

рН-ЧУТЛИВІ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОЧАСТИНКИ З БЛАКИТНОЮ ТА ЗЕЛЕНОЮ ЕМІСІЄЮ СИНТЕЗОВАНІ ЗЕЛЕНИМ МЕТОДОМ

Н.В. Діюк¹, Т.Є. Кеда¹, С.С. Коряко², В.В. Лісняк¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64;

² Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. В.Черчилля, 78;

E-mail: nvdiyuk@gmail.com

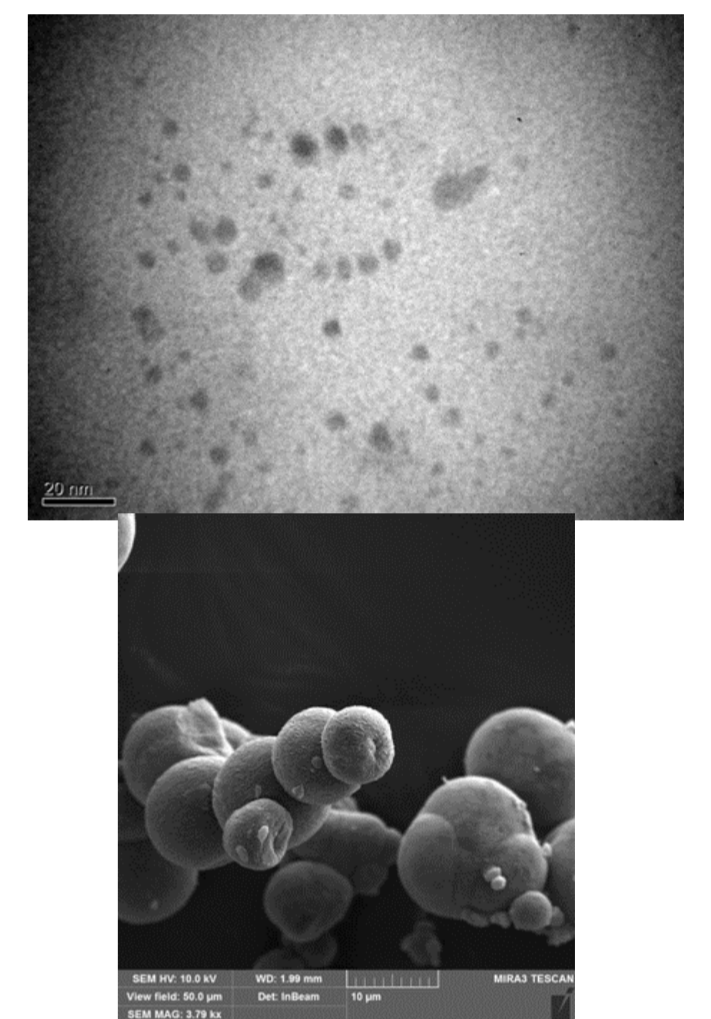
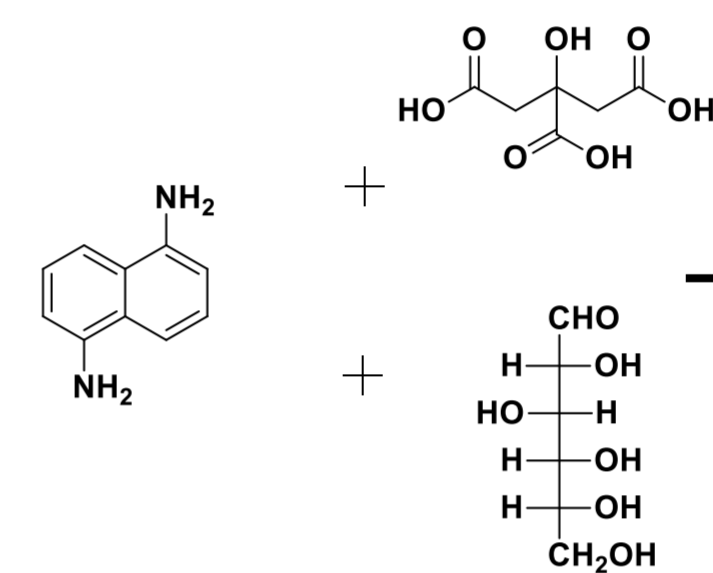
В останні роки значно зростає інтерес до наноматеріалів, особливо на основі вуглецю завдяки їхнім винятковим властивостям і різноманітним застосуванням. Серед них вуглецеві наночастинки (ВНЧ) стали багатообіцяючим класом наноматеріалів завдяки своїм оптичним, електронним і хімічним властивостям, яскравій люмінесценції, високій фотостабільності та чудовій біосумісності. Завдяки рН-чутливості таких об'єктів ВНЧ можуть бути використані для детектування запальних захворювань, розвитку деяких ракових клітин, в цільовій доставці ліків тощо. Розуміючи та оптимізуючи процеси синтезу, можливо покращити властивості ВНЧ, розширюючи їхній потенціал застосування. Найбільш перспективними шляхами синтезу ВНЧ є сольвотермічний та гідротермальний методи, які дають можливість отримати продукт з простої та дешевої сировини. Важливою перевагою таких методів є контроль розміру та можливість функціоналізації поверхні ВНЧ.

Синтез Вуглецевих Наночастинок

Зразки ВНЧ синтезованих піролітичним методом були одержані з суміші лимонної кислоти і сечовини в молярному співвідношенні 2:1. Температурну обробку проводили при 125-160°C протягом 2 годин. Продукт синтезу охолодили, розчинили в ізопропанолі та осадили розчином хлоридної кислоти. Одержаний осад промили водою та висушили при температурі 110°C.

Гідротермальний метод був використаний як альтернативний зелений підхід для синтезу ВНЧ. Як сировину для синтезу обрали суміш глюкози, лимонної кислоти як джерела вуглецю та карбоксильних груп та 1,5-діамінонафталін (ДАН), який відіграє роль ароматичного зародку і джерела азоту. Використали різні співвідношення вихідних компонентів, розчинники та температурні режими.

Синтезовані зразки були охарактеризовані методами СЕМ, ТЕМ, ЯМР, ІЧ спектроскопії, а також вивчені оптичні властивості таких зразків.



Фізико-хімічні та оптичні властивості ВНЧ

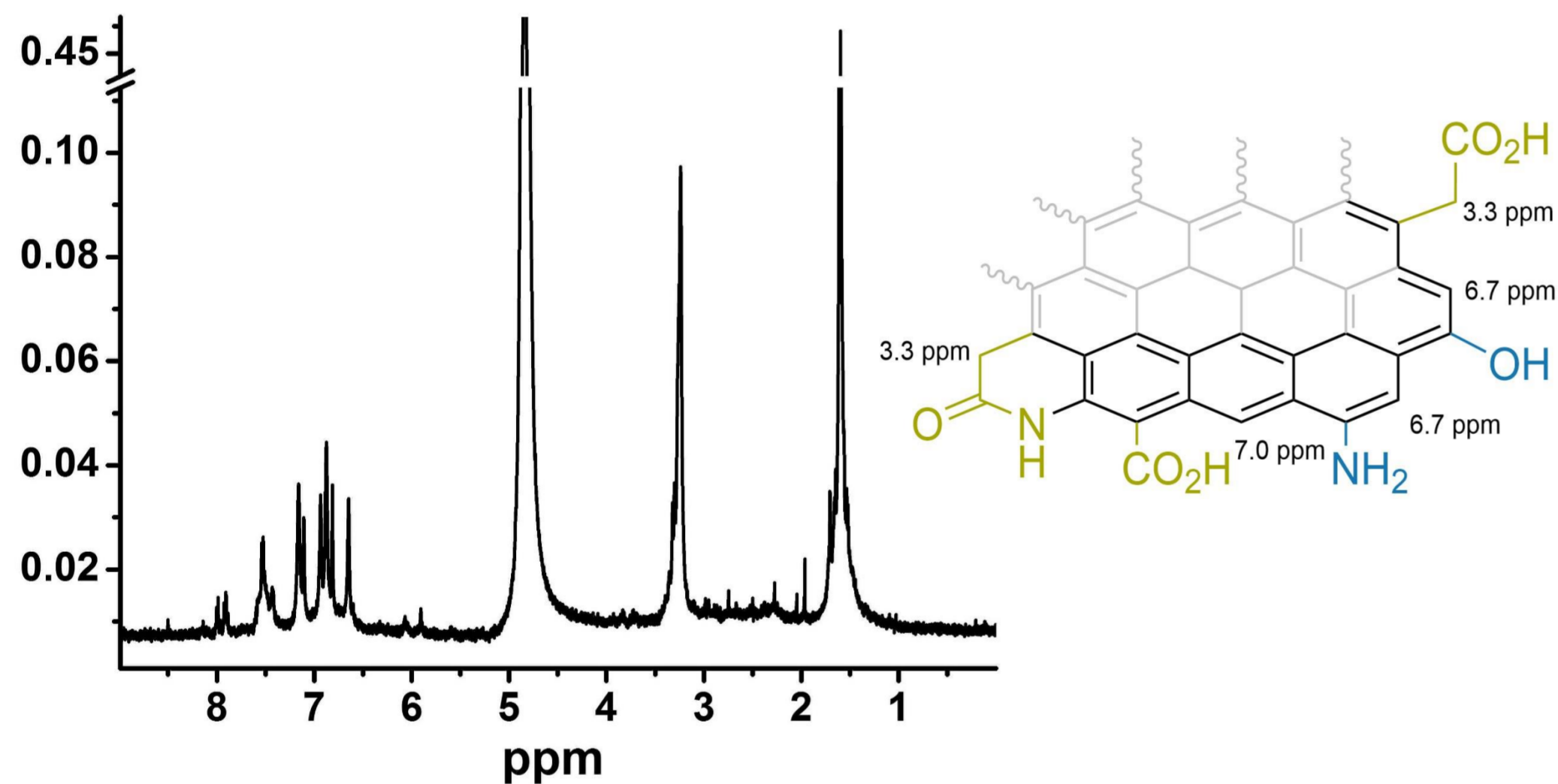


Рис. 1. ¹H ЯМР спектр та можлива структура ВНЧ

З водного розчину глюкози за присутності ДАН при 170°C отримали зразки з блакитною люмінесценцією з довжиною хвилі емісії 415 нм (HCG-004). Уведення ароматичного реагента сприяло підвищенню як екстинкції розчинів, так і, вірогідно, квантового виходу, однак не привело до збільшення довжини хвилі емісії (HCG-001). Крім того у процесі синтезу було виявлено вплив концентрації реагентів на якість вихідного продукту: використання розбавлених розчинів унеможливило «переростання» частинок та їх подальшу седиментацію. Також задля підвищення розчинності ДАН подальші синтези проводили у водно-спиртовому середовищі. За оптимальних умов отримали продукт, що має неінтенсивний максимум в жовто-зеленому діапазоні довжин хвиль (HCG-002). Важливим параметром синтезу є температура обробки вихідної суміші. За вищої температурі синтезу спостерігається поява максимуму емісії з більшою довжиною хвилі. Тенденції для отримання продукту синтезу з емісією у довгохвильовому діапазоні з дисахариду схожі: потрібно проводити синтез за вищої температури та в спиртових розчинах. За оптимальних умов був отриманий зразок з максимумом емісії за 540 нм, що відповідає зеленому кольору світіння.

За результатами СЕМ та ТЕМ досліджень встановлено, що після розчинення та соніфікації продукту синтезу великі сферичні мікрметрові частинки диспергуються з утворенням малих частинок розміром 2-10 нм.

За допомогою ¹H ЯМР спектра (Рис. 1) була запропонована можлива структура ВНЧ. Уширені синглети при 1.5 та 3.3 ppm відповідають протонам у складі СН, СН-С(О) груп. В ароматичному діапазоні (6.5-8.0 ppm) присутній ряд сигналів різної інтенсивності, що відповідають протонам, що входять до складу ароматичної матриці. Протони в більш сильному полі (6.7-7.0 ppm) можуть входити до складу бензольних кілець з гідроксильними та амінозамісниками. Мультиплетні сигнали при 8.0 ppm вказують на наявність в ароматичній системі акцепторних груп, зокрема карбоксильних, амідних та імідних.

Таким чином структура ВНЧ складається з ароматичної матриці та великої кількості азот- та кисеньвмісних поверхневих груп.

Зразок	Реагенти	Середовище	Температура, °C	$\lambda_{abs}(max)$, нм	$\lambda_{em}(max)1$, нм	$\lambda_{em}(max)2$, нм
HCG-004	ЛК; Гл	H ₂ O	200	220	430	--
HCG-001	ДАН; Гл	H ₂ O	170	283	415	--
HCG-002	ДАН; Гл	70% EtOH	200	283	406	525
HCG-005	ДАН; Гл; ЛК	70% EtOH	200	281	425	476
HCG-007	ДАН; Гл; ЛК	70% EtOH	170	283	429	475
HCS-001	ДАН; С; ЛК	70% EtOH	170	284	430	477
HCS-002	ДАН; С; ЛК	70% EtOH	200	284	428	477
HCS-003	ДАН; С; ЛК	70% EtOH	200	284	440	540

Таблиця 1. Результати оптимізації умов синтезу ВНЧ з моносахариду та дисахариду

Висновки. Таким чином, використовуючи прості зелені підходи та доступні реагенти, були синтезовані водорозчинні оптично активні ВНЧ з великою кількістю поверхневих азот- та кисеньвмісних поверхневих груп. Враховуючи яскраве синє та зелене випромінювання таких об'єктів, отримані ВНЧ мають перспективу використання як у сенсорних матеріалах, так і для біовізуалізації.