

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

**Синтез и модификация структуры углеродных наночастиц из различных  
исходных реагентов**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Карпенко Алины Васильевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

Тор 27.06.19

подпись, дата

И.Ю.Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

Черкас 27.06.19

подпись, дата

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

## Введение

**Актуальность работы.** Фотолюминесцентные наноматериалы привлекают внимание научных групп для различных целей и применений. В течение продолжительного времени внимание исследовательских групп было сосредоточено на полупроводниковых нанокристаллах, известных как квантовые точки (КТ), из-за их превосходных характеристик по сравнению с обычными красителями, что связано с их регулируемым цветом излучения, который может быть просто настроен путем изменения размера нанокристалла [1-4]. Тем не менее, КТ, как правило, состоят из токсичных элементов тяжелых металлов, которые вызывают серьезные опасения по поводу их применения в медицинской и биологической областях [5,6].

Поэтому актуальной задачей в настоящее время является поиск альтернативных фотолюминесцентных наноматериалов с более низкой токсичностью.

В связи с этим углеродные наночастицы (УНЧ) появились в качестве потенциальных агентов при разработке новых фотолюминесцентных наноматериалов [7-10]. Со времени первого доклада об обнаружении УНЧ в 2004 [11], многие исследования были посвящены этим наноматериалам с целью упрощения путей их синтеза, улучшения квантовых выходов фотолюминесценции (КВ), изучения их физико-химических характеристик и разработки подходов их применения. В первые годы открытия УНЧ квантовый выход едва достигал нескольких процентов, но изучение способов функционализации поверхности и введения в структуру УНЧ гетероатомов позволило значительно повысить КВ [13,14]. Также УНЧ обладают важными свойствами, такими как высокая стойкость к фотообесцвечиванию, низкая стоимость исходных реагентов и простота синтеза, а также отсутствие токсичности и токсичных элементов. Описанные свойства позволяют потенциально использовать УНЧ в качестве подходящей замены органических

красителей и КТ в различных областях, таких как электроника, биология и химический анализ.

**Целью настоящего исследования** является получение люминесцентных углеродных наноструктур из исходных материалов различного строения, исследование их спектральных характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- Разработать условия формирования УНЧ на основе дипиколиновой кислоты (ДПК), как основного источника углеродного материала.
- Оценить возможности повышения квантового выхода (КВ) УНЧ на основе ДПК.
- Синтезировать и модифицировать УНЧ на основе декстран сульфата натрия (ДСН).
- Подобрать оптимальные условия для синтеза УНЧ с длинноволновыми максимумами испускания.

**Структура и объём работы.** Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 40 страницах, содержит 3 таблицы и 20 иллюстраций.

## Основное содержание работы

В главе 1 представлен обзор литературы, в котором описаны преимущества синтеза УНЧ из высокомолекулярных и ароматических соединений, их оптических свойств в зависимости от строения и источника углерода. Представлена общая информация по применению УНЧ в качестве фотолюминесцентных меток в биомедицине, биовизуализации, биосенсорах и химическом анализе. Рассмотрены методы пассивации поверхности и функционализации УНЧ с целью повышения КВ и обеспечении биосовместимости и стабильности во времени [15].

Во главе 2 представлено описание используемого оборудования и реагентов, используемых для проведения синтеза УНЧ. Представлены реагенты, которые необходимы для приготовления растворов. Описаны методы исследования, которые применяли для изучения свойств УНЧ. По методикам, разработанным ранее были получены УНЧ методом гидротермального синтеза из декстрана сульфата натрия и дипиколиновой кислоты. В качестве модификаторов использовались природный полимер (джеффамин), органический амин (этилендиамин) и биологически активный фрагмент (фолиевая кислота). Для устранения тяжелых частиц в полученных УНЧ проводили центрифугирование. Рассмотрены методы расчета относительного квантового выхода на основе стандарта хинин сульфат натрия.

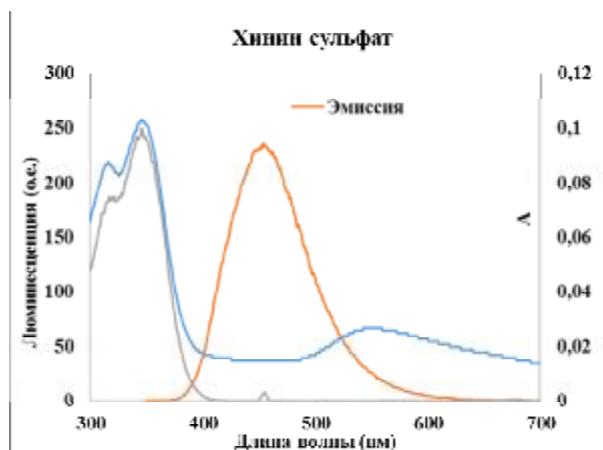


Рисунок 1 - Спектральные характеристики хинин сульфата натрия

Квантовый выход хинин сульфата натрия при длине волны возбуждения 340 нм в 0,1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляет 54% [16].

**Глава 3** посвящена изучению оптических свойств, полученных углеродных наночастиц.

В результате *первого* эксперимента, для получения УНЧ из высокомолекулярных соединений были использованы различные мольные соотношения ДСН и джеффамина (1:100, 1:500). Разбавления проводили в дистиллированной воде и фосфорной кислоте. Затем были сняты спектры поглощения и фотолюминесценции.

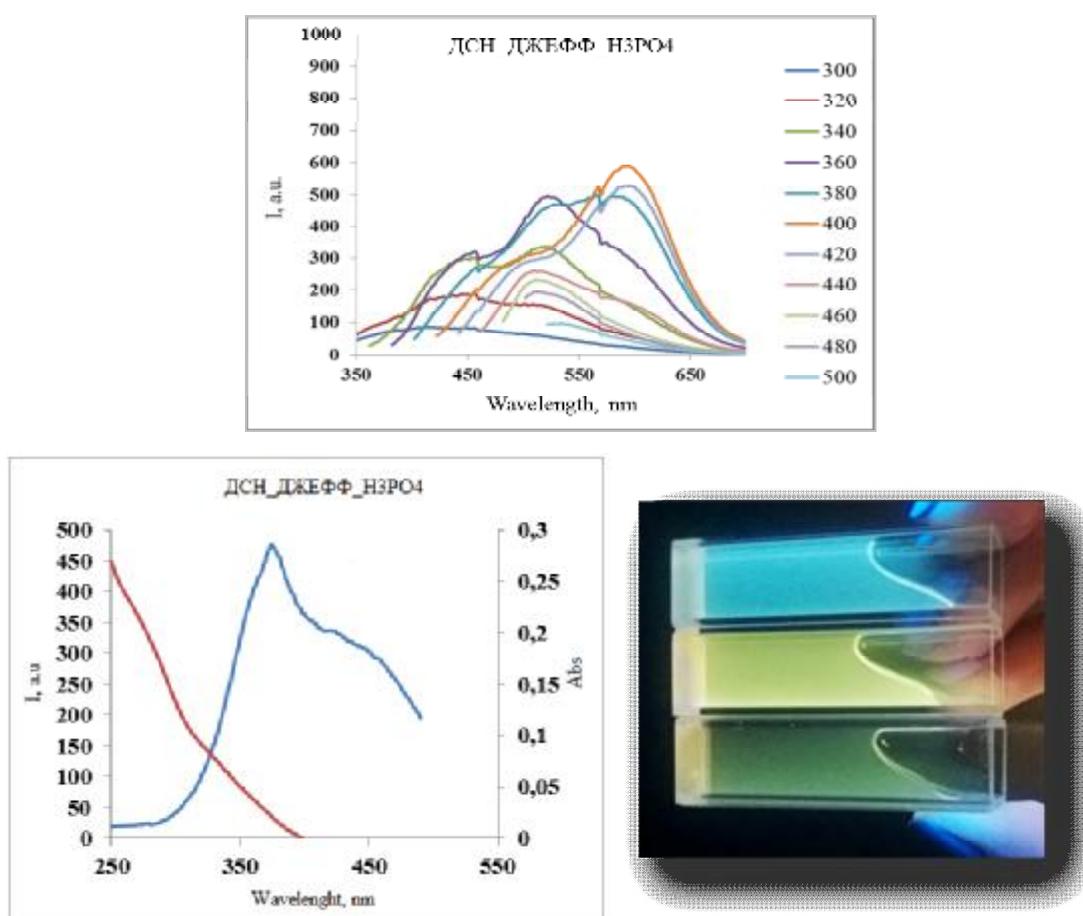


Рисунок 2– **А)** Спектр люминесценции УНЧ на основе ДСН, джеффамина в фосфорной кислоте, **Б)** Спектры возбуждения и поглощения УНЧ на основе ДСН и джеффамина (1:100), синтезированных в фосфорной кислоте, **В)** Полученные растворы УНЧ в ультрафиолетовом свете: с джеффамином, синтезированным в растворе фосфорной кислоты (1); УНЧ Джеффамина/ДСН, синтезированные в растворе фосфорной кислоты (2); ДСН, синтезированные в воде (3)

Использование реагентов в соотношении 1:100 позволяет получить УНЧ с максимумами испускания в области более 600 нм.

УНЧ из ДСН и джеффамина, синтезированные в фосфорной кислоте, имеют максимум испускания в области 600 нм, что на 100-150 нм больше, чем максимум испускания для УНЧ на основе ДСН. Спектр ФЛ данных наночастиц также имеет и более коротковолновые максимумы испускания в областях 450-500 нм, что свидетельствует о присутствии нескольких типов излучающих центров.

Для дальнейшей идентификации структуры УНЧ был получен спектр комбинационного рассеяния (рис. 3 А) и изображение просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Пики при  $1310\text{ см}^{-1}$  (полоса D) и  $1590\text{ см}^{-1}$  (полоса G) соответствуют углеродной структуре. Полоса G соответствует  $sp^2$  гибридизации, а полоса D показывают дефекты структуры углерода  $sp^3$  гибридизацию. Тем не менее, спектр комбинационного рассеяния УНЧ может иметь отклонение из-за сильного фонового сигнала высокой ФЛ УНЧ. Изображение ПЭМ показывает маленькие круглые частицы со средним размером около пяти нм (рис. 3 В).

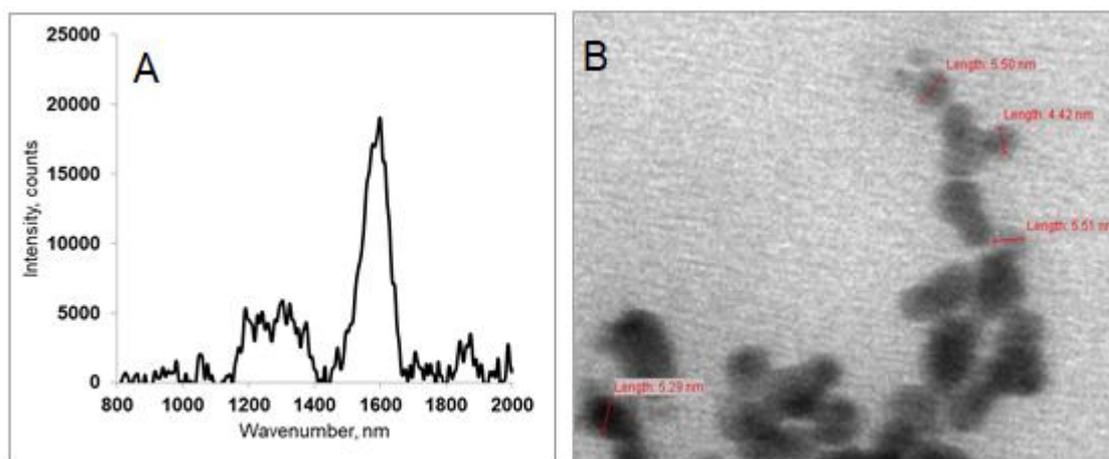


Рисунок 3 – Спектр комбинационного рассеивания (А) и ПЭМ-изображение (В) образца УНЧ ДСН/джеффамина (1: 100), синтезированного в фосфорной кислоте

Добавление реагентов, содержащих гетероатомы в структуре позволило получить УНЧ с длинами волн испускания в области 550-600 нм. Оптимальным соотношением реагентов ДСН и джеффамина является соотношение 1:100.

Дальнейшее увеличение массы джеффамина в реакционной смеси не дало большего смещения полос ФЛ в длинноволновую область.

В результате *второго* эксперимента, для получения УНЧ из ароматических соединений в качестве основного источника углеродного сырья выступает дипиколиновая кислота (ДПК) (пиридин-2,6-дикарбоновая кислота), которое является теоретически перспективным агентом для синтеза УНЧ, так как содержит в структуре гетероциклической фрагмент (пиридин), а также две карбоксильные группы, которые могут быть удобны для последующей модификации полученных УНЧ.

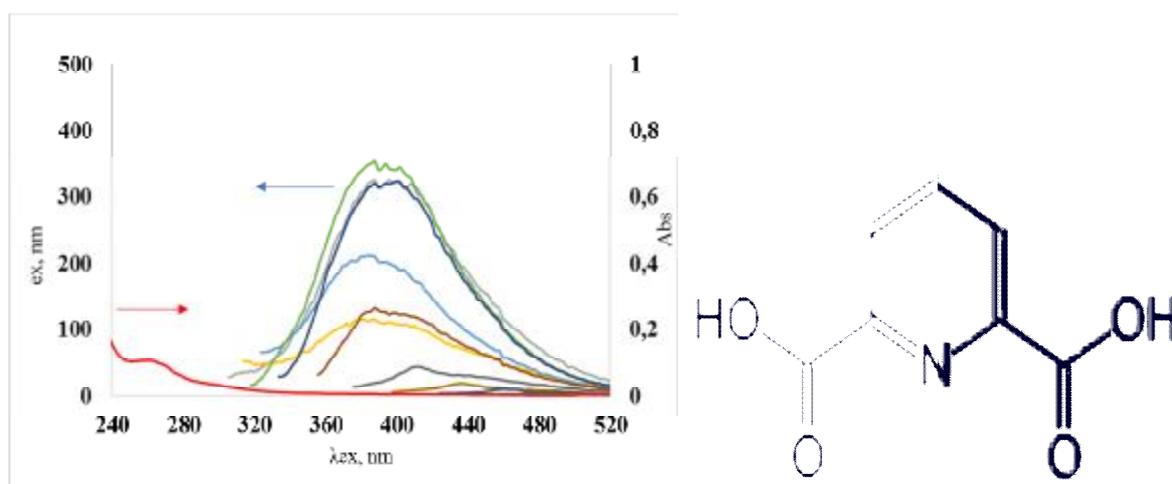


Рисунок 4 - Спектральные характеристики УНЧ из ДПК: А) Спектр люминесценции и спектр поглощения, Б) Структурная формула ДПК

Максимум испускания расположен в области 390 нм с интенсивность около 350 от.ед. Максимум 260 нм на спектре поглощения говорит о том, что в структуре ДПК имеется сопряженная система. КВ составил 2 %.

В качестве модифицирующего агента был выбран органический амин, этилендиамин (ЭДА), содержащий в структуре две первичных аминогруппы. Добавление реагентов, содержащих гетероатомы, а особенно атома азота – широко известный подход для повышения КВ УНЧ.

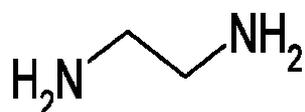


Рисунок 5 - структурная формула этилендиамина

Также в качестве модификатора была использована ФК, которая является биологически активным объектом.

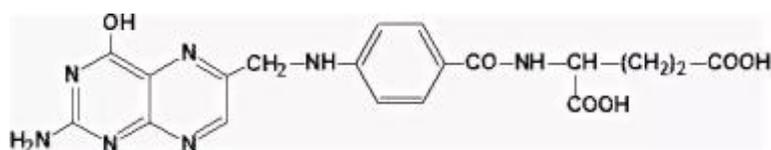


Рисунок 6 – структурная формула фолиевой кислоты

Фолиевая кислота (ФК) (витамин В9) является важным участником окислительно-восстановительных процессов в организме. Она необходима для нормального развития клеток. Этим объясняется её важность для работы внутренних стенок лёгких, слизистой ЖКТ и носоглотки, и тех органов, которые требуют постоянного обновления тканей.

Также витамин В9 необходим женщинам, планирующим беременность, так как суточная норма фолиевой кислоты может предотвратить возникновение серьезных врожденных дефектов головного мозга и позвоночника у будущего ребенка.

Были использованы различные соотношения, но были найдены оптимальные системы: 1) ДПК\_ЭДА (2:1) по объёмному соотношению, максимум испускания расположен в области 400 нм с интенсивностью около 400 от.ед. КВ 5%.

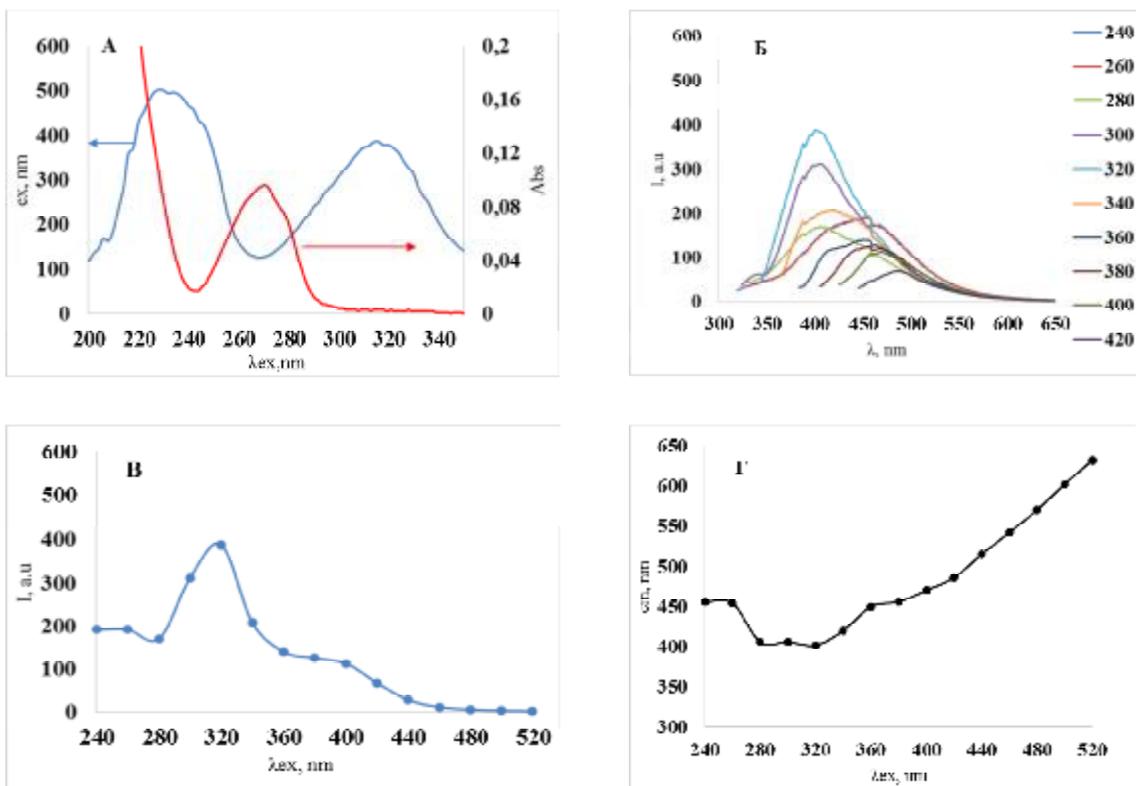


Рисунок 7 - Спектральные характеристики УНЧ из ДПК, модифицированных этилендиамином в соотношении (2:1): **А)** Спектр возбуждения и поглощения, **Б)** Спектр люминесценции, **В)** График зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения при максимальной ФЛ растворе, **Г)** График зависимости длины волны испускания от длины волны возбуждения

2) ДПК\_ФК (1:1). Наблюдается несколько максимумов испускания, но наиболее выраженный и интенсивный расположен в области 450 нм с интенсивностью около 500 от.ед. КВ 3%.

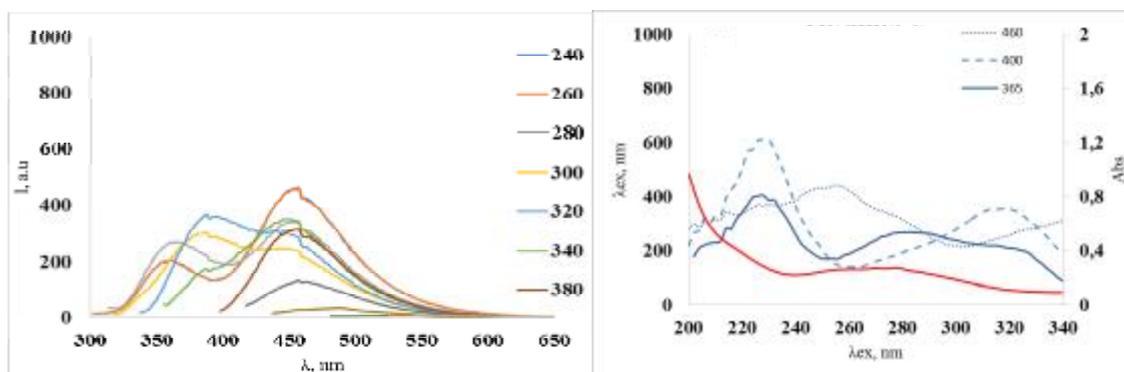


Рисунок 8 – **А)** Спектр люминесценции для УНЧ на основе ДПК и ФК в водном растворе, **Б)** Спектр возбуждения и поглощения для УНЧ на основе ДПК и ФК в водном растворе

Также можно наблюдать, что максимум испускания сместился в более длинноволновую область спектра, что перспективно для использования в клетках и живых организмах.

## Заключение

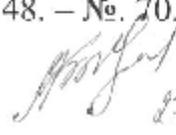
Люминесцентные углеродные наночастицы на сегодняшний день имеют большой потенциал в качестве агентов для биологической маркировки, химического анализа и других различных областях, например, при изготовлении оптоэлектронных устройств. УНЧ являются биосовместимыми и нетоксичными, поэтому имеют преимущества перед обычным КТ на основе тяжелых металлов, поэтому их синтез и изучение являются актуальными.

1. Синтезированы УНЧ на основе модифицированного природного полимера декстран сульфата натрия. Показано, что модификация УНЧ фосфорной кислотой и полимером Джеффамин (М-1000 г/моль) приводит к смещению полос испускания в длинноволновую область (около 600 нм). Были модифицированы агентами в различных соотношениях. Получены точки с желтым светом свечением и оптимальное соотношение реагентов для синтеза УНЧ с максимумом испускания в области более 600 нм - ДСН: Джеффамин = 1:100 в фосфорной кислоте.
2. Синтезированы УНЧ на основе ДПК с использованием модификатора ЭДА в различных объёмных соотношениях. Оптимальное соотношение ДПК: ЭДА (2:1<sub>об.</sub>).
3. Синтезированы УНЧ на основе ДПК с использованием фолиевой кислоты, чтобы получить УНЧ с биологически активным фрагментом, который теоретически может быть использован в клеточных экспериментах, так как ФК избыточно экспрессируется раковыми клетками.

## Список использованной литературы

1. P. Reiss., M. Protiere., L. Li. Core/shell semiconductor nanocrystals //Wiley Online Library. – 2005. – 9. – P.154.
2. A.M. Smith., H. Duan., A.M. Mohs., S. Nie. Bioconjugated quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging //Adv. Drug. Deliv. – 2008. – 60. – P.1226.
3. J. Tang., E.H. Sargent. Infrared colloidal quantum dots for photovoltaics: fundamentals and recent progress //Adv. Mater. – 2010. – 23. – P.12.
4. S. Silvi., A. Credi. Luminescent sensors based on quantum dotemolecule conjugates //Chem. Soc. – 2015. – 44. – P.13.
5. N. Lewinski., V. Colvin., R. Drezek. Cytotoxicity of nanoparticles //Wiley Online Library. – 2008. – 4. – P.26.
6. A. Shiohara., A. Hoshino., Ki Hanaki., K. Suzuki., K. Yamamoto. On the cytotoxicity caused by quantum dots //Microbiol. Immunol. – 2004. – 48. – P.669.
7. S.N. Baker., G.A. Baker. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights //Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – 49. – P.6726.
8. O. Kozak., M. Sudolska., G. Pramanik., P. Cígler., M. Otyepka., R. Zboril. Photoluminescent carbon nanostructures //Chem. Mater. – 2016. – 28. –P.4085.
9. K. Hola., Y. Zhang., Y. Wang., E.P. Giannelis., R. Zboril., A.L. Rogach. Carbon dots-emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics //Nano Today – 2014. – 9. – P.590.
10. X.T. Zheng., A. Ananthanarayanan., K.Q. Luo., P. Chen. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications, Wiley Online Library. – 2015. – 11. – P.1620.
11. X. Xu., R. Ray., Y. Gu., H.J. Ploehn., L. Gearheart., K. Raker., et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments //J. Am. Chem. Soc. – 2004. – 126. – P.12736.
12. L. Li., G. Wu., G. Yang., J. Peng., J. Zhao., J.-J. Zhu. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives //Nanoscale. –2013. – 5. – P.4015.

13. C. Ding., A. Zhu., Y. Tian. Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging //Acc. Chem. Res. – 2013. – 47. –P.20.
14. Y. Dong., H. Pang., H.B. Yang., C. Guo., J. Shao., Y. Chi., et al. Carbon-based dots Co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation independent emission //Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – 52. – P.7800.
15. Y. Yang., J. Cui., M.Zheng., M. Hu., S. Tan., Y. Xiao., Y. Liu. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan //Chemical Communications. – 2012. – 48. – P. 380.
16. S. Sahu., B. Behera., T.K. Maiti., S. Mohapatra. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents //Chemical Communications. – 2012. – 48. – №. 70. – P. 8835.

  
27.06.19