

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

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Марьиной Светланы Алексеевны

Научный руководитель
профессор, д.х.н.

подпись, дата

И.Ю. Горячева

Заведующий кафедрой
профессор, д.х.н.

подпись, дата

Д.Г. Черкасов

Саратов 2020

Введение

Углеродные наноматериалы в последнее десятилетие привлекли внимание научного сообщества своими уникальными свойствами и широким спектром возможностей. В основном это связано с большой вариацией материалов, которые отличаются друг от друга строением, свойствами и дефектами структуры материала. Углеродные наноматериалы длительное время были представлены наноалмазами, фуллеренами и углеродными нанотрубками. Они применяются в большом спектре научных исследований, в промышленности, в медицине и биологии.

В настоящее время интерес научного сообщества вызывает новая форма углеродных объектов – углеродные наноструктуры (УНС). В отличие от перечисленных выше углеродных наноматериалов, имеющих высокоупорядоченное строение, УНС представляют собой структуры, включающие помимо атомов углерода также кислород, азот и другие, содержащие дефекты и неоднородности, во многом влияющие на их свойства. Так же неотъемлемым фактором, влияющим на свойства и строение УНС, является подбор углеродного сырья. К настоящему моменту единого мнения о строении и свойствах УНС ещё не выработано. Среди учёного сообщества до сих пор ходят споры о строении и однородности наноструктур.

УНС находят своё применения в биологии и медицине. Их применяют как маркеры в биологических тканях и жидкостях, для мечения клеток, что открывает им возможность в визуализации клеток онкологических заболеваний. Так же они находят применения в промышленности в сплавах электропроводников.

Основной **целью** нашей работы было изучить свойства УНС на основе высокомолекулярных соединений, оптимизировать синтез гидротермальным (ГТ) методом и выявить физико-химические закономерности формирования и свойств.

Основное содержание работы

Спектр соединений, из которых можно путём гидротермального синтеза получить УНС велик. Исходя из задачи, которая стоит перед научной группой, возможно получение УНС с различными оптическими свойствами. Варьирование параметров синтеза и прекурсоров позволяет получать УНС в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм.

Важными активными центрами в ГТ синтезе УНС служат карбоксильная группа и аминогруппа (Luminescent carbon nanoparticles separation and purification). Исходя из изученных литературных данных, для создания высокомолекулярных УНС были выбраны полимерные структуры, обладающие одной из вышеперечисленных групп.

Изучение углеродных наноструктур на основе хитозана и этилендиамина

Получение высокомолекулярных УНС проводили методом ГТ обработки при 200°C в течение двух часов. После проведения синтеза образец был отобран в пробирку-эппендорф и центрифугирован при 10000 об/мин в течение 5 минут для осаждения агрегатов. После центрифугирования были зарегистрированы спектры поглощения, возбуждения и люминесценции, которые представлены на рисунке 1. Так же было рассчитано значение относительного КВ.

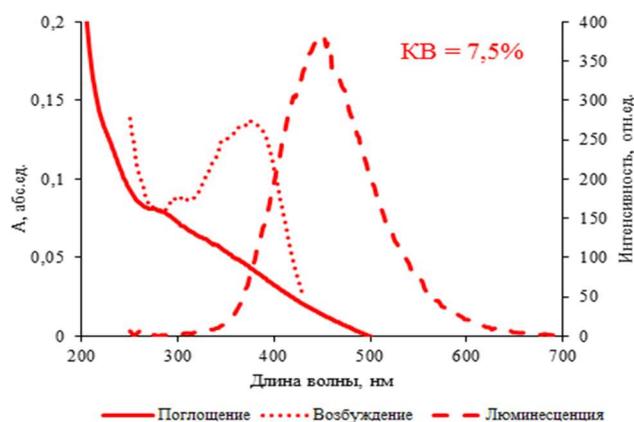


Рисунок 1. Спектры поглощения, возбуждения и люминесценции УНС на основе хитозана и ЭДА ($\lambda_{\text{возб}}=240$ нм).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, спектр возбуждения и поглощения совпадает, это говорит о том, что за люминесценцию преимущественно отвечает π - π^* переход (-C=C- связь). Также были зарегистрированы 3D спектры люминесценции (рисунок 2), из которых видно, что при изменении длины волны возбуждения, характер спектра не меняется. Это говорит о том, что за люминесцентные свойства отвечает одна хромофорная группа.

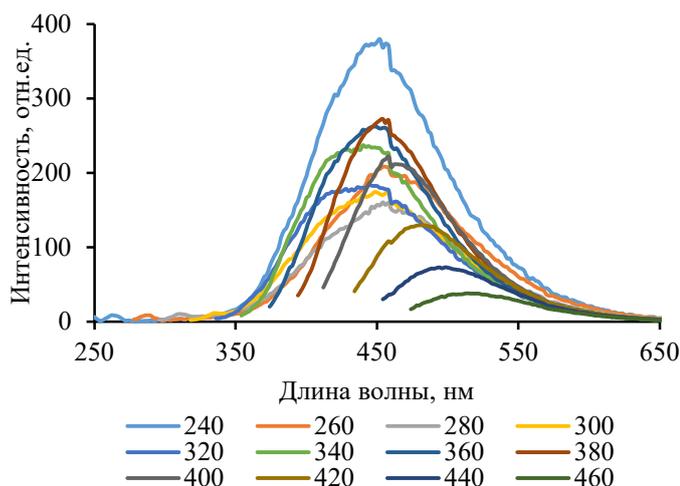


Рисунок 2. Спектр люминесценции УНС на основе хитозана и ЭДА.

Для определения однородности нами был выбран метод направленного движения частиц под действием внешнего электрического тока (гель-электрофорез). Данный метод позволяет разделить образец по заряду и размеру под действием внешнего электрического тока. Раствор 1% агарозы готовили в буфере ТБЕ.

Таблица 3. Электрофореграммы до и после проведения электрофореза.

До электрофореза:	После электрофореза:
<p>Хитоза/этилендиамин</p>	
<p>Хитозан/этилендиамин</p>	

На электрофореграммах, представленных в таблице 3 видно, что после проведения гель-электрофореза наблюдается чёткое разделение на три полосы, это говорит о том, что УНС на основе хитозана и ЭДА не являются однородными по размеру и заряду. В дальнейших экспериментах было предложено использовать диализ в качестве метода определения размера полученных УНС.

Изучение углеродных наноструктур на основе полиамидоаминна и лимонной кислоты

Благодаря возможности функционализации, ПАМAM нашли своё применение в качестве переносчиков лекарственных препаратов, а также флуоресцентных меток и ионных жидкостей. ПАМAM обладают слабой, но обнаруживаемой флуоресценцией, которая изменяется в зависимости от поколения дендримера. Для получения высокомолекулярных УНС нами был выбран ПАМAM четвёртого поколения и ЛК. Синтез проводили в течение трёх часов при 100°C. После проведения ГТ обработки образец был центрифугирован при 10000 об/мин в течение 5 минут для удаления агрегатов. Проводили диализ центрифугированного образца в течение двух дней в растворе дистиллированной воды. Были зарегистрированы спектры поглощения, возбуждения и люминесценции до и после диализа. Так же было рассчитано значение квантового выхода.

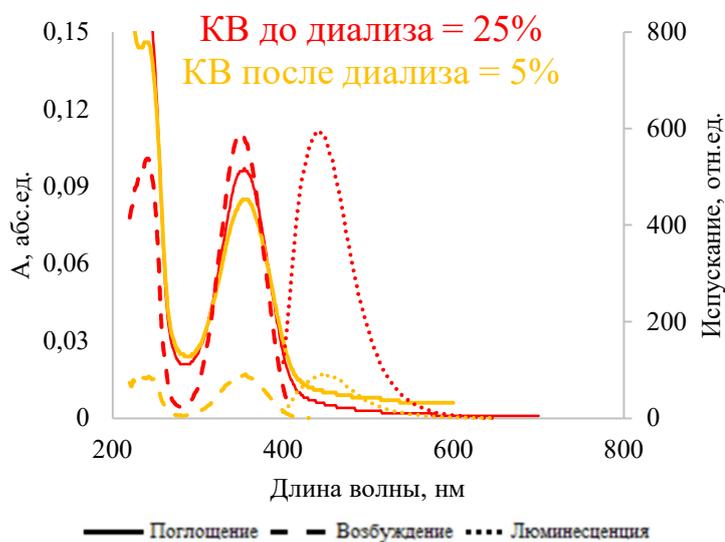


Рисунок 4. Оптические свойства высокомолекулярных УНС на основе ПАМАМ-ЛК до и после проведения диализа ($\lambda_{\text{возб}}=350$ нм).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что за люминесцентные свойства в данной системе отвечают низкомолекулярные соединения. Было предположено, что в процессе ГТ обработки произошло разрушение структуры дендримера, это подтверждается низким значением КВ после проведения диализа.

Изучение углеродных наноструктур на основе наноцеллюлозы, лимонной кислоты и этилендиамина

Для получения высокомолекулярных УНС с высоким значением КВ на основе НЦ было решено провести N-допирование с помощью ЭДА. Для сравнения были синтезированы УНС на основе НЦ без N-допирования. ГТ обработку растворов НЦ и НЦ-ЭДА проводили в течение двух часов при 200°C. Затем полученный гель УНС растворяли в 2 мл бидистиллированной воды и центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 минут для удаления агломератов. Затем проводили диализ центрифугированных УНС в дистиллированной воде в течение двух дней с использованием диализного мешка с полупроницаемой мембраной (ширина пор 2 кДа). После проведения диализа регистрировали спектры поглощения, возбуждения, люминесценции и рассчитали значение КВ.

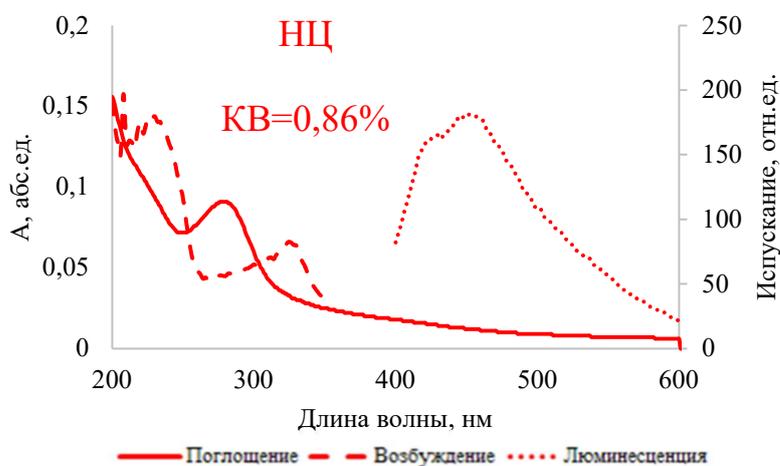


Рисунок 5. Оптические свойства УНС на основе НЦ после проведения диализа ($\lambda_{\text{возб}}=330$ нм).

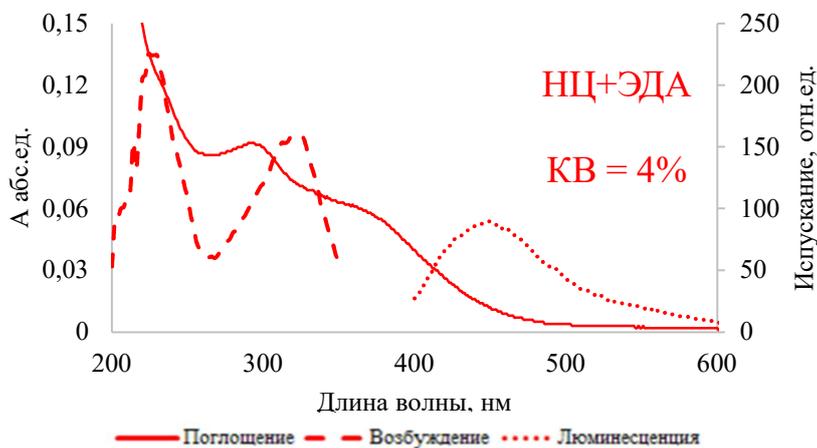


Рисунок 6. Оптические свойства УНС на основе НЦ-ЭДА после проведения диализа ($\lambda_{\text{возб}}=330$ нм).

Зарегистрированные спектры высокомолекулярных УНС показывают, что за излучательные переходы отвечают различные хромофорные фрагменты, это подтверждается отличными друг от друга максимумами поглощения и возбуждения. Так же отметим, что высокомолекулярные УНС на основе НЦ-ЭДА обладают КВ больше чем, УНС на основе НЦ, это говорит о том, что аминоксодержащий компонент в системе оказывает влияние на люминесцентные свойства УНС.

Для получения высокомолекулярных УНС с высоким значением КВ было предложено провести ГТ обработку раствора НЦ с уже изученным, нашей научной группой, флуорофором 1,2,3,5-тетрагидро-5-оксоимидазо [1,2-А] пиридин-7-карбоновой кислоты (ИПКК).

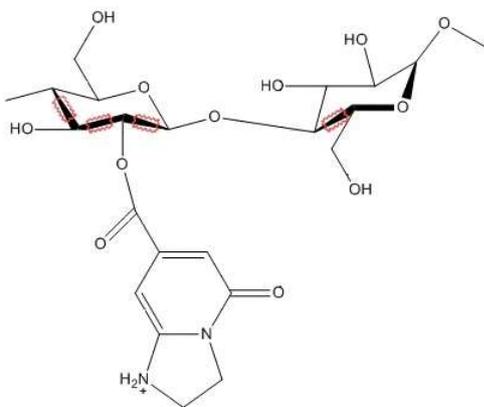


Рисунок 7. Строение высокомолекулярной УНС на основе ИПКК-НЦ.

Образование эфирной связи между НЦ и ИПКК может происходить только в кислой среде. Нами была синтезирована ИПКК методом ГТ обработки (2 часа при 200°C) с мольным соотношением ЛК и ЭДА 1:1 и 2:1 т.к. при данных параметрах рН флуорофоров равен 4 и 2 соответственно. На рисунке 8 представлены оптические свойства полученных флуорофоров.

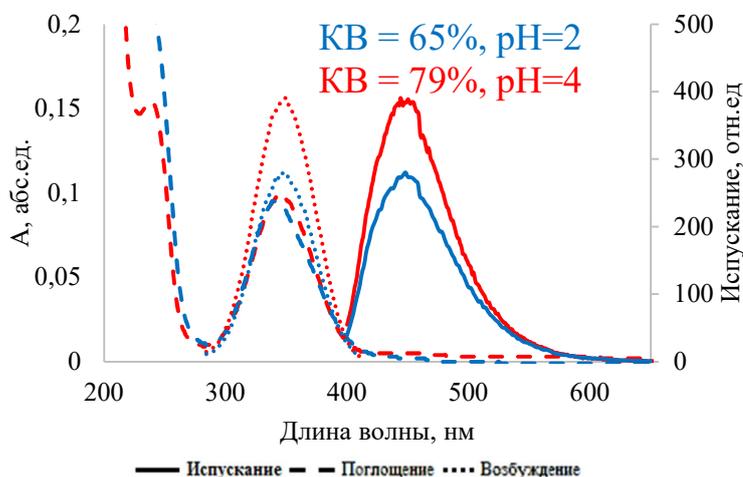


Рисунок 8. Оптические свойства ИПКК ($\lambda_{\text{возб}}=350$ нм).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что спектры возбуждения и поглощения совпадают, это говорит о том, что за люминесценцию преимущественно отвечает π - π^* переход ($-C=C-$ связь).

Синтез высокомолекулярных УНС на основе НЦ-ИПКК проводили методом ГТ обработки в течение двух часов при 200°C. Затем полученный гель УНС растворяли в 2 мл бидистиллированной воды и центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 минут для осаждения агломератов. Полученный раствор высокомолекулярных УНС помещали в диализный мешок с полупроницаемой мембранной и проводили диализ в течение двух дней в дистиллированной воде. После диализа регистрировали спектры поглощения, возбуждения, люминесценции и рассчитали значение KB.

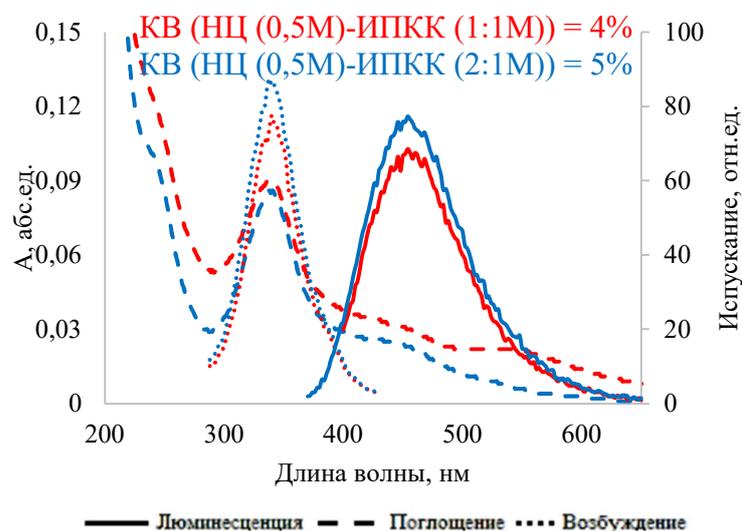


Рисунок 9. Оптические свойства УНС на основе НЦ-ИПКК ($\lambda_{\text{возб}}=340$ нм).

Из полученных данных видно, что спектры возбуждения и поглощения совпадают, что говорит о том, что за люминесценцию преимущественно отвечает $\pi-\pi^*$ переход ($-C=C-$ связь). Данная система не обладает высоким значением КВ.

На рисунке 9 представлены нормированные спектры люминесценции, из которых можно сделать вывод, что за люминесцентные свойства отвечают одинаковые УНС.

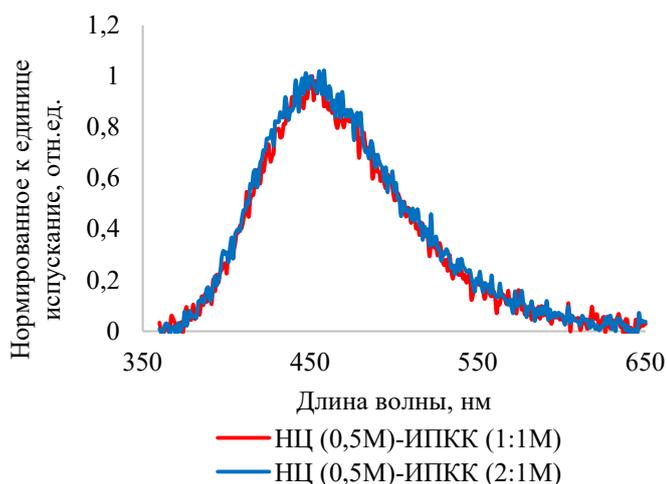


Рисунок 10. Нормированные спектры люминесценции высокомолекулярных УНС на основе НЦ-ИПКК ($\lambda_{\text{возб}}=340$ нм).

Нами было предположено, что возможно получение высокомолекулярных УНС из трехкомпонентной системы НЦ-ЛК-ЭДА.

Предсказать структурную формулу данных УНС не является возможным из-за большого количества активных центров исходных компонентов смеси. Были использованы соотношения компонентов с недостатком НЦ: 0,5М (НЦ)+0,5М (ЛК)+1М (ЭДА). Данное соотношение было выбрано для создания избытка аминокислотного компонента в системе. ГТ обработку проводили в течение двух часов при 200°C. После чего полученный гель УНС центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 минут для осаждения агломератов и проводили диализ с использованием диализных мешков с шириной пор 2 и 6 кДа.

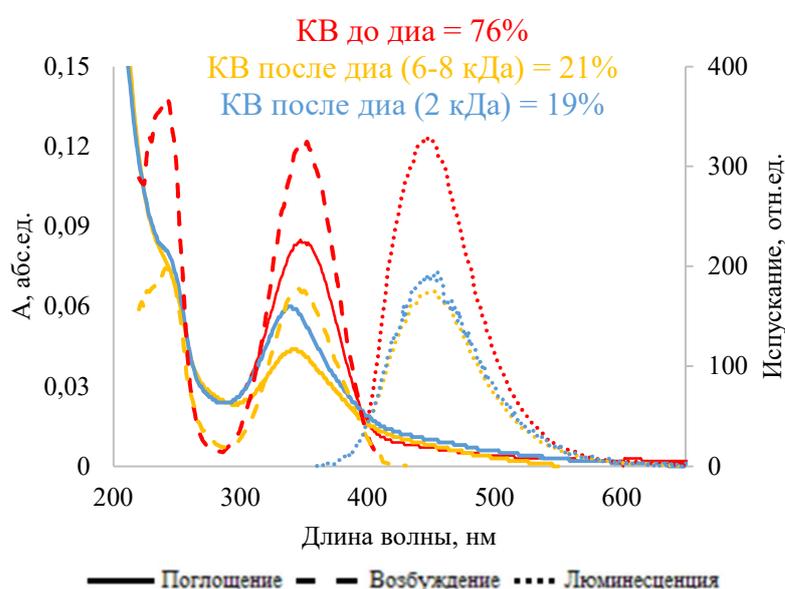


Рисунок 11. Оптические свойства высокомолекулярных УНС на основе НЦ-ЛК-ЭДА до и после проведения диализа ($\lambda_{\text{возб}}=340$ нм).

На рисунке 11 представлены оптические свойства полученных УНС до и после диализа. Происходит уменьшение значения КВ с 76% до 20%, это говорит о наличии низкомолекулярных люминесцентных соединений в растворе высокомолекулярных УНС до проведения диализа. Спектры возбуждения и поглощения совпадают, это говорит о том, что за люминесценцию преимущественно отвечает π - π^* переход (-C=C- связь).

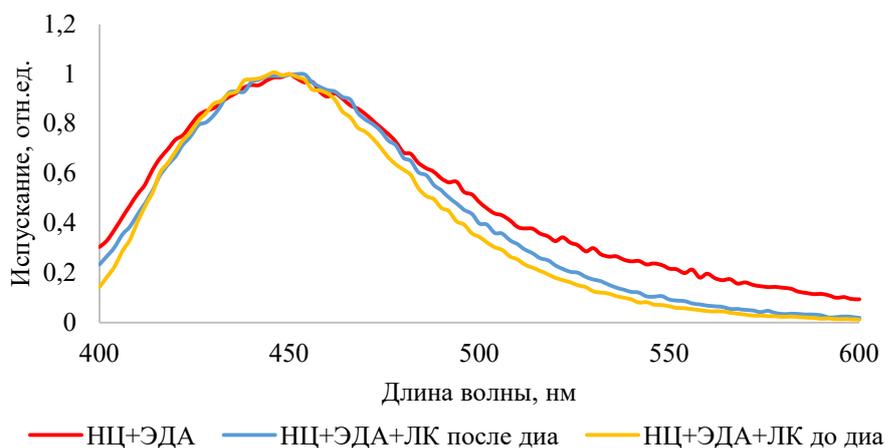


Рисунок 12. Нормированные спектры люминесценции высокомолекулярных УНС на основе НЦ-ЛК-ЭДА ($\lambda_{\text{возб}}=340$ нм).

Нами были построены нормированные спектры люминесценции полученных высокомолекулярных УНС, которые представлены на рисунке 12. Максимумы люминесценции совпадают для всех трёх образцов ($\lambda_{\text{макс}}=450$ нм), это говорит о том, что за люминесцентные свойства отвечает одна и та же структура. Максимум люминесценции высокомолекулярных УНС состава НЦ-ЭДА совпадает с максимумом люминесценции системы НЦ-ЛК-ЭДА. Исходя из полученных данных, можно сделать предположение, что происходит связывание ЭДА как с НЦ, так и с ЛК одновременно. В дальнейшем нами планируется подтвердить данную теорию методом ИК-спектроскопии.

Заключение

1. На основе ряда органических соединений различной структуры синтезированы высокомолекулярные УНС и изучены их свойства.
2. Показано, что высокомолекулярные УНС на основе хитозан и ЭДА обладают КВ флуоресценции 7,5%, при этом электрофоретически разделяются на люминофоры с разным зарядом.
3. Совместная ГТ обработка ПАМАМ и ЛК позволяет получить люминофор с КВ 25%. Его падение при диализе до 5% указывает на то, что данный люминофор так же не гомогенен, более люминесцентной является низкомолекулярная фракция.
4. Допирование аминоксодержащим соединением НЦ при ГТ обработки повышает КВ полученных высокомолекулярных УНС. Были получены высокомолекулярные УНС с КВ 20% на основе НЦ-ЛК-ЭДА с избытком аминоксодержащего компонента.