化学性质就与 C_{60} 有较大差别^[65]. 而四氢化吡咯富勒烯衍生物与 C_{60} 在光化学反应活性上有很大的相似性. 另外, 同一类型的富勒烯衍生物在可见光区域的吸收和电子迁移特性相同, 不同类型的衍生物也有一些相似性^[66].

通过近红外精密放射分光仪检测 C_{60} 衍生物的荧光量子释放量, 研究者发现, 在单基团加成的 C_{60} 衍生物中, γ - β -开放式类富勒烯加成类型比 β - β -封闭式碳笼加成类型的荧光活性要低. 而且如果不考虑碳笼上加成多个基团后对电子结构的破坏作用, 多基团加成的 C_{60} 衍生物与单基团加成的 C_{60} 衍生物相比较, 其荧光量子释放量并无明显变化. 在光激发条件下, 即使有六个加成基团的 C_{60} 衍生物也能够与电子供体 DEA 发生电子迁移反应, 从而产生明显的荧光猝灭^[35, 67].

多种 C_{60} 衍生物在可见光照射下会产生细胞毒性^[68-69], 但是在黑暗条件下对生物细胞产生的毒害作用相当有限^[70], 这为 C_{60} 在光动力学疗法中的应用提供了条件. 更重要的是, 富勒烯衍生物通常比富勒烯母体具有更好的水溶性, 更利于医学上的应用. 水溶性等性质的改变也使其更易产生环境负效应.

5 结论与建议

以 C_{60} 为代表的富勒烯家族普遍具有光化学反应活性, 这一活性与富勒烯在水相中的形态、共存物质、衍生基团的数量和类别、光照条件等因素有关. 该领域目前存在着大量的研究空白, 尤其是在各种复杂条件下 C_{60} 所呈现出的光化学反应活性规律, 尚需要大量的实践性研究来支持. 进一步明确 C_{60} 纳米颗粒在何种条件下促进自由基的产生, 何种条件下能够作为自由基清除剂, 不仅有利于控制纳米 C_{60} 的环境负效应, 还有利于深化、扩展 C_{60} 纳米材料的应用.

C_{60} 纳米晶体颗粒进入自然水体环境之后, 会与水体中各种物质发生作用. 除了表面活性剂和天然有机物等能够改变 nC_{60} 团聚状态的物质外, 一些环境污染物通过与 nC_{60} 复合产生更强的环境危害. 结合我国水体污染现状, 研究 C_{60} 的光化学反应活性和环境影响, 对于水污染控制事业的发展具有实际意义.

参 考 文 献

- [1] 晏晓敏, 石宝友, 王东升, 等. 纳米富勒烯(nC_{60})的生态毒性效应[J]. 化学进展, 2008, 20: 422-428
- [2] Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C_{60}) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass [J]. Environ Health Persp 2004, 112 (10): 1058-1062
- [3] Nowack B. The behavior and effects of nanoparticles in the environment [J]. Environ Pollut, 2009, 157(4): 1063-1064
- [4] Osawa E. Perspective of fullerene nanotechnology [J]. Mater Manuf Process, 2002, 17(6): 881-883
- [5] Tagmatarchis N, Shnohara H. Fullerenes in medical chemistry and their biological applications [J]. Mini Rev Med Chem, 2001, 1: 339-348
- [6] 沈海军, 刘根林. 新型碳纳米材料: 碳富勒烯 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 121-141
- [7] Murayama H, Tomonoh S, Alford J M, et al. Fullerene production in tons and more: From science to industry [J]. Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct, 2004, 12: 1-9
- [8] Meneely G. Fullerenes flourish, and Nano-C can make them by the ton [EB/OL]. [2007-06-22]. <http://www.samlltimes.com/articles/article.display.cfm?article.id=269050&p=109>
- [9] 郑元昌. 日本开发富勒烯的生产方法 [J]. 化工成产与技术, 2002, 9(3): 39
- [10] Hauler R E, Smalley R E. Efficient production of C_{60} (buckminsterfullerene), $C_{60}H_{36}$, and the solvated buckide ion [J]. J Phys Chem, 1990, 94(24): 8634-8636
- [11] Foote C S. Photophysical and photochemical properties of fullerenes [J]. Topics in Current Chemistry: Electron-Transfer I, 1994, 169: 347-363
- [12] Sun Y P, Lawson G E, Bunker C E, et al. Preparation and characterization of fullerene-styrene copolymers [J]. Macromolecules, 1996, 29(26): 8441-8448
- [13] Arbogast J W, Darmanyan A P, Foote C S, et al. Photophysical properties of C_{60} [J]. J Phys Chem, 1991, 95: 11-12
- [14] Arbogast J W, Foote C S, Kao M. Electron transfer to triplet fullerene C_{60} [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 2277-2279
- [15] Brezova A V, Stasko E, Rapta P, et al. Fullerene anion formation by electron transfer from amino donor to photoexcited C_{60} . Electron paramagnetic resonance study [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 16234-16241
- [16] Wasielewski M R, O'Neil M P, Lykke K R, et al. Triplet states of fullerenes C_{60} and C_{70} . Electron paramagnetic resonance spectra, photophysics, and electronic structures [J]. J Am Chem Soc, 1991, 113: 2774-2776
- [17] Arbogast J W, Foote C S. Photophysical properties of C_{70} [J]. J Am Chem Soc, 1991, 113: 8886-8889
- [18] Hung R R, Grabowski J J. A precise determination of the triplet energy of carbon (C_{60}) by photoacoustic calorimetry [J]. J Phys Chem, 1991, 95: 6073-6075
- [19] Markovic Z, Todorovic-Markovic B, Kleuta D, et al. The mechanism of cell-damaging reactive oxygen generation by colloidal fullerenes

- [J]. *Biomaterials* ,2007 ,28: 5437–5448
- [20] Sayes C M , Gobin A M , Ausman K D , et al. Nano- C_{60} cytotoxicity is due to lipid peroxidation [J]. *Biomaterials* ,2005 ,26(36) : 7587–7595
- [21] Nakanishi I , Fukuzumi S , Konishi T , et al. DNA cleavage via superoxide anion formed in photoinduced electron transfer from NADH to γ -cyclodextrin-bicapped C_{60} in an oxygen-saturated aqueous solution [J]. *J Phys Chem* ,2002 ,106:2372–2380
- [22] Hood E , Fullerenes and fish brains: nanomaterials cause oxidative stress [J]. *Environ Health Persp* ,2004 ,112(10) : A568
- [23] Lyon D Y , Adams L K , Falkner J C , et al. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: effects of preparation method and particle size [J]. *Environ Sci Technol* ,2006 ,40(14) :4360–4366
- [24] Oberdörster E , Zhu S Q , Blickley T M , et al. Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C_{60}) on aquatic organisms [J]. *Carbon* ,2006 ,44: 1112–1120
- [25] Oberdörster E , Zhu S Q , Haasch M L. Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene , C_{60}) in two aquatic species , *Daphnia* and fathead minnow [J]. *Mar Environ Res* ,2006 ,62: S5–S9
- [26] Sayes C , Fortner J D , Guo W H , et al. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes [J]. *Nano Lett* ,2004 ,4: 1881–1887
- [27] Zhu X S , Li Y , Duan Z , et al. Developmental toxicity in zebrafish (*Danio Rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buchminster fullerene aggregates (nC_{60}) and fullerol [J]. *Environ Toxicol Chem* ,2008 ,26: 976–979
- [28] Guldi D M , Prato M , Excited-state properties of C_{60} fullerene derivatives [J]. *Acc Chem Res* ,2000 ,33(10) :695–703
- [29] Kamat P V , Bedja I , Hotchandani S. Photoinduced charge transfer between carbon and semiconductor clusters-one-electron reduction of C_{60} in colloidal TiO_2 semiconductor suspensions [J]. *J Phys Chem-US* ,1994 ,98(37) : 9137–9142
- [30] Krusic P J , Wasserman E , Parkinson P B A , et al. Electron spin resonance study of the radical reactivity of C_{60} [J]. *J Am Chem Soc* ,1991 ,113(16) : 6274–6275
- [31] Sension R J , Szarka A Z , Smith G R , et al. Ultrafast photoinduced electron transfer to C_{60} [J]. *Chem Phys Lett* ,1991 ,185: 179–183
- [32] Hwang K C , Mauzerall D. Vectorial electron transfer from an interfacial photoexcited porphyrin to ground state C_{60} and C_{70} and from ascorbate to triplet C_{60} and C_{70} in a lipid bilayer [J]. *J Am Chem Soc* ,1992 ,114: 9705–9706
- [33] Kamat P V. Photoinduced charge transfer between fullerenes (C_{60} and C_{70}) and semiconductor ZnO colloids [J]. *J Am Chem Soc* ,1991 ,113: 9705–9707
- [34] Stasko A , Brezová V , Biskupic S , et al. EPR study of fullerene radicals generated in photosensitized TiO_2 suspensions [J]. *J Phys Chem-US* ,1995 ,125: 12803–12809
- [35] Irie K , Nakamura Y , Ohigashi H , et al. Photocytotoxicity of water-soluble fullerene derivatives [J]. *Biosci Biotech Bioch* ,1996 ,60: 1359–1361
- [36] Miyata N , Yamakoshi Y , Nakanishi I. Reactive species responsible for biological actions of photoexcited fullerenes [J]. *Yakugaku Zasshi* ,2000 ,120(10) : 1007–1016
- [37] Orfanopoulos M , Kambourakis S. Chemical evidence of singlet oxygen production from C_{60} and C_{70} in aqueous and other polar media [J]. *Tetrahedron Lett* ,1995 ,36(3) : 435–438
- [38] Yamakoshi Y , Umezawa N , Ryu A , et al. Active oxygen species generated from photoexcited fullerene (C_{60}) as potential medicines: $O_2^{\cdot -}$ versus 1O_2 [J]. *J Am Chem Soc* ,2003 ,125: 12803–12809
- [39] Heymann D. Solubility of C_{60} and C_{70} in water [J]. *Lunar Planet Sci* ,1996 ,27: 543–544
- [40] Heymann D. Solubility of C_{60} and C_{70} in seven normal alcohols and their deduced solubility in water [J]. *Fullerene Sci Technol* ,1996 ,4(3) : 509–515
- [41] Deguchi S , Alargova R G , Tsujii K. Stable dispersions of fullerenes , C_{60} and C_{70} , in water. Preparation and characterization [J]. *Langmuir* ,2001 ,17: 6013–6017
- [42] Deguchi S , Mitkai S , Tsudome M , et al. Facile generation of fullerene nanoparticles by hand-grinding [J]. *Adv Mater* ,2006 ,18: 729–732
- [43] Andrievsky G V , Kosevich M V , Vovk O M , et al. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes [J]. *J Chem Soc Chem Commun* ,1995 ,12: 1281–1282
- [44] Fortner J D , Lyon D Y , Sayes C M , et al. C_{60} in water: nanocrystal formation and microbial response [J]. *Environ Sci Technol* ,2005 ,39: 4307–4316
- [45] Duncan L K , Jinschek J R , Vikesland P J. C_{60} colloid formation in aqueous systems: effects of preparation method on size , structure , and surface charge [J]. *Environ Sci Technol* ,2008 ,42(1) : 173–178
- [46] Lee J , Fortner J D , Kim J H. Photochemical production of reactive oxygen species by C_{60} in the aqueous phase during UV irradiation [J]. *Environ Sci Technol* ,2007 ,41(7) : 2529–2535
- [47] Lee J , Kim J H. Effect of encapsulating agents on dispersion status and photochemical reactivity of C_{60} in the aqueous phase [J]. *Environ Sci Technol* ,2008 ,42(5) : 1552–1557
- [48] Hotze E M , Labille J , Alvarez P , et al. Mechanisms of photochemistry and reactive oxygen production by fullerene suspensions in water [J]. *Environ Sci Technol* ,2008 ,42(11) : 4175–4180
- [49] Zhang B , Cho M , Hughes J B , et al. Translocation of C_{60} from aqueous stable colloidal aggregates into surfactant micelles [J]. *Environ Sci Technol* ,2009 ,43(24) : 9124–9129
- [50] Xie B , Xu Z , Guo W H , et al. Impact of natural organic matter on the physicochemical properties of aqueous C_{60} nanoparticles [J].

- Environ Sci Technol ,2008 42 (8) :2853-2859
- [51] Chang X J. Effects of carboxylic acids on nC_{60} aggregate formation [J]. Environ Pollut ,2009 157(4) :1072-1080
- [52] Zhang B ,Cho M ,Fortner J D , et al. Delineating oxidative processes of aqueous C_{60} preparations: Role of THF peroxide [J]. Environ Sci Technol ,2009 43:108-113
- [53] Yamakoshi Y ,Sueyoshi S. $\cdot OH$ and $O_2^{\cdot -}$ generation in aqueous C_{60} and C_{70} solution by photoirradiation: An EPR study [J]. J Am Chem Soc ,1998 ,120:12363-12363
- [54] Wong-Ekkabut J ,Baoukina S ,Triampo W , et al. Computer simulation study of fullerene translocation through lipid membranes [J]. Nat Nanotechnol ,2008 3:363-368
- [55] 黄成 ,乔新歌 ,杨新林. 纳米富勒烯颗粒水悬液的制备与生物学效应[J]. 材料导报 2007 21(5) :65-68
- [56] Naohide S ,Takeru M ,Masashi G , et al. Is lipid peroxidation induced by the aqueous suspension of fullerene C_{60} nanoparticles in the brains of *Cyprinus carpio*? [J]. Environ Sci Technol ,2008 43(3) :948-953
- [57] Hou W C ,Jafvert C. Photochemical transformation of aqueous C_{60} clusters in sunlight [J]. Environ Sci Technol ,2009 43(2) :362-367
- [58] Lee J ,Cho M ,Fortner J D , et al. Transformation of aggregated C_{60} in the aqueous phase by UV irradiation [J]. Environ Sci Technol ,2009 43(13) :4878-4883
- [59] 李炜 ,赵峰 ,陈春英 ,等. 碳纳米材料的细胞生物效应[J]. 化学进展 2009 ,21(2/3) :430-435
- [60] Lyon D Y , Alvarez P J J , Fullerene water suspension (nC_{60}) exerts antibacterial effects via ROS-independent protein oxidation [J]. Environ Sci Technol ,2008 ,42(21) :8127-8132
- [61] Lyon D Y , Brunet L , Hinkal G W , et al. Antibacterial activity of fullerene water suspensions (nC_{60}) is not due to ROS-mediated damage [J]. Nano Lett ,2008 ,8 (5) :1539-1543
- [62] 单鹤声. 水溶性富勒烯衍生物的合成及其辐射生物学效应研究[D]. 第二军医大学硕士论文 ,2006: 36-38
- [63] 杨新林 ,王自强 ,黄成 ,等. 富勒烯 [C_{60}] 膦酸酯衍生物纳米颗粒水悬液的制备与自由基清除活性[J]. 有机化学 ,2008 28(6) :1061-1064
- [64] 张璞 ,吕爽 ,郭志新 ,等. 双亲性 C_{60} 衍生物水相聚集行为[J]. 化学进展 2008 20(4) :548-557
- [65] Ma B , Jason E R , Sun Y P. Photophysical and nonlinear absorptive optical limiting properties of [60]fullerene dimer and poly [60] fullerene polymer [J]. J Phys Chem. B ,1998 ,102:5999-6009
- [66] Williams R M ,Zwier J M ,Verhoeven J W. Photoinduced intramolecular electron transfer in a bridged C_{60} (acceptor) -aniline (donor) system; photophysical properties of the first active fullerene diad [J]. J Am Chem Soc ,1995 117(14) :4093-4099
- [67] Sun Y P ,Guduru R ,Lawson G E , et al. Photophysical and electron-transfer properties of mono- and multiple-functionalized fullerene derivatives [J]. J Phys Chem B ,2000 ,104:4625-4632
- [68] Tokuyama H , Yamago S , Nakamura E. Photoinduced biochemical activity of fullerene carboxylic acid [J]. J Am Chem Soc ,1993 115:7918-7919
- [69] 宋虎 ,罗顺忠 ,魏洪源 ,等. 富勒烯及其水溶性衍生物的生态毒性效应研究进展[J]. 安全与环境学报 2009 9(5) :5-10
- [70] Mashino T , Okuda K , Hirobe M , et al. Inhibition of *E. Coli* growth by fullerene derivatives: An inhibition mechanism [J]. Bioorg Med Chem Lett ,1999 9:2959-2962

AN OVERVIEW OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF C_{60} NANOCRYSTALLINE IN THE AQUEOUS PHASE

NI Ming ZHANG Bo HE Yiliang

(School of Environmental Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai , 200240 , China)

ABSTRACT

The potential environmental risks of the novel nanomaterial , C_{60} , have been attracting more and more attention. The cytotoxicity of C_{60} can be partially attributed to its photochemical properties , which may be deactivated in aqueous phase when C_{60} molecules forms nanocrystallines , and reactive oxygen species cannot be produced. This article reviews photochemical properties of C_{60} crystallines in aqueous phase , including reaction mechanisms , properties in aqueous solution , restoration of photochemical reactivity , influencing factors , and contribution to biotoxicity. Adequate knowledge of photochemical properties of C_{60} nanocrystallines would contribute to the research on transport , transformation , and cytotoxicity mechanism of C_{60} nanocrystalline in aqueous phase.

Keywords: C_{60} , nanocrystalline , photochemical properties.