

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

Оптимизация подходов к синтезу люминесцентных наноструктур

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Назарян Ларисы Аркадьевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: Непредвиденные изменения свойств поверхности из-за зависимости свойств нанобъектов от размера, сделали их очень перспективными и популярными в области материаловедения. Характерное изменение удельной поверхности в совокупности с превосходной фотостабильностью, настраиваемой эмиссией, устойчивостью к условиям окружающей среды, таким как pH и температура, обуславливает разнообразие сфер применения наночастиц, таких как энергетика, медицина, биовизуализация.

Как правило, в качестве нанобъектов, обладающими люминесцентными свойствами используются металлические халькогенидные наноструктуры, такие как бинарные квантовые точки (КТ). Такие наночастицы обычно получают методом “горячей инъекции” при контролируемом повышении температуры (200-300 °С) в растворителях с высокой температурой кипения, способных к координации на поверхности. Для применения в биоаналитических приложениях, их поверхность подвергают дополнительной модификации с помощью бифункциональных лигандов.

Принимая во внимание сложность такого синтеза, альтернативные методы синтеза люминесцентных наноструктур в водной среде, находятся в центре внимания последних нескольких лет. В частности, большие ожидания связаны с наноструктурами на основе углерода, получаемых из коммерчески доступного сырья с применением подходов «зеленой химии». Особенностью данных наноструктур является сильная зависимость люминесцентных свойств от длины волны возбуждающего света, что во многих случаях затрудняет интерпретацию результатов. Очень привлекательными свойствами, в том числе относительно низкой токсичностью и способностью к сохранению структуры халькопирита в диапазоне размеров и нестехиометрии в сочетании с широкой вариабельностью спектральных и

люминесцентных свойств, нашли наноструктуры на основе CuInS, AgInS. Синтез которых, можно осуществлять непосредственно в водной среде без дополнительных стадий модификаций поверхности.

Цель настоящего исследования заключается в оптимизации условий синтеза люминесцентных наноструктур, на основе углерода и комплексов серебра с индием, полученных с применением подходов «зеленой химии».

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

- Исследовать влияние ключевых параметров гидротермального синтеза аминомодифицированных углеродных наноструктур (УНС), такие как время и температура синтеза.
- Подобрать оптимальные условия синтеза аминомодифицированных полупроводниковых наноструктур AgInS, такие как концентрация полимера, время синтеза.
- Провести сравнительный анализ оптико-люминесцентных свойств полученных наноструктур.

Структура и объем работы: Работа состоит из введения, трёх глав, семи разделов, заключения, списка использованных источников, состоящего из 55 наименования. Работа изложена на 40 листах и включает 7 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы работы и сформулирована цель работы.

В первом разделе первой главы представлен обзор литературы по люминесценции и ее механизму.

Во втором разделе рассмотрены виды люминесцентных наноструктур

В третьем и четвертом разделе описаны методы синтеза люминесцентных наноструктур и их применение соответственно.

Вторая глава содержит подробную информацию о методах и средствах, использованных в ходе исследования.

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению.

Основное содержание работы

Недавно нанообъекты стали важной группой материалов, используемых во многих дисциплинах наук о жизни, от фундаментальных биофизических исследований до клинической терапии. Из люминесцентных наноструктур получают превосходные оптические биозонды, значительно расширяющие возможности альтернативных флуорофоров, таких как органические красители и генно-инженерные флуоресцентные белки. Их преимущества включают превосходную фотостабильность, настраиваемые и узкие спектры, контролируемый размер, устойчивость к условиям окружающей среды, таким как pH и температура, в сочетании с большой поверхностью для закрепления целевых биомолекул [1-5]. Некоторые типы нанообъектов обеспечивают повышенный контраст обнаружения благодаря длительному времени жизни излучения и/или синему сдвигу длины волны люминесценции (ЛМ) (антистоксовой) из-за преобразования энергии с повышением частоты.

Центральной проблемой химии наночастиц является предотвращение агрегации и поддержание коллоидной стабильности функционализированных наночастиц, особенно тех, поверхность которых функционализирована белками [6]. Недорогие решения, необходимые, например, для медицинской диагностики, далеко не широко распространены, хотя такие недорогие системы обнаружения, использующие наночастицы, могут улучшить медицинскую диагностику различных заболеваний.

Как обычно, эти проблемы также приводят к новым возможностям исследования и разработок. Поэтому можно ожидать, что прогресс в области технологии наночастиц с помощью биохимии, молекулярной биологии, а также генной и оптической инженерии, вероятно, приблизит нас к лучшему пониманию биологических систем и контролю над ними.

Оптимизация синтеза люминесцентных аминокислотсодержащих наноструктур на основе углерода

Гидротермальный синтез в водной среде при давлении в автоклаве использовался для получения люминесцентных УНС, обусловленных взаимодействием между аминокислотсодержащими молекулами (хитозан, этилендиамин) с хитозаном. Молекула хитозана была выбрана для синтеза УНС, так как содержит в себе большое количество свободных аминогрупп, которые проявляют положительный заряд. В то время как, согласно литературным данным, этилендиамин, имеющий две концевые аминогруппы, обладает хорошими акцепторными свойствами и способен увеличивать интенсивность люминесценции получаемого продукта.

Для получения УНС с максимально возможной интенсивностью ЛМ были изучены ключевые параметры синтеза, такие как температура и время синтеза УНС. В результате работы была получена серия образцов УНС на основе смеси хитозан-глицин и хитозан-этилендиамин, при изменении температуры автоклавирования в диапазоне 100-300 °С. Согласно представленным спектрам ЛМ видно, что для обеих систем хитозан-глицин и хитозан-этилендиамин большая интенсивность ЛМ достигалась при температуре автоклавирования 300 °С (рисунок 1).

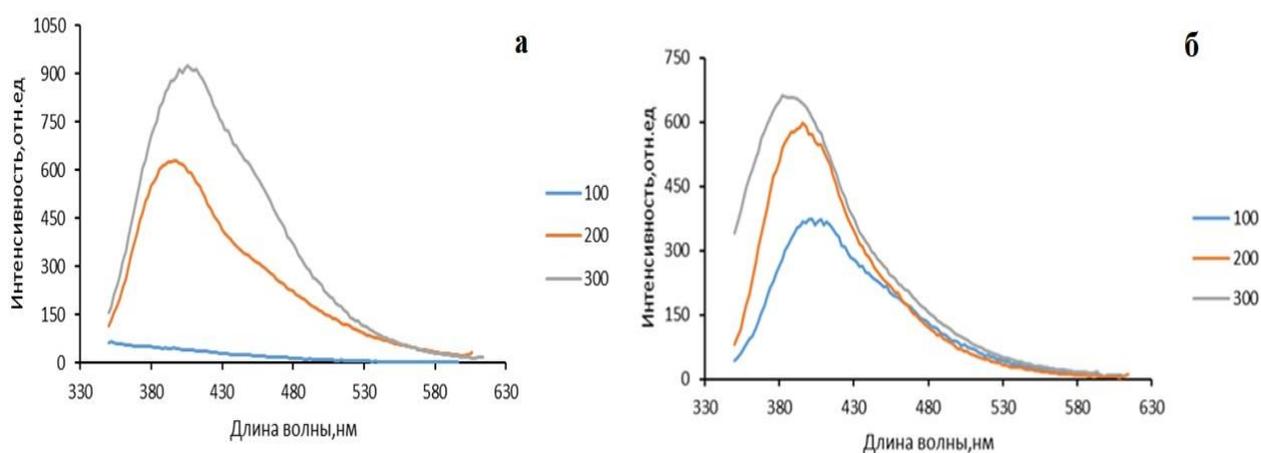


Рисунок 1 - (а) Спектры ЛМ системы хитозан-глицин при различной температуре синтеза ($\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм); (б) Спектры ЛМ системы хитозан-этилендиамин при различной температуре синтеза ($\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм)

При этом максимум полосы ЛМ УНС на основе системы хитозан-глицин смещался в длинноволновую область спектра на 25 нм до $\lambda_{\text{ЛМ}}=420$ нм с увеличением температуры от 200 °С к 300 °С (рисунок 1 а). В случае УНС, полученных на основе системы взаимодействия хитозан-этилендиамин, максимум полосы ЛМ смещался в коротковолновую область спектра на 25 нм и 15 нм с увеличением температуры синтеза от 100°С до 300 °С соответственно (рисунок 1 б). В связи с полученными данными мы предполагаем, что при увеличении температуры гидротермального синтеза, структура УНС становится более упорядоченной и это приводит к возрастанию люминесцентных свойств УНС. Следующие серии образцов УНС были синтезированы при температуре гидротермального синтеза равной 300 °С.

С целью повышения оптических характеристик УНС также было изучено влияние времени гидротермального синтеза на люминесцентные свойства УНС. Синтез проводили при 300 °С в течение 1, 2 и 3 часов (рисунок 2).

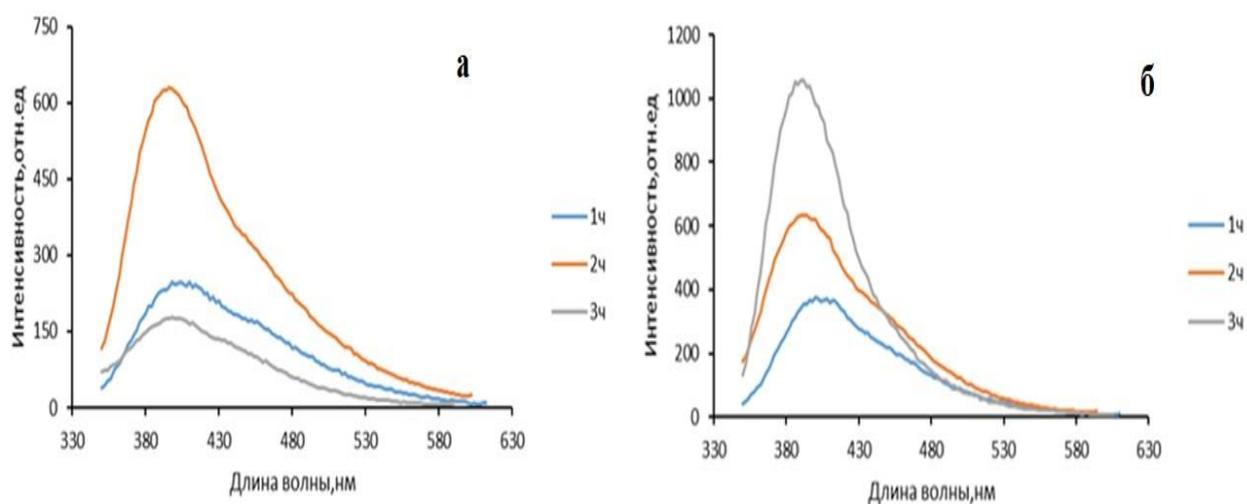


Рисунок 2 - (а) Спектры ЛМ системы хитозан-глицин при различном времени синтеза ($\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм); (б) Спектры ЛМ системы хитозан-этилендиамин при различном времени синтеза ($\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм)

Согласно данным, представленным на рисунке 2, было установлено, что для системы хитозан-глицин оптимальное время автоклавирования составило 2 часа, в то время как для УНС, полученных на основе системы хитозан-этилендиамин, автоклавирование в течение 3 часов показало наилучшую интенсивность свечения.

Несмотря на то, что гидротермальный метод получения УНС является достаточно простым в исполнении и не требует применения многих ресурсов, УНС проявляют сильно зависимые свойства, обусловленные множеством различных люминесцентных центров, участвующих в образовании данных нанобъектов. В свою очередь это приводит к затруднениям в воспроизводимости и надежности синтеза.

Оптимизация синтеза люминесцентных аминоксодержащих наноструктур AgInS-полиэтиленимин

Люминесцентные аминомодифицированные наноструктуры на основе комплексов серебра и индия были получены с применением метода нагрева. Принцип методики обусловлен взаимодействием между нитратом серебра и хлоридом индия, приводящим к образованию коллоидных частиц хлорида серебра и последовательному формированию прозрачного раствора, в результате связывания ионов Ag(I)/In(III) с аминогруппами полиэтиленимина. Введение сульфида натрия в раствор, содержащий комплексы серебра и индия с полимером приводило к образованию бесцветного раствора с желто-оранжевой окраской в зависимости от молярного соотношения компонентов. Для обеспечения максимальной интенсивности ЛМ и коллоидной стабильности было исследовано влияние оптимального содержания полиэтиленимина в коллоидном растворе и времени синтеза. В связи с чем было получено несколько серий образцов AgInS, в которых молярное соотношение прекурсоров оставалось постоянным ($\text{Ag:In:S}=1:5:5$), в то время как концентрация полиэтиленимина изменялась от 0.15 масс.% до 1 масс.%. В результате представленных данных видно, что

наибольшая интенсивность ЛМ была достигнута при использовании концентрации полиэтиленimina=0.5 масс.% (квантовый выход ЛМ=21%) (рисунок 3). При этом наблюдалось смещение максимума полосы излучения на 58 нм в длинноволновую область спектра при увеличении концентрации полиэтиленimina от 0.15 масс. % ($\lambda_{ФЛ}$ =568 нм) до 0.5 масс. %. ($\lambda_{ФЛ}$ =620 нм). В то время как большая спектральная ширина полосы излучения наночастиц AgInS-полиэтиленimin может быть интерпретирована как результат распределения по размерам полученных коллоидных наночастиц, находящихся в сильном пространственном удержании экситона.

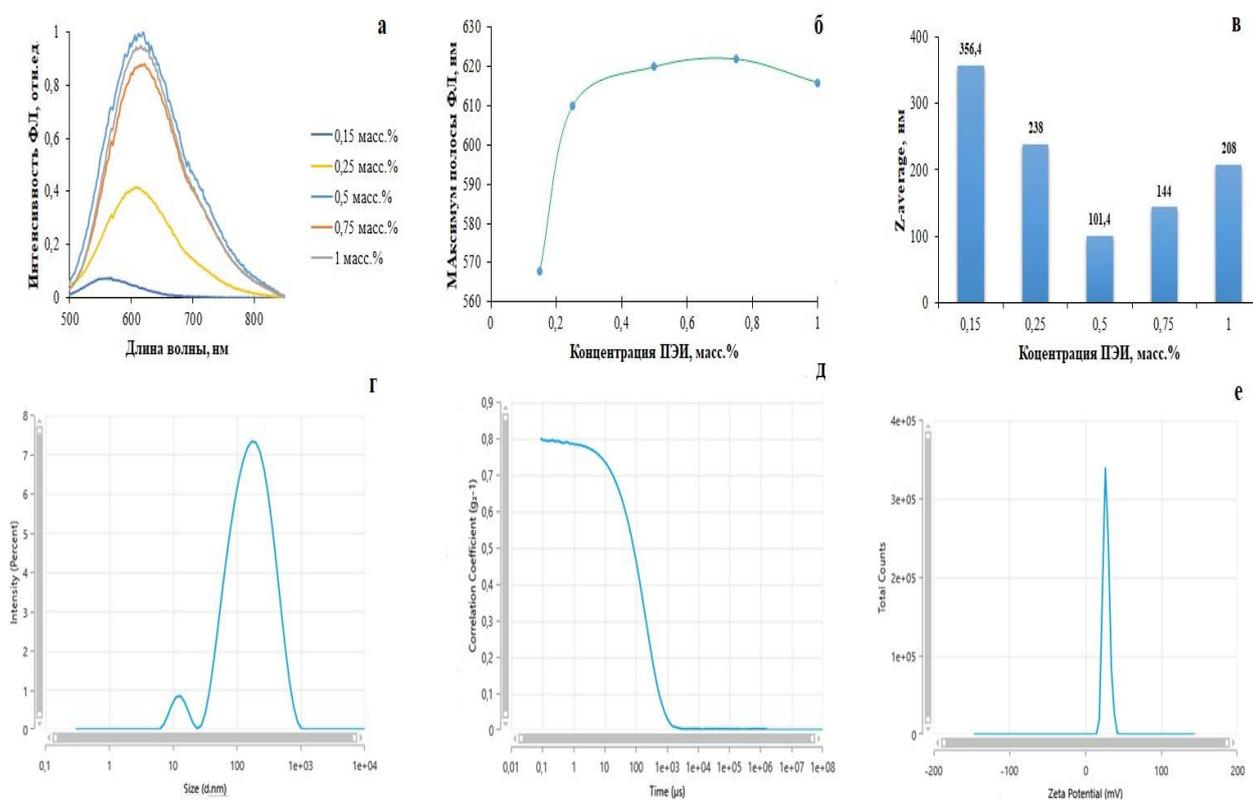


Рисунок 3 - (а) Спектры ЛМ образцов AgInS, синтезированных с разной концентрацией полиэтиленimina ($\lambda_{возб.}$ =340 нм), время синтеза 2 часа; (б) График зависимости максимума полосы ЛМ от концентрации полимера; (в) Диаграмма зависимости среднего разброса интенсивности сигнала по размеру от концентрации полиэтиленimina, согласно методу динамического рассеяния света; (г) Размер AgInS, покрытых полиэтиленимином (с оптимальной концентрацией 0,5 масс.%); (д) Корреляционная кривая AgInS, покрытых полиэтиленимином (с оптимальной концентрацией 0,5 масс.%); (е) Зета-потенциал AgInS, покрытых полиэтиленимином (с оптимальной концентрацией 0,5 масс.%)

Стоит отметить, что для AgInS, покрытых аминоксодержащим полимером (полиэтиленимином) можно было наблюдать формирование полимерной глобулы, которая содержала нерассеивающие наночастицы AgInS и приводила к увеличению общего размера, нехарактерным для наноструктур, стабилизированных карбоксимодифицирующими агентами. Лучшими характеристиками по степени однородности, размеру (~100 нм), квантовому выходу ЛМ (~20%) и интенсивности излучения обладал образец, в котором содержание полиэтиленимина составило 0.5 масс.%. Значение зета-потенциала, как один из основных количественных параметров, применяемый для доказательства наличия активных групп на поверхности наночастиц показал значение = +35,33 мВ, что подтверждало наличие аминогрупп на поверхности. В связи с чем для получения стабильных наноструктур AgInS концентрация полиэтиленимина=0,5 масс. % была выбрана как оптимальная и использовалась при проведении дальнейших экспериментов.

Во всех синтезируемых сериях, с различной концентрацией полиэтиленимина рассмотренных выше, наночастицы AgInS синтезировали непосредственно в воде при температуре 96-98 °С в течение 2 часов синтеза. Установлено, что такая процедура синтеза позволяла получать наиболее люминесцентные и стабильные образцы. На рисунке 4 представлены спектры поглощения и флуоресценции наночастиц AgInS-полиэтиленимин, приготовленных в оптимальных условиях, в зависимости от продолжительности времени синтеза.

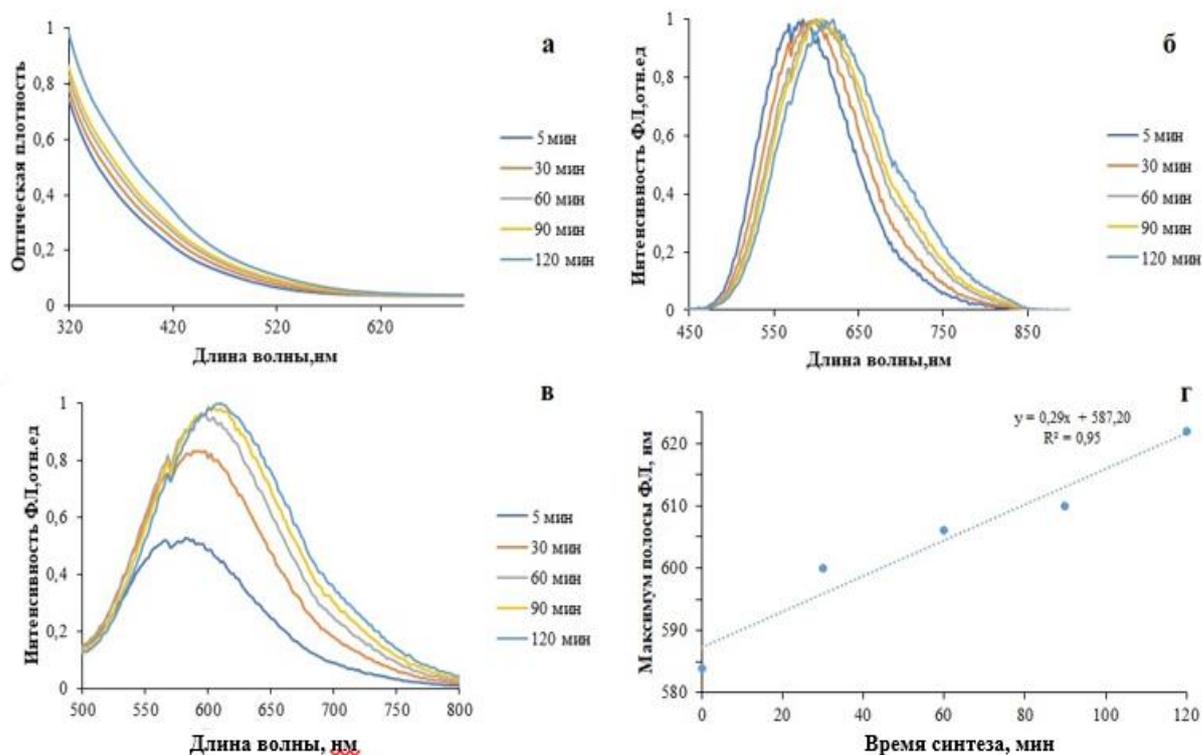


Рисунок 4 - (а) Спектры поглощения образца AgInS-полиэтиленимин (0,5 масс.%) в зависимости от времени синтеза. (б) Нормированные спектры ЛМ образца AgInS-полиэтиленимин (0,5 масс.%) в зависимости от времени синтеза ($\lambda_{\text{возб.}}=340$ нм); (в) Спектры ЛМ образца AgInS-полиэтиленимин (0,5 масс.%) в зависимости от времени синтеза ($\lambda_{\text{возб.}}=340$ нм); (г) График зависимости максимума полосы ЛМ от времени синтеза образца AgInS-полиэтиленимин (0,5 масс.%)

Показано, что с увеличением времени синтеза наблюдалось постепенное возрастание интенсивности ЛМ наноструктур AgInS от начальной точки и сдвиг максимума полосы излучения в длинноволновую область спектра на 38 нм из желтой области спектра в красно-оранжевую (рисунок 4). Предположительно после часа синтеза формирующиеся наночастицы Ag_2S , легированные индием, постепенно трансформировались в глобулярные комплексы с полиэтиленимином, достигая максимальной интенсивности излучения при 2 часах синтеза. Максимальная интенсивность ЛМ наноструктур AgInS-полиэтиленимин, синтезированных в оптимальных условиях, сопоставима с данными, полученными из спектров поглощения, что может указывать на возможный механизм образования данных

наночастиц, связанный с процессами излучательной рекомбинации с участием носителей заряда.

Таким образом, полученные люминесцентные наноструктуры разных типов на основе углерода и комплексов серебра с индием демонстрируют различные оптико-люминесцентные свойства, зависящие от природы и концентрации исходных молекул, времени и температуры синтеза, варьируя которые можно получать наноструктуры с нужными свойствами под различные задачи и области их применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С применением гидротермального метода синтеза в водной среде были получены люминесцентные УНС на основе аминоксодержащего полимера – хитозана с включением добавок этилендиамина и глицина.
2. Подобраны оптимальные условия синтеза УНС. Наибольшая интенсивность люминесценции достигалась в условиях синтеза 2 часа $T=300$ °С для системы хитозан-глицин и 3 часа $T=200$ °С для системы хитозан-этилендиамин.
3. С применением метода нагревания в водной среде были получены люминесцентные наноструктуры состава $AgInS$, покрытые аминоксодержащим полимером-полиэтиленимином.
4. Показано, что лучшими характеристиками по степени однородности, размеру (~ 100 нм), квантовому выходу люминесценции и интенсивности излучения обладал образец $AgInS$, синтезированный в течение 2 часов с концентрацией полиэтиленимина 0,5 масс.%

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sun Y. P. et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Т. 128. – №. 24. – С. 7756-7757.
2. Shang L., Dong S., Nienhaus G. U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications //Nano today. – 2011. – Т. 6. – №. 4. – С. 401-418.
3. Chan W. C. W. et al. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging //Current opinion in biotechnology. – 2002. – Т. 13. – №. 1. – С. 40-46.
4. Jamieson T. et al. Biological applications of quantum dots //Biomaterials. – 2007. – Т. 28. – №. 31. – С. 4717-4732.
5. Meyers M. A., Mishra A., Benson D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials //Progress in materials science. – 2006. – Т. 51. – №. 4. – С. 427-556.
6. Thanh N. T. K., Green L. A. W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications //Nano Today. – 2010. – Т. 5. – №. 3. – С. 213-230