

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

наименование кафедры

**Исследование оптических характеристик флуорофоров на основе лимонной
кислоты и некоторых аминов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Цыбульской Анастасии Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

Т.Ю. Горюха 27.06.19

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

07.06.19 Д.Г.

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Актуальность работы. Флуорофоры обладают химической инертностью и возможностью к биоконъюгации, нетоксичны и синтез флуорофоров не является дорогим, так как их возможно получить из недорогого сырья в одну стадию. Они являются альтернативным вариантом КТ на основе тяжелых металлов.

Существующие подходы к синтезу флуорофоров долгое время предполагали использование дополнительных процессов модификации и пассивации поверхности флуорофоров из различных материалов сильными кислотами-окислителями, полимерами и т. д., однако, даже после многоэтапных синтезов флуорофоров не удавалось получать наночастицы с высоким квантовым выходом. К настоящему моменту были получены флуорофоры на основе лимонной кислоты (ЛК) и различных аминокислотосодержащих агентов, квантовый выход которых достигал 90%. Авторами многих работ было выдвинуто предположение, что в результате гидротермального или микроволнового синтеза, получают не только флуорофоры с большим количеством дефектов, а также некоторые люминесцентные молекулы, которые приводят к высокому КВ.

Научная новизна представленной работы заключается в синтезе флуорофоров из лимонной кислоты и аминокислотосодержащих реагентов.

Практическая значимость. В ходе исследования были синтезированы флуорофоры на основе ЛК и некоторых аминов с квантовым выходом, выше заявленных в литературе, а также проведены реакции, не освещенные в литературе.

Цель настоящего исследования заключается в создании флуорофоров с высоким квантовым выходом флуоресценции, установлении закономерности их образования и изучении их спектральных характеристик.

Для достижения данной цели были решены следующие **задачи:**

- Разработать методику получения флуорофоров на основе ЛК и некоторых аминов;

- Исследовать спектральные характеристики флуорофоров, провести сравнительный анализ флуорофоров.

Структура и объем работы. Работа состоит из трех глав, 23 разделов, заключения, библиографического списка, состоящего из 60 наименований. Работа изложена на 44 листах, включая 5 таблиц и 23 рисунков.

Основное содержание работы

Во введении обусловлена актуальность темы работы, изложена новизна, сформулированы цель и задачи работы.

Во **главе 1** представлен обзор литературы, в котором описаны физические и химические свойства флуорофоров и УНЧ, их оптических свойств в зависимости от строения и источника углерода. Рассмотрены методы синтеза УНЧ по технологии «снизу вверх» и «сверху вниз». Освещена их токсичность. Представлена общая информация по применению УНЧ в строительстве и в медицине.

Во **главе 2** представлено описание используемого оборудования и реагентов, используемых для проведения синтеза флуорофоров. Описаны методы исследования, которые применяли для изучения свойств флуорофоров. По методикам, разработанным ранее были получены флуорофоры методом гидротермального синтеза. Полученные флуорофоры обладали интенсивной фотолюминесценцией, квантовым выходом, сравнимым с УНЧ. Представлена методика проведения направленного движения коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля (электрофорез). В качестве геля выступала агароза NA, которую растворяли в буферном растворе ТРИС. ЛК растворяли в бидистиллированной воде. Перемешивали с помощью УЗ ванны в течение 2 минут. Полученную смесь помещали в стеклянный стакан объемом 4 мл, далее переносили в тефлоновый стакан с плотно прилегающей крышкой и переносили в автоклав из нержавеющей стали. Автоклав нагревали в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 200°C. По завершении нагревания автоклав остужали при комнатной температуре и раствор центрифугировали при 7500 об/мин в течение 5 минут.

Глава третья посвящена изучению оптических свойств полученных флуорофоров на основе ЛК и некоторых аминов.

В нашей работе были получены УНЧ на основе ЛК (1моль/л) гидротермальным синтезом при температуре 200°C в течение 3 часов.

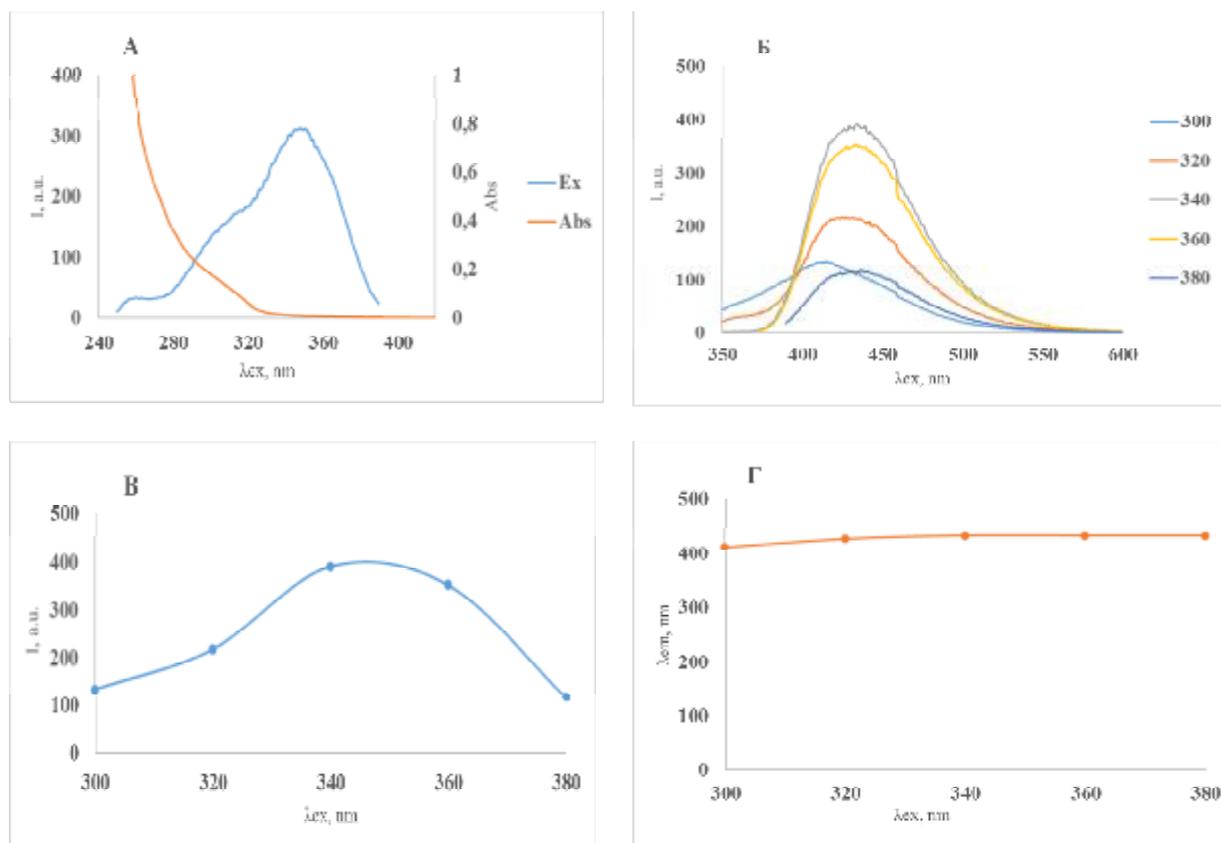


Рисунок 1 - Спектральные характеристики УНЧ из ЛК **А)** Спектр возбуждения и поглощения **Б)** Спектр люминесценции **В)** График зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения при максимальной ФЛ растворе **Г)** График зависимости длины волны испускания от длины волны возбуждения

После гидротермального синтеза УНЧ на основе ЛК полученный раствор был бесцветным и не содержал осадка. Спектральные характеристики представлены на рисунке 5. Спектр поглощения не имеет четкого максимума, а представляет собой широкую полосу в интервале длин волн 200-350 нм. Спектр возбуждения имеет максимум в области 350 нм. Спектр люминесценции имеет интенсивный максимум в области 430 нм интенсивностью 400 отн.ед. Положение максимума испускания незначительно зависит от длин волн возбуждения. Интенсивность полос испускания сильно сокращается при возбуждении более 380 нм, поэтому эти полосы не учтены в анализе данных. КВ УНЧ составил менее 1 %.

Согласно литературным данным добавление к ЛК некоторых аминов дает высокий квантовый выход флуоресценции. Первый выбранный нами модификатор водный аммиак в трех соотношениях.

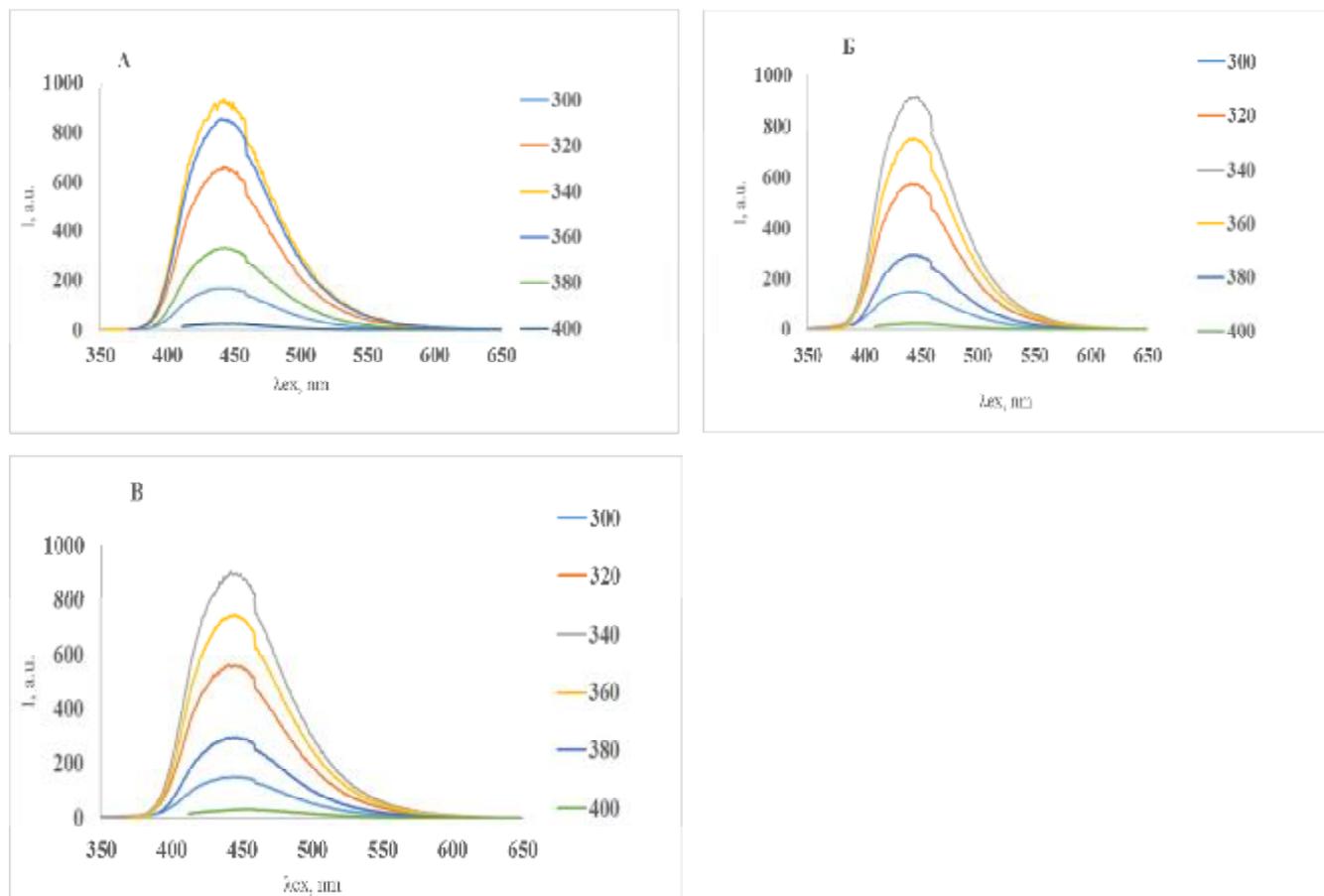


Рисунок 2 - Спектры люминесценции для УНЧ на основе ЛК и аммиака (25%) с объемным соотношением реагентов ЛК: $\text{NH}_3 = 5:1$ (А), ЛК: $\text{NH}_3 = 2:1$ (Б), ЛК: $\text{NH}_3 = 1:1$ (В)

Интенсивность люминесценции всех трех образцов около 900 отн. ед. при возбуждении длинами волн 340 и 360 нм. Максимумы люминесценции имеют батохромный сдвиг в сравнении с УНЧ из ЛК и расположены в области 450 нм. Не наблюдается смещения положения полос испускания с возрастанием длин волн полос возбуждения. Отсутствие смещения максимума испускания относительно полос возбуждения, а также получение структур с идентичными спектральными характеристиками может косвенно свидетельствовать об образовании люминофорного фрагмента в результате гидротермального синтеза.

Таблица 1 – относительные квантовые выходы образцов, рассчитанные относительно сульфата хинина

Реагенты	КВ, %:
ЛК:NH ₃ = 5:1	40±2
ЛК:NH ₃ = 2:1	43±4
ЛК:NH ₃ = 1:1	45±3

Близкие значения КВ образцов, полученных при использовании различных объемов аммиака в реакционной смеси, также косвенно указывают на образование люминофора в результате реакции.

Второй выбранный нами модификатор этилендиамин (ЭДА)

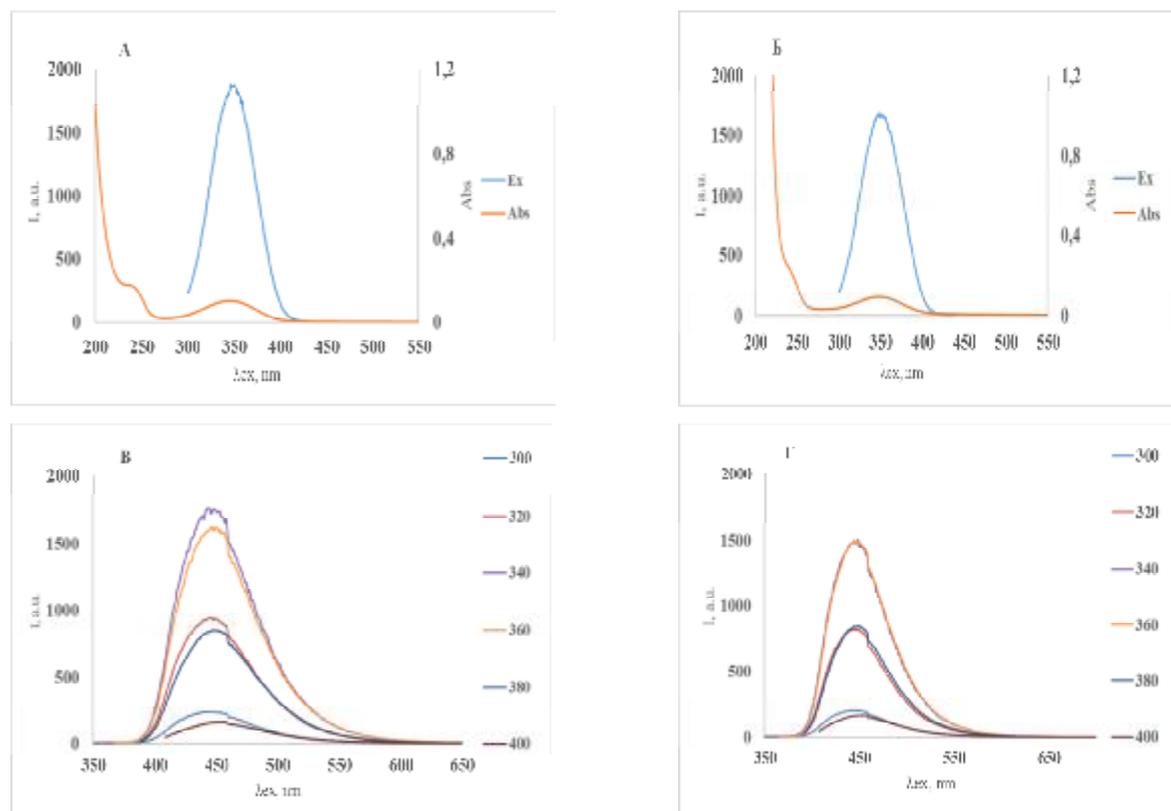


Рисунок 3 - Спектральные характеристики УНЧ из ЛК:ЭДА = 1:1 **А)** Спектр возбуждения и поглощения ЛК:ЭДА = 1:1 **Б)** Спектр возбуждения и поглощения ЛК: ЭДА = 1:2 **В)** График зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения при максимальной ФЛ растворе ЛК:ЭДА **Г)** График зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения при максимальной ФЛ растворе ЛК:ЭДА.

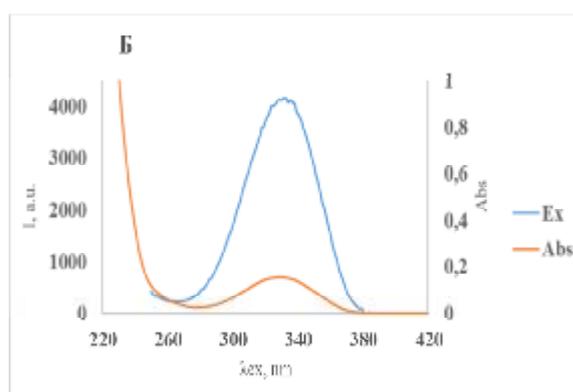
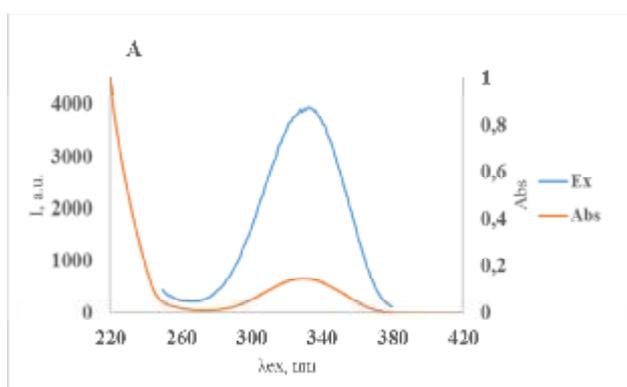
Полоса поглощения соответствует полосе возбуждения и располагается в области 350 нм. И после изменения соотношения реагентов максимум в полосах возбуждения и поглощения не меняется. Максимум испускания УНЧ при соотношениях реагентов ЛК:ЭДА = 1:1 и 1:2 располагается в области 450 нм, оптимальная полоса возбуждения составляет 350 нм. Незначительная разница в

интенсивностях люминесценции образцов (1700 и 1500 об. ед.) может быть связана с разницей в концентрациях образцов. Но ЛК в сочетании с ЭДА в соотношении 1:1 дает более интенсивные максимумы около 1700 отн.ед., в то время как образец с соотношением реагентов 1:2 имеет максимальную интенсивность ФЛ около 1500 отн.ед. Судя по КВ это связано с разбавлением, концентрация немного разная, поэтому интенсивности отличаются. Так как КВ больше у второго, интенсивность выше у ЛК:ЭДА = 1:2. Квантовый выход действительно вырос, его значения представлены в таблице 3.

Таблица 2 – относительные квантовые выходы образцов, рассчитанные относительно сульфата хинина

Реагенты	КВ, %:
ЛК:ЭДА=1:1	70±5
ЛК:ЭДА=1:2	77±3

Следующий модификатор с более длинной цепочкой 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диола (ТРИС). ТРИС широко используется в биохимии и молекулярной биологии в качестве буферного раствора.



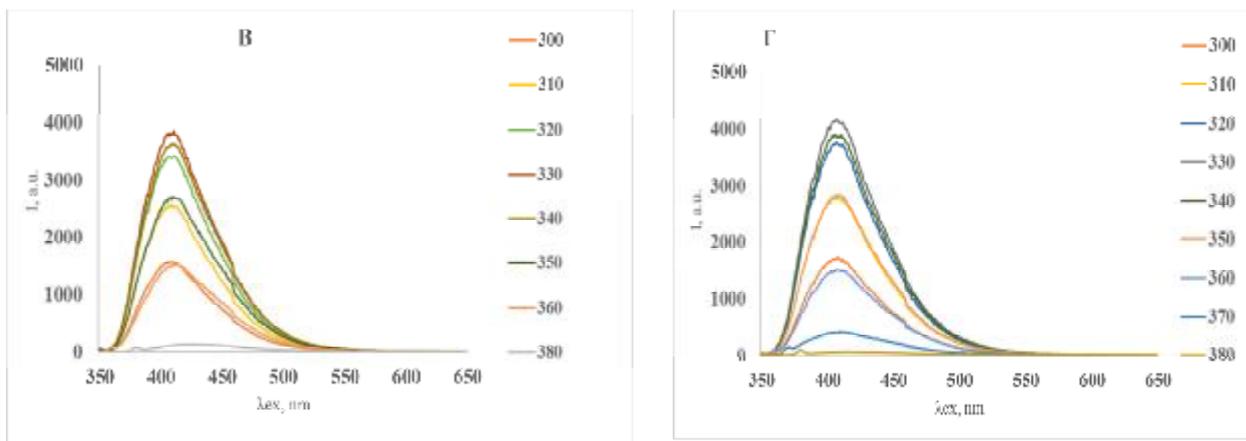


Рисунок 4 - Спектральные характеристики УНЧ из ЛК:ТРИС = 1:1 А) Спектр возбуждения и поглощения ЛК:ТРИС = 1:1 Б) Спектр возбуждения и поглощения ЛК:ТРИС = 1:2) В) График зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения при максимальной ФЛ растворе ЛК:ТРИС = 1:1Г) График зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения при максимальной ФЛ растворе ЛК:ТРИС = 1:2

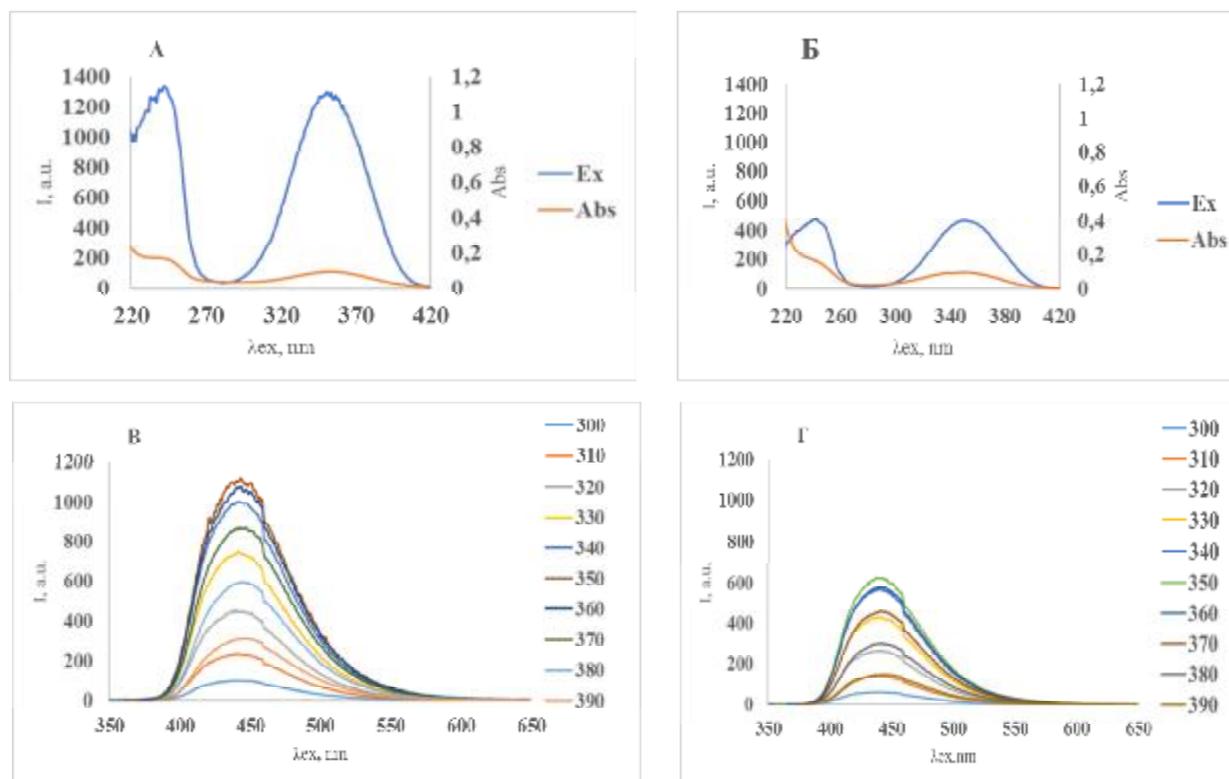
Образцы с соотношением реагентов 1:1 и 1:2 имеют идентичные спектральные характеристики: полоса поглощения соответствует полосе возбуждения и максимум располагается в области 340 нм, что может свидетельствовать о наличии в структуре полученного продукта двойных связей. В первом образце ЛК:ТРИС=1:1 максимум испускания в области 3800 отн.ед.В образце с большим объемом ТРИСа интенсивность люминесценции образца около 4100 отн. ед. при возбуждении длиной волны 330 нм. Несущественная разница в интенсивностях связана вероятно с некоторой погрешностью в концентрации. Интенсивность по сравнению со всеми изученными нами УНЧ выросла значительно, что может свидетельствовать о хорошем КВ. Максимум испускания находится в области 410 нм и его положение не зависит от длины волны возбуждения. Можно сделать вывод, что результаты первых двух образцов практически не отличаются.

Таблица 3 – относительные квантовые выходы образцов, рассчитанные относительно сульфата хинина

Реагенты	КВ, %
ЛК:ТРИС=1:1	93±4
ЛК:ТРИС=1:2	95±8

Максимум испускания находится в области 410 нм и его положение не зависит от длины волны возбуждения. Максимум смещается в коротковолновую область, возможно из-за того, что в сопряжение участвует атом О, а не N.

Следующий изученный нами флуорофор на основе ЛК и 3-[2-[2-аминоэтиламино)этиламино]-пропилтримтоксисилан(АЭПТМС)



В обоих образцах полоса поглощения соответствует полосе возбуждения и максимум располагается в области 350 нм. В отличие от других мною изученных модификаторов для ЛК, с изменением соотношения АЭПТМС значительно меняется максимум ФЛ. В первом образце ЛК:АЭПТМС = 1:1 интенсивность фотолюминесценции 1100 отн.ед. В образце с большим объемом АЭПТМС расположение максимума интенсивность люминесценции образца около 600 отн. ед. при возбуждении длиной волны 350 нм. Максимум люминесценции располагается в области 450 нм. В случае с большим объёмом АЭПТМС интенсивность в два раза меньше, это может быть связано с тушением.

Таблица 4 – Относительные квантовые выходы образцов, рассчитанные относительно сульфата хинина

Реагенты	КВ, %
ЛК:АЭПТМС=1:1	93±6

ЛК:АЭПТМС=1:2	28±2
---------------	------

Избыток АЭПТМС вероятно образует подобие полимерной сетки вокруг УНЧ, что является тушителем люминесценции, поэтому оптимальным соотношением реагентов является 1:1. Зависимости длин волн испускания от длин волн возбуждения не наблюдается, что характерно для органических люминофоров.

Заклучение

1. Разработана методика получения флуорофоров на основе лимонной кислоты.

2. Изучены подходы к получению флуорофоров из ЛК, модифицированных аминсодержащими реагентами. Использование 2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диола (ТРИС) позволяет получить УНЧ с наибольшим КВ.

3. Исследованы спектральные характеристики люминофоров, модифицированных аминами, проведен их сравнительный анализ.


27.06.19