

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

**Разработка методики и оптимизация условий синтеза композитных  
наночастиц состава углеродные наноструктуры/SiO<sub>2</sub>**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Подколотной Юлии Андреевны

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 2023

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Люминесцентные УНС представляют собой коллоидные квазисферические наночастицы, состоящие из аморфной и/или кристаллической структуры на основе углерода, и демонстрируют яркое и перестраиваемое излучение [1–2]. В настоящее время существуют многочисленные исследования по использованию УНС в качестве люминесцентных меток для биологических и аналитических приложений [3]. Различные пути синтеза приводят к получению смесей УНС с различными свойствами. Существующие методы очистки и фракционирования являются, как правило, многоступенчатыми, дорогостоящими и малоэффективными [4]. Свойства УНС могут зависеть от окружающей среды, что ограничивает их применение [5]. Кроме того, УНС в твердом состоянии обычно имеют низкую люминесценцию из-за эффекта тушения, вызванного агрегацией наночастиц [6]. Некоторые из этих проблем могут быть решены с помощью использования матрицы. Постоянно ведутся поиски подходящей матрицы для формирования композита с УНС, чтобы сохранить и даже улучшить их свойства. В настоящее время частицы  $\text{SiO}_2$  стали мощной и эффективной матрицей благодаря оптической прозрачности, биосовместимости, низкой токсичности, регулируемым диэлектрическим свойствам и возможности контроля размера и поверхности [7–10].

**Целью данной работы** являлось получение люминесцентных композитных наночастиц состава УНС/ $\text{SiO}_2$  с заданными морфологическими свойствами, обладающих коллоидной и химической стабильностью, низкой дисперсностью, а также развитой функционализированной поверхностью с перспективой их применения в качестве меток в химическом анализе. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**: синтез люминесцентных композитных наночастиц состава УНС/ $\text{SiO}_2$  с использованием различных подходов; очистка полученных люминесцентных композитных

наночастиц; характеристика оптических и физических свойств полученных люминесцентных композитов.

**Краткая характеристика материалов исследования.** Для решения поставленных в данной работе задач применяли комплекс физических методов исследования: флуориметрия, абсорбционная спектрофотометрия, динамическое рассеяние света, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия. Объектами исследования стали наночастицы диоксида кремния, полученные методом обратной микроэмульсии; композитные люминесцентные наночастицы.

**Описание структуры работы.** Данная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждения), выводов, инструктажа по технике безопасности и списка использованных источников. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы и графические иллюстрации. Общий объем работы составляет 59 страниц, включая 18 рисунков и 2 таблицы. Всего проанализировано 80 литературных источников.

**Научная значимость работы:**

- реализован высокотемпературный синтез УНС с сохранением силанольных групп, рассмотрены подходы синтеза, предполагающие включение УНС в  $\text{SiO}_2$ , а также нагревание модифицированных наночастиц диоксида кремния с лимонной кислотой в условиях атмосферного давления и в автоклаве, определены достоинства и недостатки каждого подхода;

- получены модифицированные карбоксильными и аминогруппами наночастицы диоксида кремния, обладающие коллоидной стабильностью и узким распределением по размеру;

- разработана методика получения люминесцентных композитных наночастиц состава УНС/ $\text{SiO}_2$  путем формирования органического флуорофора на поверхности матрицы, доказан состав композита.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы и определены основные цели и задачи.

В **первой главе** описаны проблемы, ограничивающих применение УНС:

I. Получение полидисперсного продукта;

II. Зависимость их оптических свойств и стабильности от химической среды;

III. Зависимость ФЛ от свойств микросреды: тушение люминесценции в лиофилизированных образцах;

IV. Неравномерное распределение поверхностных функциональных групп;

V. Слабая интенсивность ФЛ.

Перечисленные выше проблемы могут быть решены путем применения матрицы. УНС могут быть связаны с наночастицами диоксида кремния с помощью двух подходов: включения УНС внутрь матрицы или прививки УНС к поверхности матрицы.

Так, группа Сюй [11] синтезировала люминесцентные композитные наночастицы простым совместным гидролизом УНС с ТЭОС. Авторы синтезировали amino-модифицированные УНС путем пиролиза лимонной кислоты и N-( $\beta$ -аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропилметилдиметоксисилана. Гидролиз ТЭОС и полученной смеси проводили в условиях обратной микроэмульсии. Однако авторы указали на полидисперсность люминесцентных композитных наночастиц. Они применили дифференциальное центрифугирование для получения наночастиц одинакового размера. Максимум ФЛ полученных частиц располагался в синей области 460 нм и зависел от длины волны возбуждения. Предложенный подход позволил увеличить квантовый выход (КВ) ФЛ на 9% по сравнению с исходными УНС (56% и 47% соответственно). Синтезированные композитные наночастицы были использованы в качестве меток для иммунохимического анализа. Авторы разработали сверхчувствительный метод выявления вируса синдрома тромбоцитопении. Предел обнаружения вируса

составлял 10 пг/мл. Чувствительность разработанного анализа была на два порядка выше, чем у метода тестирования на основе коллоидного золота. Авторы утверждают, что этот метод может быть использован для других вирусов, белковых биомаркеров, нуклеиновых кислот и бактерий в клинической диагностике.

Прививка также является очень удобным методом, поскольку фотолюминесцентные свойства композитных наночастиц можно регулировать концентрацией УНС во время синтеза. Кроме того, этот метод позволяет придать поверхности композита определенную функциональность. Процесс прививки протекает путем образования ковалентных связей и повышает стабильность полученных композитов.

Сан и др. [12] синтезировали люминесцентные композитные наночастицы путем прививки УНС на поверхность матрицы с помощью реакции образования амидной связи. Они использовали ЛК и мочевины в ДМФА сольвотермическим методом в автоклаве для синтеза УНС. Увеличение концентрации реагентов привело к постепенному смещению максимума ФЛ в сторону более длинных волн. Они смешали различные концентрации раствора УНС, 3-аминопропилтриметоксисилана и наночастиц диоксида кремния в ДМФА при перемешивании при комнатной температуре. Размер полученных композитов составлял 25-40 нм. Использование матрицы предотвратило тушение люминесценции УНС в твердом состоянии. Авторы внесли свой вклад в то, что полноцветный излучающий композит УНС/SiO<sub>2</sub> может быть применен в упаковке белых светодиодов.

Композитные наночастицы могут быть использованы для получения бифункциональных комплексов с одновременным прикреплением структур как внутри, так и на поверхности диоксида кремния. Применение кремнеземной матрицы позволяет решить ранее описанные проблемы, а также объединить уникальные флуоресцентные, магнитные и фотосенсибилизирующие свойства частиц различной природы.

Гуан и др. [13] изготовили бифункциональные композиты из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и УНС. Для синтеза УНС из мочевины и фолиевой кислоты применяли одностадийный микроволновый метод при 800 Вт в течение 8 мин. Магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  синтезировали сольвотермическим методом из гексагидрата хлорида железа и безводного ацетата натрия в смеси этиленгликоля и диэтиленгликоля при  $200^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Затем частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  были силанизированы классическим методом Штобера с помощью ТЭОС и покрыты АПТЭС для аминомодификации поверхности  $\text{SiO}_2$ . Карбодиимидный метод был использован для прививки УНС к аминомодифицированной поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  с помощью линкеров 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) - карбодиимида гидрохлорида и натриевой соли N-гидроксисульфосукцинимиды для активации функциональных групп. Магнитно-флуоресцентный композит имел размер 155 нм и максимум ФЛ при 455 нм. Интенсивность ФЛ композита была ниже, чем у УНС. Этот факт может быть объяснен возможным взаимодействием функциональных групп на поверхности УНС с ионами железа. Полученные композиты имели интенсивность магнитного насыщения 31,2 эме/г. Были проведены эксперименты *in vitro* с  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{УНС}$  для загрузки и высвобождения гуммигутовой кислоты в солевом фосфатном буфере (рН = 7,4 или 5,7). Эксперименты по поглощению клетками проводились путем инкубации клеточной линии с бифункциональными наночастицами. Голубая люминесценция УНС в наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{УНС}$  наблюдалась вблизи ядра, указывая на то, что эти наночастицы проникают в клетки путем эндоцитоза. Авторы сообщили об успешном применении полученного композита в синергетической терапии, включая высвобождение гуммигутовой кислоты и магнитное нацеливание. Высвобождение гуммигутовой кислоты приводило к ингибированию опухолевых клеток, их выживаемость составляла менее 20% при концентрации 100 мкг/мл.

Во **второй главе** приведена информация об используемых реагентах, материалах и оборудовании и методики синтеза, очистки и исследования нанообъектов.

В данной работе был рассмотрен ряд подходов к синтезу люминесцентных композитных наночастиц состава УНС/SiO<sub>2</sub> (Рисунок 1). Известно, что за оптические свойства люминесцентных композитных наночастиц отвечают органические углеродсодержащие частицы и/или молекулярные флуорофоры, образовавшиеся в результате многочисленных химических превращений (преимущественно реакций конденсации), а частицы диоксида кремния являются матрицей/ носителем для УНС и определяют их морфологические свойства.

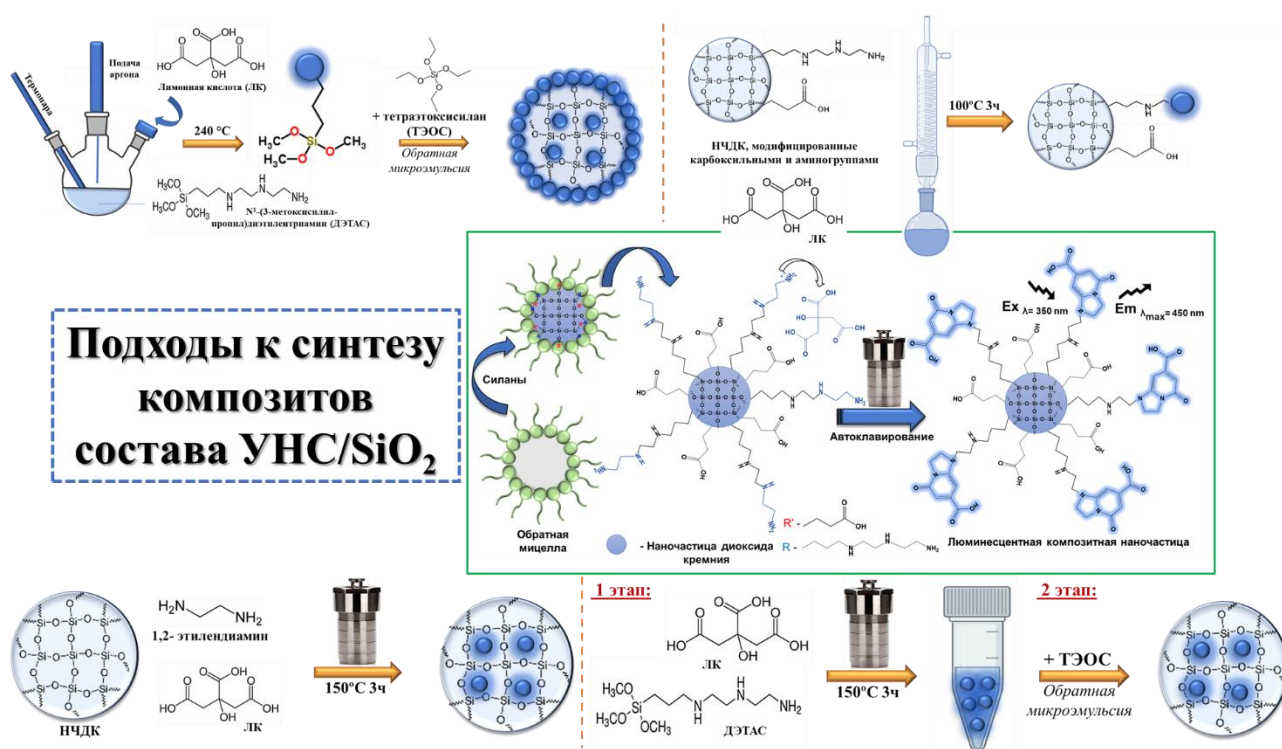


Рисунок 1– Подходы к синтезу люминесцентных композитных наночастиц состава УНС/SiO<sub>2</sub>

Чтобы синтезировать люминесцентный нанокompозит с заданной структурой, мы применили новый подход к целенаправленному синтезу молекулярного флуорофора на поверхности матрицы, представленной наночастицами диоксида кремния, с определенными морфологическими свойствами (размером и формой).

Были исследованы продукты синтеза, полученные из ЛК и аминоксодержащих агентов методами «снизу - вверх» [14]. Детальное исследование полученных продуктов позволило определить наличие

полимерных структур, углеродных ядер и молекулярного флуорофора 1,2,3,5-тетрагидро-5-оксоимидазо[1,2-а]пиридин-7-карбоновой кислоты (ИПКК) [14].

В этой работе молекулярный флуорофор типа ИПКК был сформирован непосредственно на матрице, представленной наночастицами диоксида кремния, в результате взаимодействия ЛК и аминогрупп на поверхности матрицы, аналогично механизму образования флуорофора из ЛК и ЭДА. Этот факт был подтвержден данными  $^1\text{H}$ -ЯМР, содержащими сигналы молекулы ИПКК и протонов метиленовых звеньев модификаторов наночастиц диоксида кремния (Рисунок 2). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР содержит сигналы, соответствующие структуре ИПКК, и показывает сигнал алифатических протонов модификаторов матрицы.

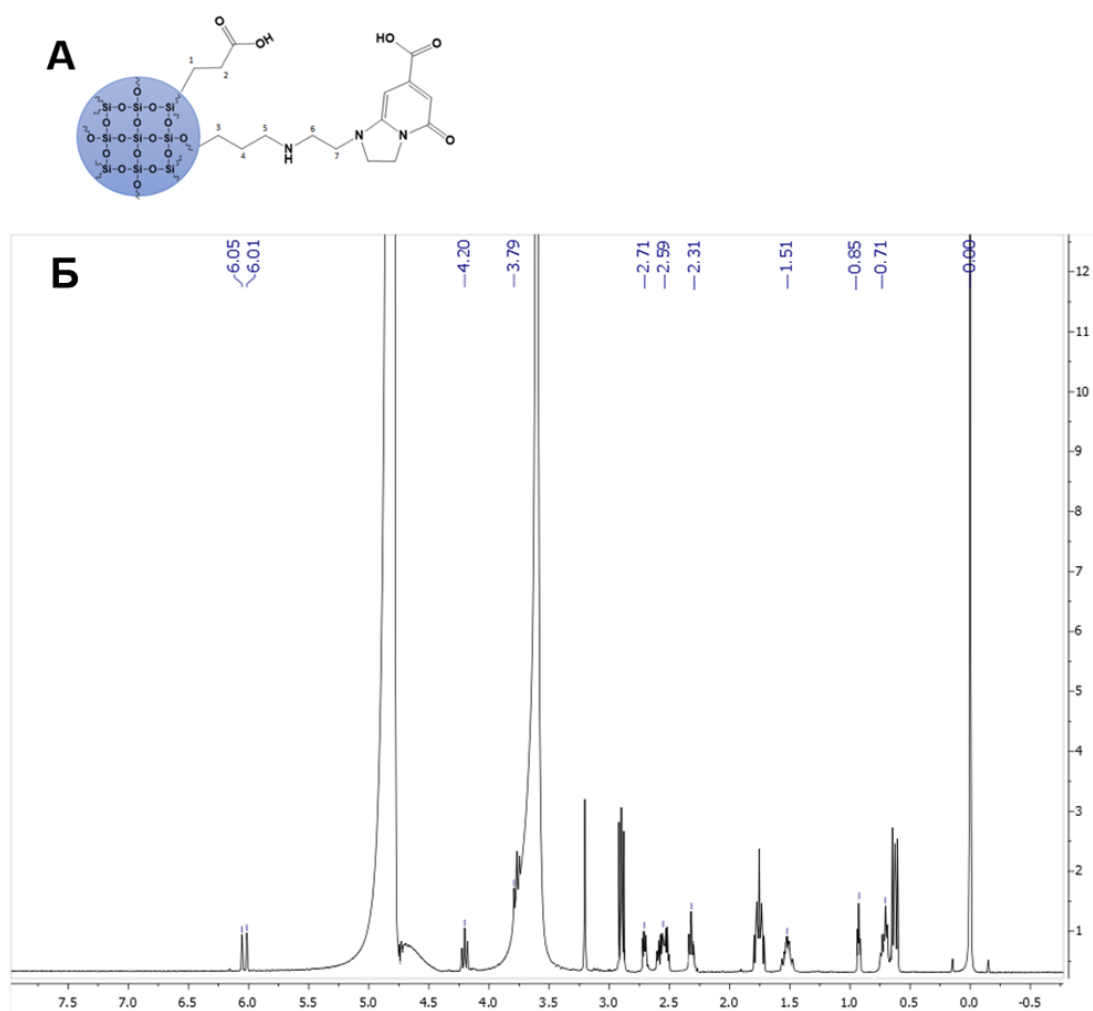


Рисунок 2 – Изображение схемы полученной композитной структуры (А), спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР композитных наночастиц после диализа (Б)



Рентгенограмма композитных наночастиц показала широкую полосу с центром в  $2\theta = 22^\circ$ , что свидетельствует об образовании наночастиц диоксида кремния, модифицированных ИПКК (Рисунок 3). Рисунок также подтвердил наличие аморфной природы наночастиц диоксида кремния при отсутствии кристаллической фазы.

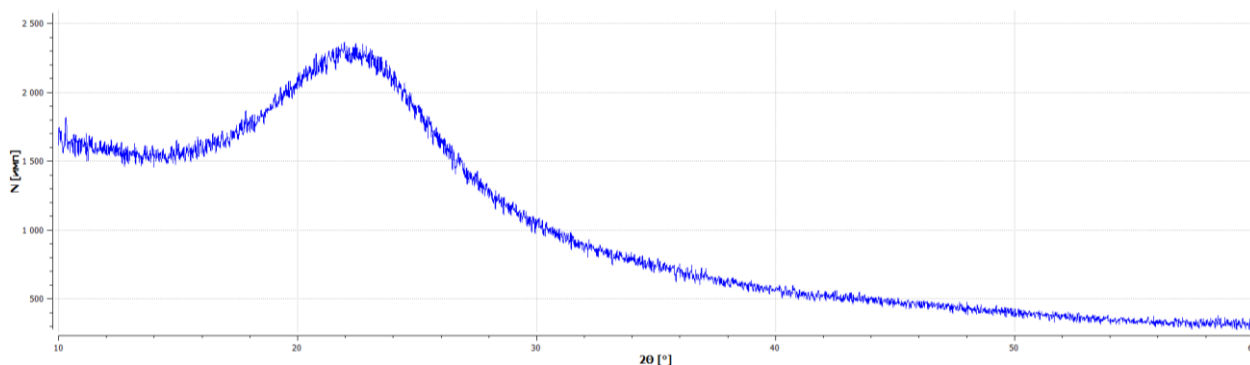


Рисунок 3 – Рентгенограмма люминесцентных композитных наночастиц

ПЭМ-изображения полученных частиц показаны на рисунке 4. Они демонстрируют лиофилизированные наночастицы диоксида кремния с амино- и карбоксимодификаторами (А, Г) и люминесцентные композитные наночастицы до (Б,Д) и после диализа (В,Е). Наночастицы обладали хорошей диспергируемостью и сферической формой. Наночастицы диоксида кремния, модифицированные карбоксильными и аминогруппами, имели средний размер  $29 \pm 5$  нм. После гидротермальной обработки средний размер всех композитов уменьшился по сравнению с исходными наночастицами диоксида кремния на  $\sim 3$  нм и составил  $26 \pm 4$  нм. Этот факт можно объяснить стеклованием наночастиц диоксида кремния при высоких температурах и давлении в процессе гидротермального синтеза. Морфологические характеристики композитных наночастиц после диализа не изменились; их средний размер составил  $26 \pm 5$  нм.

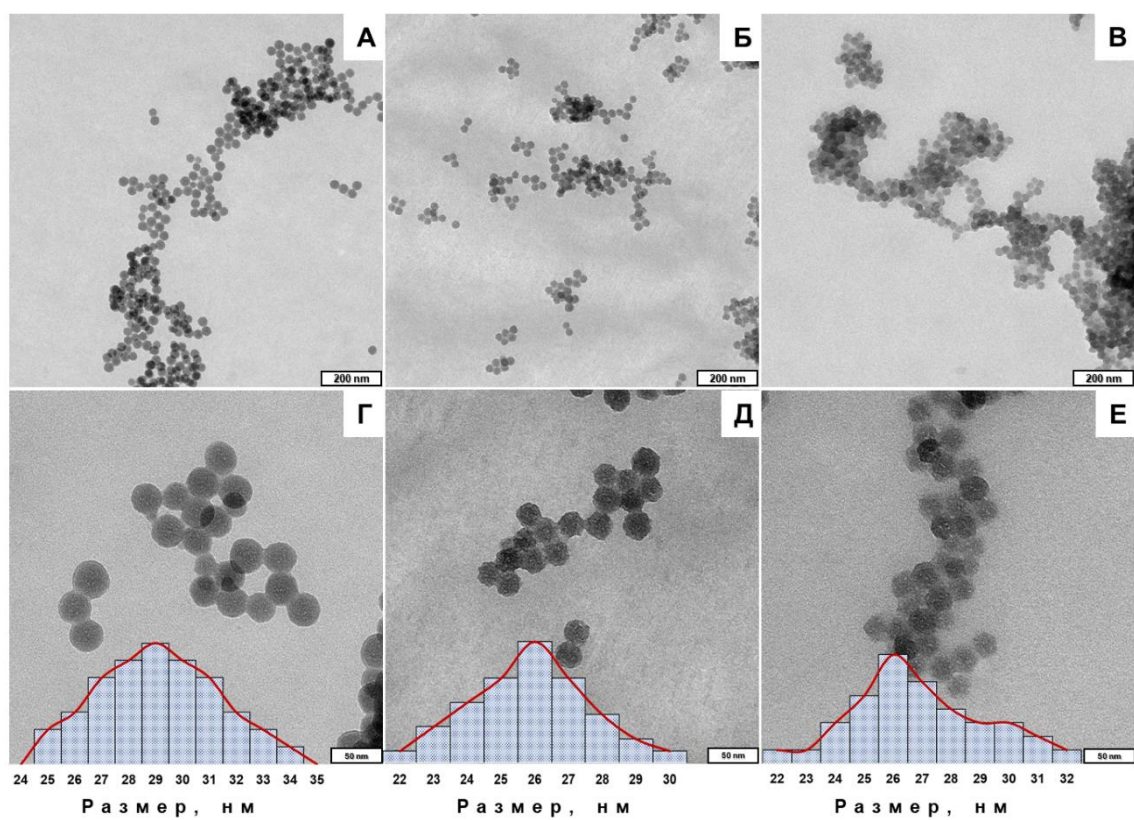


Рисунок 4 – ПЭМ-изображения наночастиц диоксида кремния с амино- и карбоксильными модификаторами (А,Г), люминесцентных композитных наночастиц до (Б,Д) и после диализа (В,Е)

## Заклучение

1. Исследованы подходы к синтезу нанокомпозитов УНС/SiO<sub>2</sub>, в которых наночастицы диоксида кремния играли роль матрицы для формирования люминесцентных УНС.

2. Получены сферические наночастицы диоксида кремния, модифицированные функциональными группами, обладающие коллоидной стабильностью (значение дзета-потенциала ~ -40 мВ) и узким распределением по размеру (размер ~ 29 нм).

3. Разработана методика направленного одностадийного гидротермального синтеза органического флуорофора 1,2,3,5-тетрагидро-5-оксо-имидазо[1,2-а]пиридин-7-карбоновая кислота, на поверхности матрицы. Формирование молекул флуорофора на поверхности наночастиц диоксида кремния доказали методами ИК, ЯМР и флуоресцентной спектроскопии.

4. Современными физико-химическими методами исследованы важнейшие характеристики полученных люминесцентных композитных наночастиц: квантовый выход люминесцентных композитных наночастиц после очистки составлял (65±4) %. Средний размер люминесцентных композитных наночастиц соответствовал значению (26±5) нм, дзета-потенциал (-31±2) мВ.

### Список использованной литературы

- 1 Sun X., Lei Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2017. – Т. 89. – С. 163-180.
- 2 Xiao L., Sun H. Novel properties and applications of carbon nanodots //Nanoscale Horizons. – 2018. – Т. 3. – №. 6. – С. 565-597.
- 3 Goryacheva I. Y., Sapelkin A. V., Sukhorukov G. B. Carbon nanodots: mechanisms of photoluminescence and principles of application //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2017. – Т. 90. – С. 27-37.
- 4 Kokorina A. A. et al. Luminescent carbon nanoparticles separation and purification //Advances in colloid and interface science. – 2019. – Т. 274. – С. 102043.
- 5 Long C. et al. Applications of carbon dots in environmental pollution control: A review //Chemical Engineering Journal. – 2021. – Т. 406. – С. 126848.
- 6 Song X. et al. Synthesis of multi-color fluorescent carbon quantum dots and solid state CQDs@ SiO<sub>2</sub> nanophosphors for light-emitting devices //Ceramics International. – 2019. – Т. 45. – №. 14. – С. 17387-17394.
- 7 Li L. et al. Classification, synthesis, and application of luminescent silica nanoparticles: a review //Nanoscale research letters. – 2019. – Т. 14. – С. 1-23.
- 8 Fedorenko S. et al. Fluorescent magnetic nanoparticles for modulating the level of intracellular Ca<sup>2+</sup> in motoneurons //Nanoscale. – 2019. – Т. 11. – №. 34. – С. 16103-16113.
- 9 Fedorenko S. et al. Fluorescent magnetic nanoparticles for modulating the level of intracellular Ca<sup>2+</sup> in motoneurons //Nanoscale. – 2019. – Т. 11. – №. 34. – С. 16103-16113.
- 10 Ren G., Su H., Wang S. The combined method to synthesis silica nanoparticle by stöber process //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – Т. 96. – С. 108-120.
- 11 Xu L. D. et al. Ultrasensitive detection of severe fever with thrombocytopenia syndrome virus based on immunofluorescent carbon dots/SiO<sub>2</sub> nanosphere-

- based lateral flow assay //ACS omega. – 2019. – T. 4. – №. 25. – C. 21431-21438.
- 12 Sun M. et al. Efficient full-color emitting carbon-dot-based composite phosphors by chemical dispersion //Nanoscale. – 2020. – T. 12. – №. 29. – C. 15823-15831.
- 13 Guan Y. et al. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-CDs magnetic fluorescent nanoparticles as effective carrier of gambogic acid for inhibiting VX2 tumor cells //Journal of Molecular Liquids. – 2021. – T. 327. – C. 114783.
- 14 Duan P. et al. A molecular fluorophore in citric acid/ethylenediamine carbon dots identified and quantified by multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance //Magnetic resonance in chemistry. – 2020. – T. 58. – №. 11. – C. 1130-1138.