

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Деткетирование токсичных веществ с помощью наноструктур на основе L-аспарагиновой кислоты

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Оломская Вера Владимировна

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

А.М. Абрамова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2021

Введение. Актуальность. На данный момент проблема загрязнения вод тяжелыми металлами и токсичными органическими веществами становится всё более острой из-за возрастающих объёмов промышленности. Велика необходимость быстрого, высокочувствительного и недорогого метода определения этих веществ в воде. Углеродные наноструктуры (УНС) согласно литературным данным уже успешно использовались для этой цели.

Особенность УНС в том, что их можно синтезировать из очень широкого диапазона органических веществ и прогнозировать их свойства, что даёт простор исследованиям. В этой работе использовалась L-аспарагиновая кислота, представляющая собой одну из протеиногенных аминокислот организма и содержащая в своей структуре такие флуоресцентные группы, как: две карбоксильные группы (COOH-) и одну аминогруппу (NH₂-).

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств флуоресцентных наноструктур на основе L-аспарагиновой кислоты и применение данной системы в качестве детектора катионов тяжёлых металлов и токсичных органических веществ с помощью полученных флуоресцентных наноструктур. Для достижения цели поставлены задачи работы:

- Рассмотреть известные методы синтеза флуоресцентных наноструктур и влияние наличия гетероатомов на их свойства;
- Провести гидротермальный синтез флуоресцентных наноструктур на основе L-аспарагиновой кислоты;
- Изучить факторы, влияющие на их флуоресцентные свойства на этапе синтеза;
- Изучить влияние ионной силы и pH на флуоресцентные наноструктуры;
- Детектировать катионы металлов и 4-гитрофенол в разных концентрациях;

Структура и объём работы. Работа выполнена на 44 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, техники безопасности и

выводы; содержит 24 рисунка, список литературных источников содержит 36 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы и сформулирована её цель.

В первой главе представлен литературный обзор по существующим флуоресцентным наноструктурам (ФНС), свойствам и методом синтеза УНС и применению УНС в детектировании токсичных веществ

Во второй главе представлена подробная информация о методах, использованных в ходе исследования

В третьей главе представлено описание полученных результатов и их обсуждение.

Основная часть. Обзор литературы. Флуоресцентные наноструктуры (ФНС) – это наноструктуры, обладающие флуоресцентными свойствами, которые нашли свое применение в многочисленных медицинских, электрохимических и биохимических областях науки.

По своему составу ФНС можно разделить на органические, неорганические и гибридные (состоящие из органических и неорганических) [1]. В качестве наиболее распространенных ФНС неорганического состава можно выделить: квантовые точки; металлические нанокластеры; наночастицы кремния. Широко изучены органические ФНС благодаря их богатой химической структуре, легкой химической модификации и высокому квантовому выходу флуоресценции. Как правило, эти органические ФНС включают полимерные наночастицы, модифицированные флуоресцентными красителями, органические наночастицы с агрегационно-индуцированной эмиссией и ФНС на основе углеродсодержащих материалов [2] [3].

УНС могут рассматриваться как совокупность сосуществующих ароматических и алифатических областей, элементарными составляющими которых являются фрагменты графена, оксида графена, а также связанных с ними различных функциональных групп (например, карбонильных и карбоксильных) [4]. Стратегии синтеза ФНС на основе углерода можно разделить на два подхода: «сверху-вниз» и «снизу-вверх» [5].

УНС из L-аспарагиновой кислоты и D-глюкозы использовались для визуализации раковых клеток глиомы *in vitro* и *in vivo*. Как сообщалось, ФНС имеют высокую специфичность к глиоме мыши [6].

В последнее время повышенное внимание привлекла потребность в высокоэффективных методах селективной и чувствительной идентификации токсичных ионов тяжелых металлов, что связано с их пагубным воздействием на загрязнение окружающей среды. При помощи УНС можно с достаточной чувствительностью определять множество металлов. Некоторые металлы обладают ярко выраженной склонностью к образованию комплексов с органическими функциональными группами. Если полученный комплекс препятствует переносу заряда, он снижает интенсивность флуоресценции УНС. Также возможна ситуация, когда металл образует комплекс, который будет светиться даже ярче, чем УНС без комплекса [7].

Некоторые органические вещества являются химическими загрязнителями промышленных сточных вод, и даже накапливаются в пищевой цепи, потенциально приводя к болезням и смерти живых существ из-за своей токсичности. Нитрофенолы относят к числу приоритетных органических загрязнителей биосферы, поскольку помимо высокой токсичности они проявляют термическую и фотохимическую устойчивость. Из-за вышеупомянутых токсических эффектов возрастает потребность в портативных сенсорных устройствах для надежного наблюдения за загрязнителем на месте [8].

Экспериментальная часть. Изучение влияния условий синтеза на свойства УНС из L-аспарагиновой кислоты. Для синтеза флуоресцентных наноструктур был выбран гидротермальный метод, основанный на термической обработке углеродного сырья в замкнутом объеме. При изучении влияния температуры, времени синтеза и соотношения исходных веществ, растворы разбавляли в 200 раз.

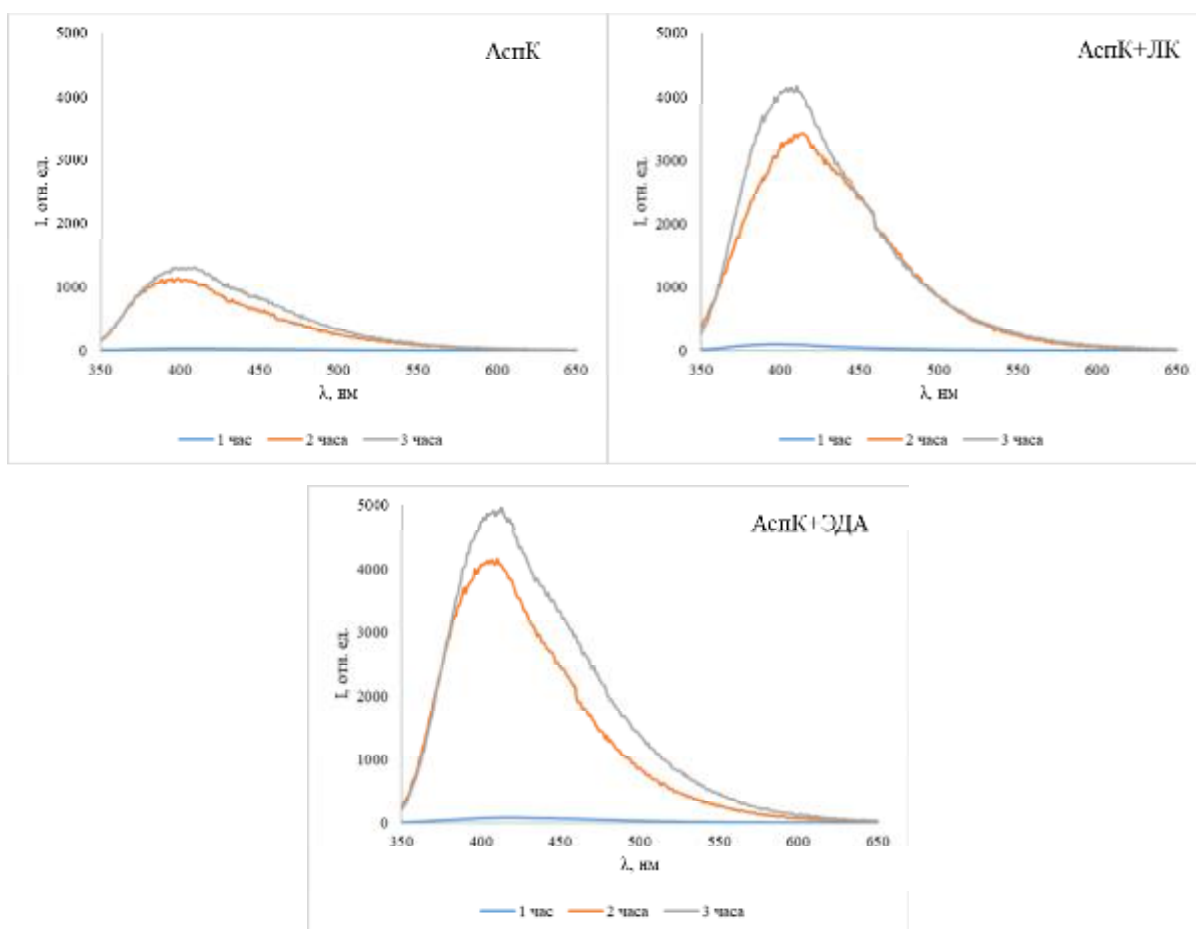


Рисунок 1 – Спектры испускания УНС образцов АспК (А), АспК+ЛК(Б) и АспК+ЭДА ($\lambda_{\text{возб}} = 330\text{нм}$) (В) при различном времени ГТ обработки.

Согласно литературным данным, [9] при допировании УНС на этапе ГТ синтеза соединениями, обладающими карбоксильными, и/или аминогруппами возможно улучшение люминесцентных свойств. В качестве допантов нами были выбраны ЛК и ЭДА. Добавки были использованы с АспК в соотношении 1:1. Интенсивность испускания флуоресцентных продуктов увеличивается в ряду: АспК > АспК+ЛК > АспК+ЭДА. Увеличение времени гидротермальной обработки способствует повышению флуоресценции ФНС.

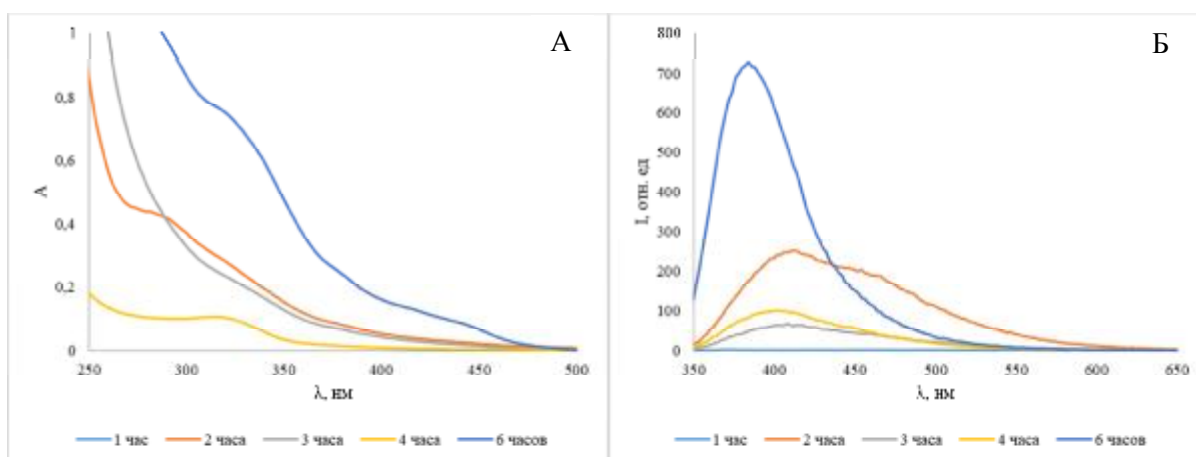
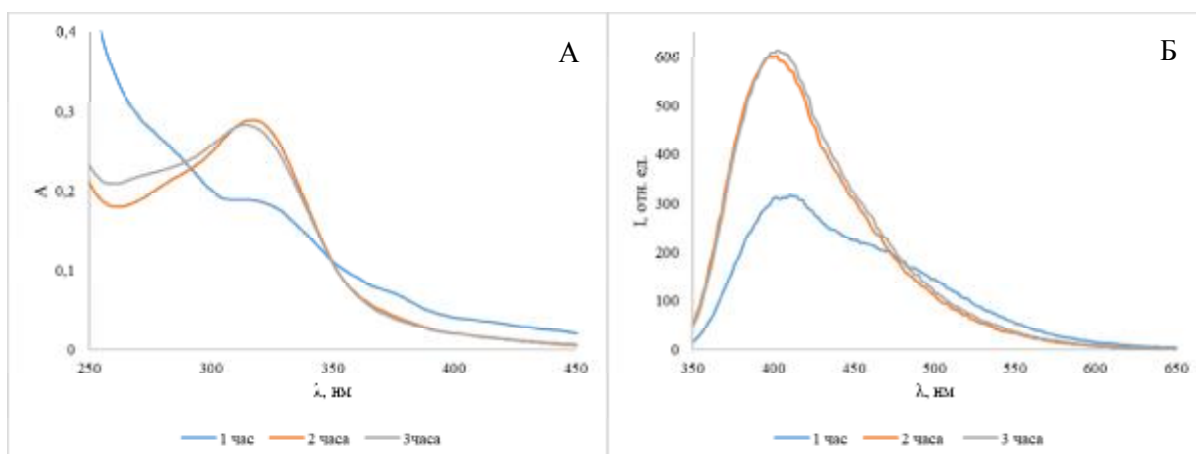


Рисунок 2 – Спектры поглощения (А) и спектры испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 310 \text{ нм}$) (Б) растворов АспК и ЭДА, синтезированных при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ при различном времени

Изучали влияние времени синтеза на свойства УНС из L-аспарагиновой кислоты и 1,2-этилендиамина при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Линейной зависимости оптической плотности и интенсивности испускания от времени синтеза нет, что говорит о разнородности наноструктур. Наибольшая оптическая плотность и интенсивность флуоресценции наблюдается у ФНС, синтезированных в течение 6 часов при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Было предположено, что при повышении температуры ГТ синтеза возможно увеличение интенсивности испускания УНС.



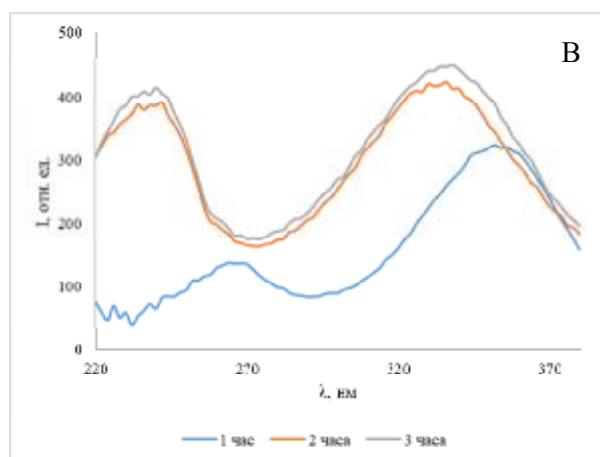


Рисунок 3 – Спектр поглощения (А), испускания (Б) и возбуждения (В) растворов АспК и ЭДА, синтезированных при температуре 300 °С при различном времени

Решено исследовать влияние времени синтеза на свойства УНС при температуре 300 °С. Увеличение температуры синтеза с 200 °С до 300 °С улучшало флуоресцентные свойства УНС. Увеличение времени синтеза после двух часов при температуре 300 °С не оказывало влияния на свойства УНС. В дальнейшем решено синтезировать растворы в течение 2 часов при температуре 300 °С.

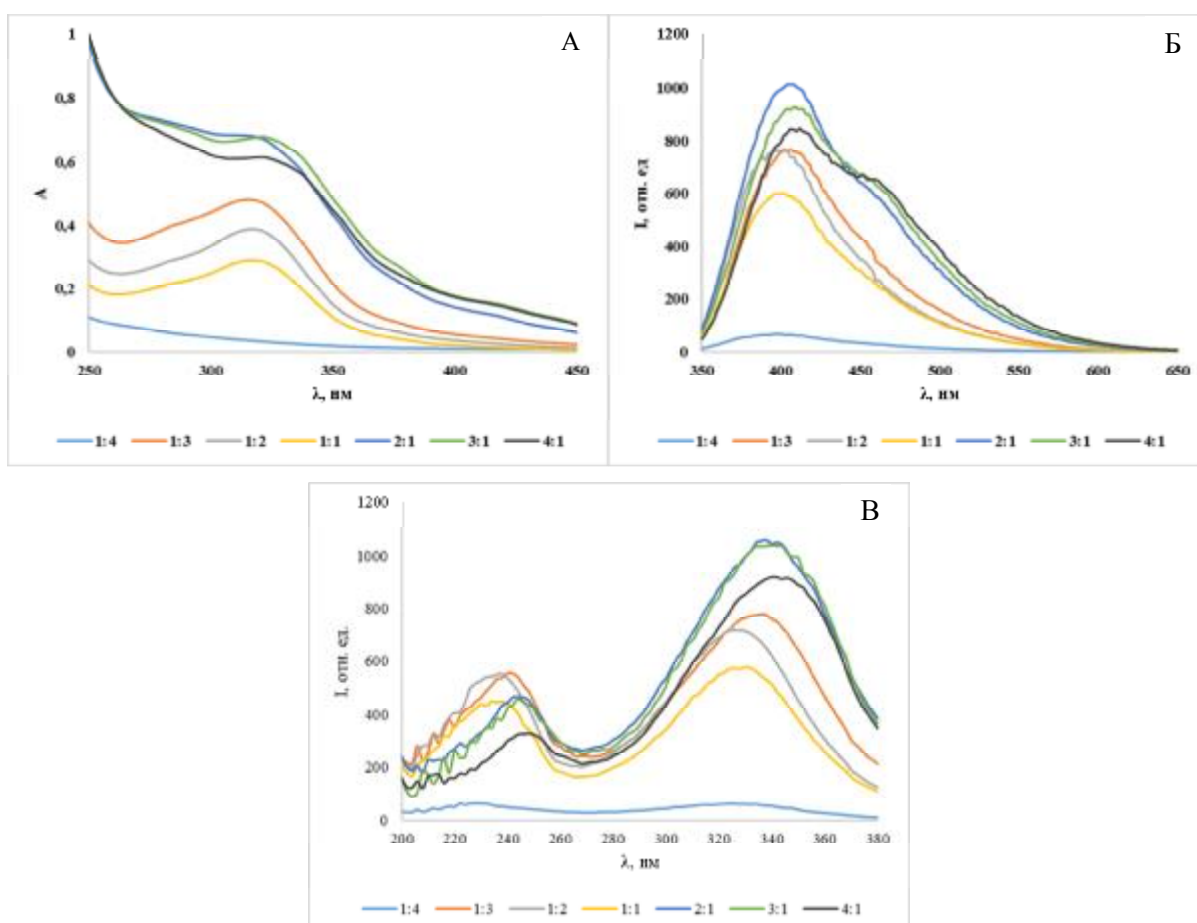
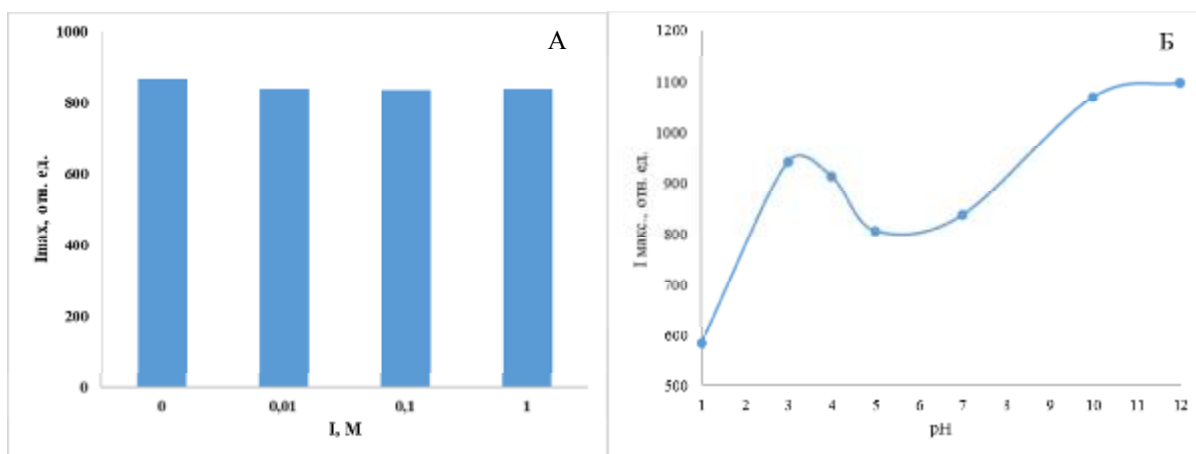


Рисунок 4 – Спектр поглощения (А), испускания (Б) и возбуждения (В) растворов АспК и ЭДА, синтезированных при температуре 300 °С в течение 2 часов в различных соотношениях исходных веществ

Влияние соотношения исходных веществ на свойства полученных УНС имеют сложную зависимость. Высокую оптическую плотность, интенсивность возбуждения и испускания показывают растворы с соотношением 2:1 и 3:1 ($\lambda_{\text{макс}} = 319$ нм), что связано с реакцией между молекулами аминокислот и ЭДА в процессе синтеза. Спектр раствора с соотношением 4:1 демонстрирует более низкие показатели, что связано с недостатком аминогрупп на поверхности УНС. В дальнейшем решено использовать соотношение 2:1.

Изучение влияния ионной силы и pH на свойства ФНС. Для изучения влияния pH на свойства УНС готовили растворы в диапазоне pH от 1 до 12. Для изучения влияния ионной силы на свойства УНС взвешивали навеску гидроксида натрия массой 0,5844 г (100 моль) и растворяли в 10 мл бидистиллированной воды. Затем последовательным разбавлением получали растворы концентрацией 1М, 0,1М и 0,01 М.



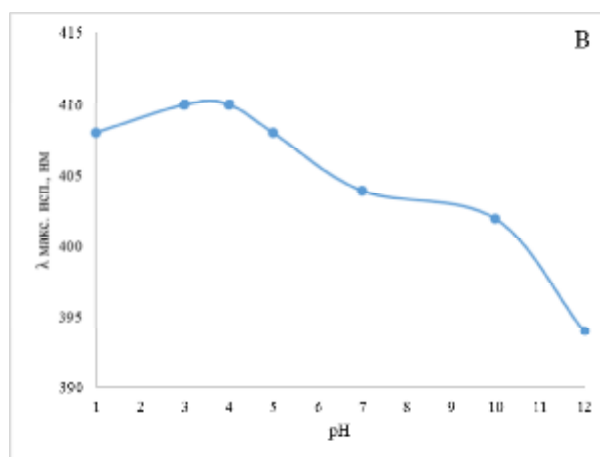
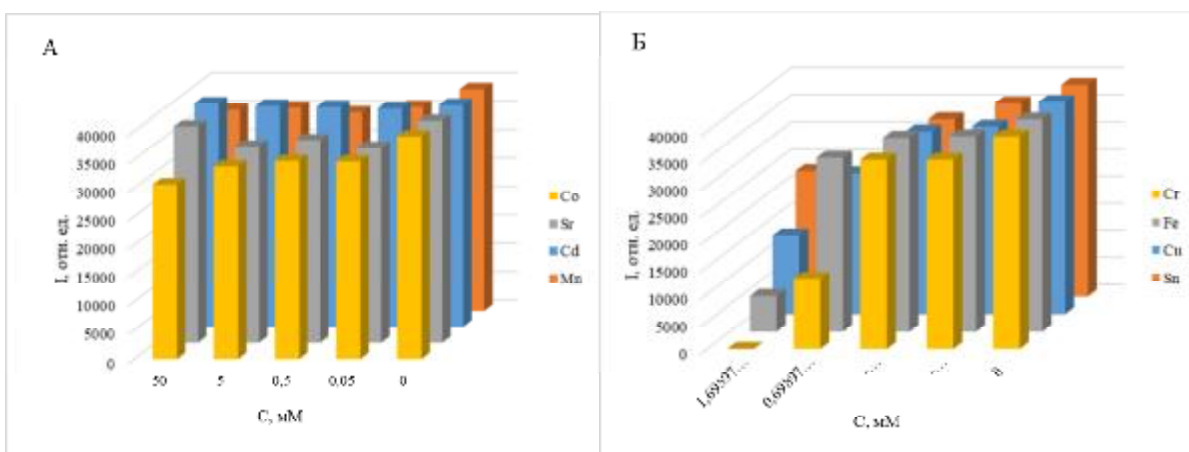


Рисунок 5 - Зависимость максимума интенсивности испускания от ионной силы (А); зависимость максимума интенсивности испускания от рН (Б); зависимость максимума испускания от рН (В)

Ионная сила не влияет на флуоресцентные свойства УНС. В сильнокислой среде наблюдается тушение флуоресценции, а в слабокислой и сильнощелочной – её увеличение. С увеличением значения рН увеличивается длина волны, на которой наблюдается максимум испускания (рисунок 5 (В)).

Детектирование ионов тяжелых металлов с помощью ФНС. Для градуировки предварительно готовились растворы УНС, разбавленные в 20 – 20000 раз. Из солей Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ была подготовлена серия водных растворов концентрацией $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ М. Эти растворы смешивались 1:1 с раствором УНС, разбавленным в 100 раз, в микропланшете. Снимали спектры испускания растворов.



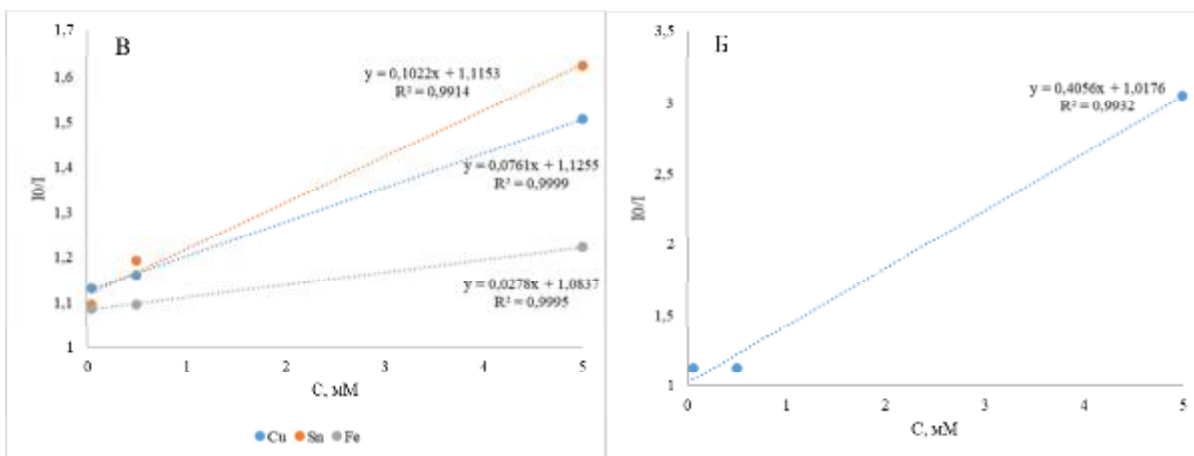
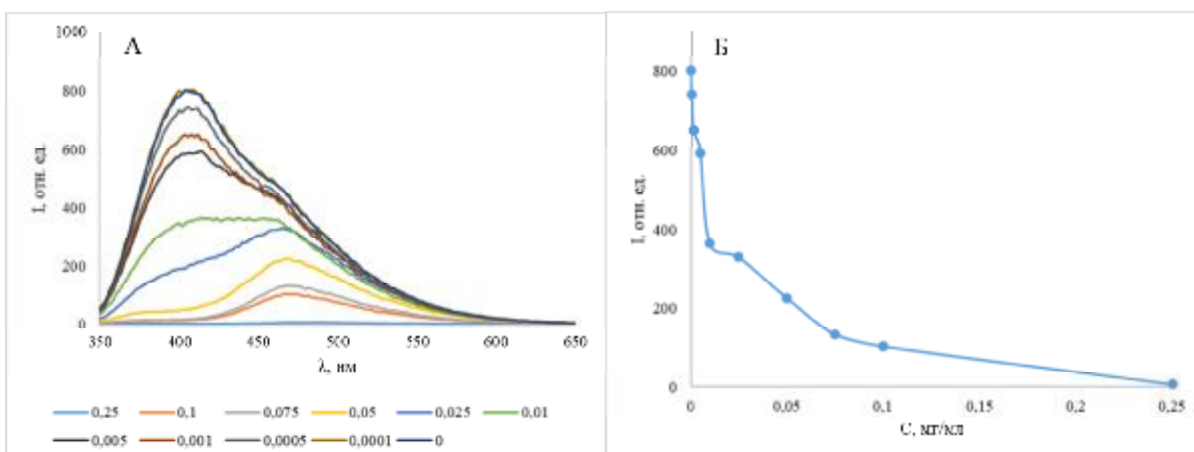


Рисунок 6 - Зависимость интенсивности испускания ФНС ($\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$) от концентрации ионов металлов Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} (А) и Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Б) (0; 0,05; 0,5; 5 и 50 мМ); График Штерна-Фольмера тушения флуоресценции УНС добавлением различных концентраций ионов Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} (В) и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Г)

В процессе исследования выяснено, что некоторые металлы определяются с помощью УНС лучше других. Повышение концентрации ионов Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ снижает интенсивность люминесценции УНС, вероятно, из-за образования нелюминесцентных комплексов с поверхностными группами. Возможная причина такого разного обнаружения ионов в разной способности к комплексообразованию разных ионов. При больших концентрациях лучше всего детектируется ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — его ПрО составляет $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

Детектирование 4-нитрофенола с помощью ФНС. Из раствора нитрофенола была подготовлена серия растворов концентрацией от $1 \cdot 10^{-4}$ – $2,5 \cdot 10^{-1}$ мг/мл. В полученных растворах разбавляли УНС в 200 раз. Снимали спектры испускания растворов.



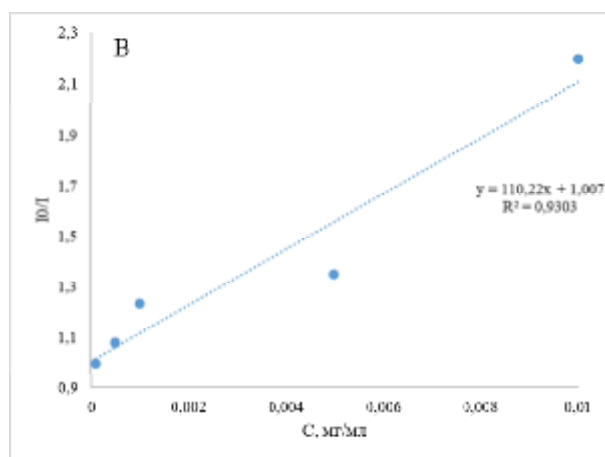


Рисунок 7 - Спектр испускания (А) раствора ФНС и 4-нитрофенола в различных концентрация; Б) – зависимость максимума интенсивности испускания от концентрации 4-нитрофенола; В) График Штерна-Фольмера тушения флуоресценции УНС добавлением различных концентраций 4-нитрофенола;

С увеличением концентрации 4-нитрофенола уменьшается интенсивность флуоресценции УНС. Батохромное смещение максимума испускания на 60 нм при концентрации нитрофенола выше 0,01 М говорит о взаимодействии нитрогрупп нитрофенола с ароматической частью УНС. Предел обнаружения 4-нитрофенола составил $2,3 \cdot 10^{-2}$ мл/мг.

Заключение. Был оптимизирован синтез УНС на основе L-аспарагиновой кислоты и ЭДА. Оптимальными условиями является температура 300 °С при времени 2 часа и соотношении исходных веществ 2:1. Изменение pH раствора влияет на свойства наноструктур. В сильноокислой среде наблюдается тушение флуоресценции, а в слабоокислой и сильнощелочной – её увеличение. Изменение ионной силы раствора не влияло на флуоресцентные свойства наноструктур. Изучено тушение полученных структур ионами Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Лучше всего при больших концентрациях тушит ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - его $\text{PrO} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М. Предел обнаружения 4-нитрофенола составил $2,3 \cdot 10^{-2}$ мл/мг.

Список литературы

- 1) Chen M. Design and development of fluorescent nanostructures for bioimaging / M. Chen, M. Yin, // Progress in Polymer Science. - 2014. - V. 39. - P. 365-395
- 2) Вишератина К. А. Водорастворимые конъюгаты ZnS : Mn квантовых точек и хлорина еб для фотодинамической терапии / К. А. Вишератина, А. Loudon,

- В. А. Кузнецова, А. О. Орлова, Ю. К. Гунько, В. Баранов А, А. В. Федоров // Оптика и спектроскопия. - 2018. - V. 125, № 1. - С. 91-95.
- 3) Trzepiński P. Dendrimers for fluorescence-based bioimaging / P. Trzepiński, B. Klajnert-Maculewicz // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. - 2017. - V. 92, № 6. - P. 1157-1166.
 - 4) Решетов В. И. Поляризованная люминесценция углеродных наноточек: выпускная квалификационная работа магистра / В. И. Решетов, А. Н. Старухин. - Санкт-Петербург, 2019. - 50 с.
 - 5) Казарян С. А. Синтез и исследование новых люминесцирующих углеродных частиц с высоким квантовым выходом эмиссии / С. А. Казарян, В. Н. Неволин, Н. Ф. Стародубцев // Перспективные материалы. - 2018. - Т. 9. - С. 5-23.
 - 6) Zheng M. Self-Targeting Fluorescent Carbon Dots for Diagnosis of Brain Cancer Cells / M. Zheng, S. Ruan, S. Liu, T. Sun, D. Qu, H. Zhao, Z. Xie // ACS Nano. - 2015. - V. 24. - P. 14455-14461.
 - 7) Wang, P. Chitosan-based carbon nanoparticles as a heavy metal indicator and for wastewater treatment / P. Wang, L. Li, X. Pang, Y. Shang, Y. Zhang, W. Dong, R. Yan // RCS Advances. -2021. - № 11. - P. 12015-12021
 - 8) Груздев, И. В. Определение монозамещенных нитрофенолов в в оде методом газовой хроматографии / И. В. Груздев, Б. М. Кондратёнок, Е. И. Лю-Лян-Мин // Аналитика и контроль. - 2020. -Т. 24, № 2. - С. 142-151.
 - 9) Paraknowitsch J. P. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications / J. P. Paraknowitsch, A. Thomas // Energy Environ. Science. - 2013. - V. 6. - P. 2839-2855.