

Влияние pH среды на свойства углеродных точек с различной функционализацией поверхности: размеры и квантовый выход фотолюминесценции

© М.Ю. Хмелева¹, К.А. Лаптинский², Т.А. Доленко¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

e-mail: khmeliova.maria@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2022 г.

В окончательной редакции 20.01.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Исследованы углеродные точки, полученные гидротермальным методом с последующей функционализацией поверхности карбоксильными и гидроксильными группами. В результате изучения оптических свойств и суспензируемости углеродных точек, имеющих на поверхности преимущественно один тип функциональных групп, было обнаружено существенное влияние на них кислотности окружения. Установлено, что наибольшие изменения квантового выхода фотолюминесценции проявляются в диапазонах изменения от pH 2 до pH 5 для углеродных точек с карбоксильными поверхностными группами и от pH 8 до pH 12 для углеродных точек с гидроксильными группами. Обнаружено, что изменение фотолюминесцентных свойств исследуемых наночастиц в указанных выше диапазонах pH может быть обусловлено не только изменением заряда поверхности при де-/протонировании функциональных групп, но и агрегацией наночастиц, обусловленной этим же де-/протонированием.

Ключевые слова: углеродные точки, фотолюминесцентная спектроскопия, наносенсорика, водородный показатель, функционализация поверхности наночастиц, агрегация.

DOI: 10.21883/OS.2023.06.55913.104-23

Введение

В настоящее время активно развиваются исследования углеродных наночастиц в связи с их широкими перспективами применения в биомедицине, оптоэлектронике и т.д. Одним из представителей таких наноматериалов являются углеродные точки (УТ), обладающие интенсивной и стабильной фотолюминесценцией (ФЛ), нетоксичностью, биосовместимостью, химической стабильностью [1–3]. Следует отметить также дешевизну и экологичность их синтеза [1–3]. Благодаря сочетанию указанных свойств УТ могут применяться в таких биомедицинских задачах, как биовизуализация раковых опухолей, наносенсорика, адресная доставка лекарств и др. [4–7]. Очевидно, что при использовании УТ в качестве тераностических наноагентов необходимо исследовать, как они взаимодействуют с молекулами окружения и как эти взаимодействия и свойства среды влияют на свойства самих наночастиц. В то же время следует учитывать зависимость взаимодействий на границе „поверхность УТ–окружающая среда“ от состава поверхностных групп, т.е. от функционализации поверхности УТ.

Ранее в литературе рассматривались в основном УТ, содержащие на поверхности множество различ-

ных функциональных групп. Исследования последних лет показали, что фотолюминесцентные и коллоидные свойства УТ с полифункциональной поверхностью существенно зависят от состава и типа поверхностных функциональных групп [8–12]. Так, в работах [8,9] было обнаружено, что поверхностные группы -ОН, -СООН и -NH₂ определяют положение спектров ФЛ УТ: наличие преимущественно карбоксильных и аминогрупп обуславливает зеленое или красное излучение, а преобладающее наличие гидроксильных групп — синее излучение. Авторы [10] с помощью изменения температуры термолитиза и соотношения прекурсоров (лимонной кислоты и мочевины) увеличивали степень покрытия поверхности УТ карбоксильными группами, за счет чего максимум спектра ФЛ постепенно смещался из синей в красную область спектра. В публикации [11] представлены результаты экспериментального и теоретического изучения УТ, синтезированных микроволновым методом и имеющих различный состав и функционализацию поверхности. Спектры ФЛ полученных УТ представляли собой полосы с несколькими максимумами: во всех спектрах доминировала ФЛ с максимумом излучения на 445 nm, предположительно обусловленная наличием поверхностных аминогрупп, а также наблюдались пики ФЛ с максимумами 305, 355, 410, 500 nm. Расчеты энергии

тических уровней углеродного остова и поверхностных состояний с помощью теории функционала плотности показали, что расстояние НОМО–LUMO в модели остова исследуемых УТ меньше расстояния НОМО–LUMO для поверхностных состояний. Этот результат позволил авторам выдвинуть предположение, согласно которому именно механизм ФЛ, обусловленный поверхностными состояниями, имеет определяющее значение в формировании фотолуминесцентных свойств УТ. Авторами [12] исследовались фотолуминесцентные свойства УТ, синтезированных ультразвуковым и гидротермальным методами из сульфата натрия и *o*-фенилендиамин с последующей обработкой серной кислотой для получения протонированных аминогрупп на поверхности УТ. Было установлено, что положение максимума спектра ФЛ УТ зависит от значения pH суспензий: в диапазоне от pH 5 до pH 14 максимум ФЛ наблюдался в области 550 nm, тогда как в кислой среде (от pH 1 до pH 3) пик ФЛ смещался в область больших длин волн до ~ 620 nm. В результате исследований с помощью спектроскопии ИК поглощения, ядерно-магнитного резонанса и измерения дзета-потенциала авторами [12] было показано, что при уменьшении pH суспензии поверхностные функциональные аминогруппы УТ-NH₂ активно протонируются и преобразуются в NH₃⁺. Анализ структуры внутренних энергетических уровней УТ с помощью УФ фотоэлектронной спектроскопии показал, что протонирование аминогрупп уменьшает ширину запрещенной зоны между НОМО и LUMO углеродного остова и поверхностного состояния. Таким образом, авторами данной работы было показано, что положение максимума спектра ФЛ УТ с поверхностными аминогруппами зависит от протонированного/депротонированного состояния аминогрупп на поверхности УТ.

Многочисленные исследования показали, что ФЛ наночастиц существенно зависит от их агрегации в суспензиях [13–16]. Так, авторы [15] показали, что при агрегации по мере увеличения концентрации в суспензии УТ, синтезированных из лимонной кислоты и тиомочевин с помощью пиролиза, максимум интенсивности их ФЛ смещается в область больших длин волн, а квантовый выход ФЛ уменьшается. При этом агрегация УТ приводит к постепенному уменьшению ширины запрещенной зоны с 2.18 до 1.56 eV. Для УТ, синтезированных тем же методом с добавлением хлорида циркония (Zr-УТ) в подобном эксперименте, зависимости ФЛ Zr-УТ от концентрации наночастиц (т.е. от агрегации) не наблюдается. Измерения дзета-потенциала Zr-УТ показали, что эти УТ находятся в высокодисперсном состоянии независимо от концентрации наночастиц: комплексы циркония на поверхности Zr-УТ предотвращают агрегацию наночастиц при увеличении концентрации наночастиц, в результате ширина запрещенной зоны Zr-УТ не изменяется (равняется ~ 2.21 eV) и ФЛ не изменяется.

Комплексное исследование ФЛ УТ было проведено в работе [16]. Изучались УТ, синтезированные гидротермальным методом и легированные азотом. Образцы

имели разный состав функциональных поверхностных групп: УТ, полученные из *n*-фенилендиамина и мочевины (N-УТ), содержали в основном амидные и карбоксильные группы на поверхности; УТ, полученные из лимонной кислоты и гидроксида аммония (N-УТВ) в качестве прекурсоров — карбоксильные и гидроксильные группы. Результаты исследования зависимости ФЛ УТ от pH среды показали, что протонирование поверхностных групп УТ в кислой среде (~ pH 2 и ~ pH 4) вызывает смещение максимума ФЛ УТ в длинноволновую область. В результате измерений дзета-потенциала и гидродинамического диаметра УТ при разных pH было обнаружено увеличение размера обоих типов УТ при значениях водородного показателя от pH 3 до pH 8 для N-УТ и при pH < pH 6 для N-УТВ, которое коррелировало с уменьшением модуля дзета-потенциала этих УТ. Таким образом, авторы [16] продемонстрировали зависимость ФЛ полифункциональных УТ от протонирования их поверхностных групп и агрегации в кислотных суспензиях.

К сожалению, авторам настоящей работы удалось найти лишь единичные работы, в которых изучались УТ с монофункциональной поверхностью (имеющей преимущественно один тип функциональных групп). Очевидно, что на базе результатов исследования наночастиц с полифункциональной поверхностью невозможно делать однозначные выводы о взаимодействиях конкретных поверхностных групп с окружающими молекулами. Исследование УТ с поверхностными функциональными группами одного типа позволяет не только научиться управлять оптическими свойствами УТ, но и обеспечивает последующую качественную модификацию их поверхности различными полимерами или лекарственными средствами. Это позволит более эффективно использовать УТ в биомедицинских приложениях. Так, авторы работы [17] исследовали ФЛ трех типов УТ с монофункциональными поверхностями — с карбоксильными (УТ-СООН), гидроксильными (УТ-ОН) и амидными (УТ-NH₂) функциональными группами. Было обнаружено, что при возбуждении излучением с длиной волны 388 nm наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается у водной суспензии УТ-NH₂, а наименьшая — у суспензий УТ-СООН. В этой же работе исследовалась ФЛ УТ при разных значениях pH водной суспензии: pH 1, pH 7 и pH 14. Полученные спектры ФЛ свидетельствовали о том, что при увеличении значения pH суспензии наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ УТ-СООН и увеличение интенсивности ФЛ УТ-ОН. Интенсивность ФЛ УТ-NH₂ уменьшалась при изменении pH от исходного нейтрального как в кислую, так и в щелочную область, что объясняется проявлением амфотерности NH₂-группы. Авторы пришли к выводу, что депротонирование соответствующих поверхностных групп приводит к тушению ФЛ наночастиц по сравнению с протонированным состоянием поверхностных групп.

Настоящая работа является продолжением исследований, результаты которых приведены в публикации [8]. Ранее авторы изучали влияние pH водной суспензии на

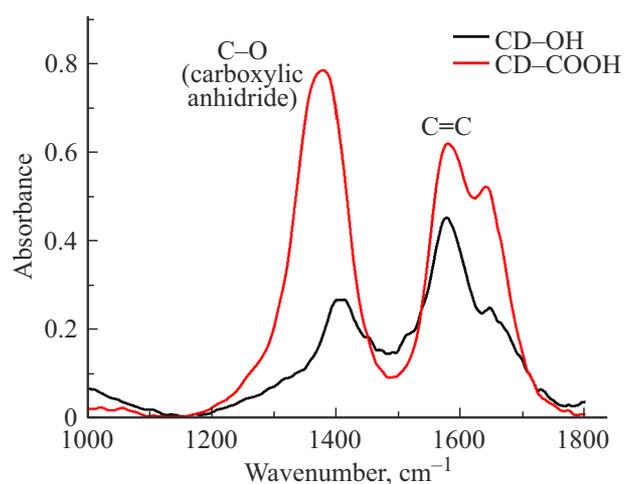


Рис. 1. Спектры ИК поглощения порошков синтезированных монофункциональных УТ.

интенсивность ФЛ УТ с различной функционализацией поверхности. В настоящей работе представлены результаты исследования зависимости квантового выхода ФЛ монофункциональных наночастиц УТ-СООН и УТ-ОН и их размеров от pH. Установлено, что квантовый выход ФЛ УТ существенно зависит от кислотности окружения, причем для УТ с различными монофункционализациями поверхности эти зависимости отличаются. Обнаружено, что в этих же диапазонах pH происходит кратное увеличение размеров УТ при уменьшении pH суспензии. Наблюдаемые изменения фотолюминесцентных свойств УТ при изменении pH водной суспензии объяснены процессами де-/протонирования поверхностных функциональных групп и агрегацией наночастиц.

Материалы и методы

Синтез УТ и приготовление образцов

В качестве объектов исследования использовались УТ, синтезированные гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина. Подробно синтез УТ описан в работе [8]. С помощью спектроскопии ИК поглощения исследовался состав поверхностных функциональных групп синтезированных УТ до и после функционализации их поверхности (рис. 1). Полученные спектральные данные показали, что после функционализации на поверхностях УТ-СООН и УТ-ОН существенным образом доминируют группы -СООН и -ОН соответственно (рис. 1).

Для изучения зависимости оптических свойств и суспензируемости УТ от pH был выбран широкий диапазон изменения от pH 2 до pH 12, что в первую очередь обусловлено вариацией значений водородного показателя в человеческом организме от pH 2 [18] до ~pH 8.6 [19]. Следует отметить, что такой большой диапазон изменения pH в том числе позволит лучше

исследовать депротонирование amino- и гидроксильной групп, так как их значения pK_a лежат в диапазонах 9–10 и 9–12, соответственно [20]. Все измерения проводились при фиксированной температуре, равной 22°C.

Фотолюминесцентная спектроскопия

Для изучения ФЛ водных суспензий УТ использовался спектрофлуориметр Shimadzu RF-6000. Регистрация спектров ФЛ водных суспензий УТ проводилась в диапазоне длин волн возбуждения от 250 до 500 nm с шагом 5 nm и в диапазоне длин волн испускания ФЛ от 250 до 700 nm с шагом 1 nm при спектральной ширине щели 3 nm и низкой чувствительности прибора. Обработка полученных спектров ФЛ проводилась с помощью программного обеспечения Spectragraph [21] и заключалась в вычитании линий возбуждения ФЛ и сглаживании по 10 точкам фильтром Савицкого-Голея.

pH-метрия

Для измерения водородного показателя водных суспензий УТ использовался ионометрический преобразователь Аквилон И-500, оснащенный pH-электродом pH InLab Nano (Mettler Toledo). Значения pH суспензий варьировали в диапазоне от pH 2 до pH 12 с помощью добавления водных растворов HCl (Sigma Aldrich, концентрация 1 M, pH 0) и NaOH (Диа-М, концентрация 1.8 M, pH 14).

Измерение размеров и дзета-потенциалов наночастиц

Значения дзета-потенциалов и размеров наночастиц в водных суспензиях измерялись с помощью метода динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer NanoZS.

Результаты и обсуждение

Для исследования зависимости ФЛ-свойств и суспензируемости функционализированных УТ от pH среды были приготовлены водные суспензии УТ-СООН и УТ-ОН с концентрацией 0.1 mg/ml. Значение pH суспензий изменялось в диапазоне от pH 2 до pH 12.

Влияние pH суспензии на ФЛ-свойства УТ-СООН и УТ-ОН

На рис. 2 представлены матрицы возбуждения и испускания ФЛ УТ и диаграмма интенсивностей в максимумах спектров ФЛ УТ-СООН и УТ-ОН при pH 7. Из полученных данных видно, что спектры испускания/возбуждения ФЛ УТ представляют собой широкие бесструктурные полосы, максимумы которых расположены на длинах волн испускания/возбуждения 405/320 nm для УТ-ОН и 432/350 nm для УТ-СООН. Как

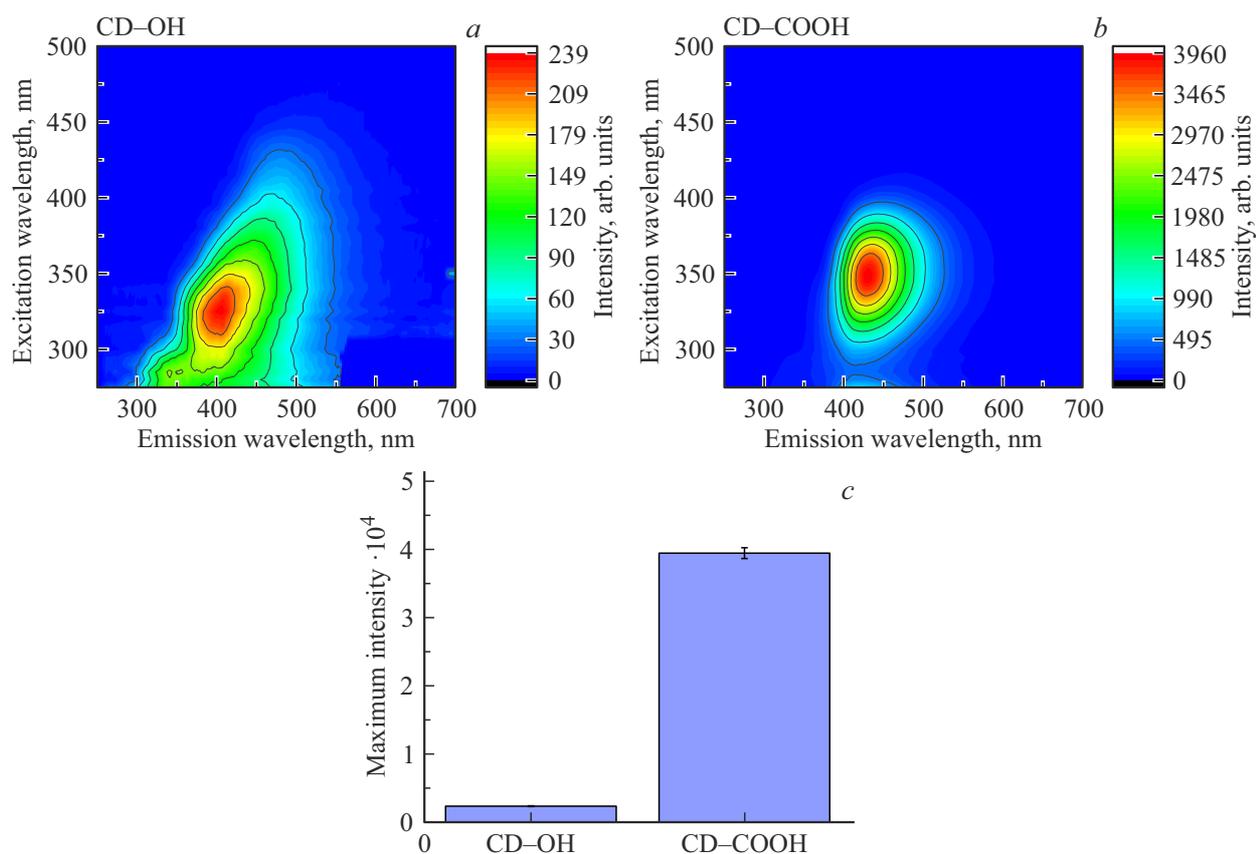


Рис. 2. Матрицы возбуждения/испускания ФЛ водных суспензий УТ-ОН (а) и УТ-СООН (б) при рН 7. Диаграмма интенсивностей в максимумах спектров ФЛ исследуемых УТ при рН 7 (с).

следует из рис. 2, с, УТ-СООН фотолюминесцируют в 16 раз интенсивнее, чем УТ-ОН, что позволяет сделать вывод о том, что спектральные характеристики ФЛ УТ зависят от функционализации поверхности.

Подробно зависимости спектральных характеристик ФЛ водных суспензий УТ-СООН и УТ-ОН от рН среды в диапазоне изменения от рН 2 до рН 12 были исследованы авторами ранее в работе [8]. Было обнаружено существенное влияние кислотности окружения наночастиц на их оптические свойства. Установлено, что наибольшие изменения в спектральных характеристиках ФЛ всех типов УТ проявляются в одних и тех же диапазонах изменения рН: рН 2–рН 5 и рН 8–рН 12. Полученные особенности были объяснены процессами протонирования/депротонирования поверхностных групп УТ -СООН и -ОН. В настоящей работе исследовалась зависимость квантового выхода ФЛ УТ в водных суспензиях от рН.

Квантовый выход ФЛ (КВ ФЛ) определяется как отношение числа испущенных фотонов к количеству поглощенных фотонов. Определение КВ ФЛ УТ в водных суспензиях проводилось методом эталонного красителя [22,23] по формуле

$$Q = Q_r \frac{OD_r}{OD} \frac{I}{I_r} \left(\frac{n}{n_r} \right)^2,$$

где Q — КВ ФЛ образца, OD — оптическая плотность на определенной длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб.}}$, I — интегральная интенсивность ФЛ, n — показатель преломления среды. Индекс r означает использование известных параметров эталонного красителя. В качестве эталонного красителя использовался сульфат хинина в водном растворе серной кислоты с концентрацией 0.05 mol/l. Выбор в качестве эталонного красителя сульфата хинина обусловлен тем, что, во-первых, его полоса испускания ФЛ близка по форме, ширине и положению максимума к тем же спектральным характеристикам изучаемых УТ. Во-вторых, КВ сульфата хинина в водном растворе серной кислоты неоднократно был измерен многими исследователями, известен с хорошей точностью и рекомендован в качестве эталонного. Использовались известные значения КВ ФЛ сульфата хинина: на длине волны возбуждения 310 nm $Q_r = 0.546$ [24], при возбуждении 350 nm $Q_r = 0.58$ [22]. Так как в литературе КВ ФЛ сульфата хинина известен для длин волн 310 и 350 nm, то именно эти длины волн возбуждения были выбраны для получения КВ ФЛ УТ методом эталонного красителя.

Для исходных водных суспензий УТ (\sim рН 11) значения КВ ФЛ составляли 16.9% для УТ-СООН при возбуждении на 350 nm, 63.8% для УТ-ОН при воз-

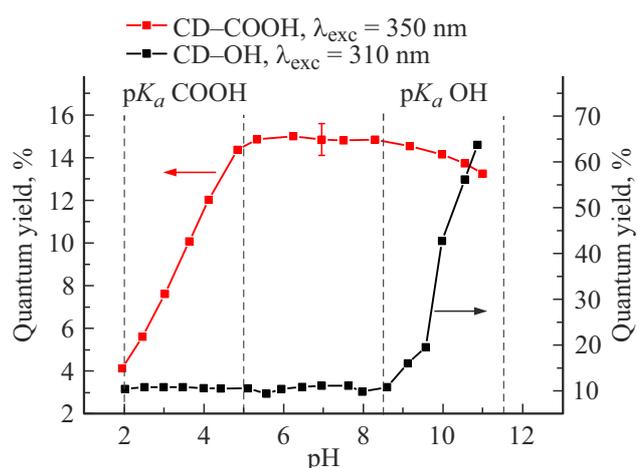


Рис. 3. Зависимости КВ ФЛ УТ от pH суспензии. Вертикальными линиями обозначены диапазоны pK_a карбоксильных и гидроксильных групп [24].

буждения на 310 nm. Полученные зависимости КВ ФЛ водных суспензий УТ-СООН и УТ-ОН от водородного показателя воды представлены на рис. 3. Стоит отметить, что при вычислении значений КВ ФЛ суспензий УТ из спектров оптической плотности не вычитался вклад рассеяния света в суспензиях наночастиц, так как на использованных длинах волн возбуждения 310 nm для УТ-ОН и 350 nm для УТ-СООН рассеяние не вносит свой вклад в значения оптической плотности УТ.

Как и следовало ожидать [8], pH водной суспензии существенно влияет на КВ ФЛ УТ с различными типами поверхности. Значение КВ ФЛ УТ-СООН резко возрастает в диапазоне от pH 2 до pH 5 (примерно в 4 раза), практически не изменяется при дальнейшем увеличении суспензии до pH 8, а от pH 8 до pH 12 незначительно уменьшается. Значение КВ ФЛ УТ-ОН не изменяется при pH < pH 8, а затем резко возрастает в диапазоне от pH 8 до pH 11 (примерно в 6.5 раз).

Таким образом, наиболее существенные изменения в ФЛ-характеристиках УТ-ОН наблюдаются в области pH > pH 8, УТ-СООН — в области pH < pH 5. Эти значения pH попадают в диапазоны значений pK_a карбоксильных и гидроксильных функциональных групп (рис. 3), что позволяет говорить о происходящих в суспензиях процессах депротонирования карбоксильных групп -СООН при pH от pH 2 до pH 5 и гидроксильных групп при pH > pH 8 [8,25]. Из полученных данных следует, что при депротонировании поверхностных групп -СООН и -ОН наблюдается резкое увеличение КВ ФЛ водных суспензий УТ по сравнению со случаем, когда эти поверхностные группы УТ протонированы. Стоит отметить, что увеличением КВ УТ с депротонированным состоянием поверхности (по сравнению с протонированным) можно объяснить существенную разницу интенсивностей ФЛ УТ при нейтральном pH суспензии на рис. 2, с. При нейтральном pH (pH 7)

суспензии гидроксильные группы УТ-ОН находятся в протонированном состоянии, а гидроксильные группы УТ-СООН — в депротонированном. Именно поэтому при данном pH суспензии УТ-СООН фотолюминесцируют существенно интенсивнее, чем УТ-ОН. Следует отметить, что в исследуемых зависимостях КВ ФЛ от pH можно выделить диапазоны значений pH, в которых возможно однозначное решение обратной спектроскопической задачи — определения параметра (pH) по оптическим спектрам. Так, на основе УТ-СООН возможна реализация наносенсора pH, работающего в кислотном диапазоне pH — от pH 2 до pH 5 (например, для визуализации заболеваний (в частности, онкологических) желудочно-кишечного тракта). Несмотря на то, что КВ ФЛ УТ-ОН достигает без малого 70% при щелочных значениях водородного показателя, его применение в качестве сенсора pH ограничено тем, что наиболее информативный участок зависимости интенсивности ФЛ от pH приходится на область pH > pH 8, в то время как большинство биологических жидкостей и тканей имеют значение pH < pH 8. Тем не менее свойства УТ-ОН позволяют их использовать для диагностики панкреатической жидкости, значение pH которой варьирует в норме в диапазоне pH 8.0–pH 8.3.

Зависимость размеров УТ-СООН и УТ-ОН в воде от pH

Для изучения взаимосвязи ФЛ УТ с возможной агрегацией наночастиц были исследованы зависимости размеров УТ с различной функционализацией поверхности от pH суспензии. Были приготовлены водные суспензии УТ-СООН и УТ-ОН с концентрацией наночастиц 0.1 mg/ml при pH 12. Согласно полученным данным, в приготовленных суспензиях размеры исследуемых УТ составляли 105 ± 12 и 176 ± 23 nm для УТ-СООН и УТ-ОН соответственно. Дополнительно были измерены значения дзета-потенциалов УТ в исходных суспензиях, которые составляли -29.1 ± 4.5 и -17.2 ± 1.3 mV для

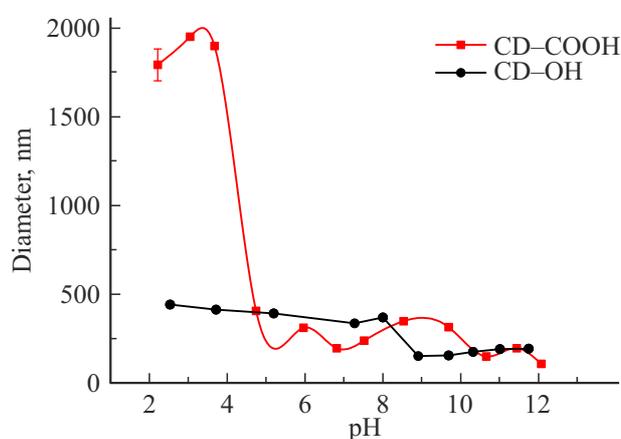


Рис. 4. Зависимость значений размеров УТ с различной функционализацией поверхности от pH суспензии.

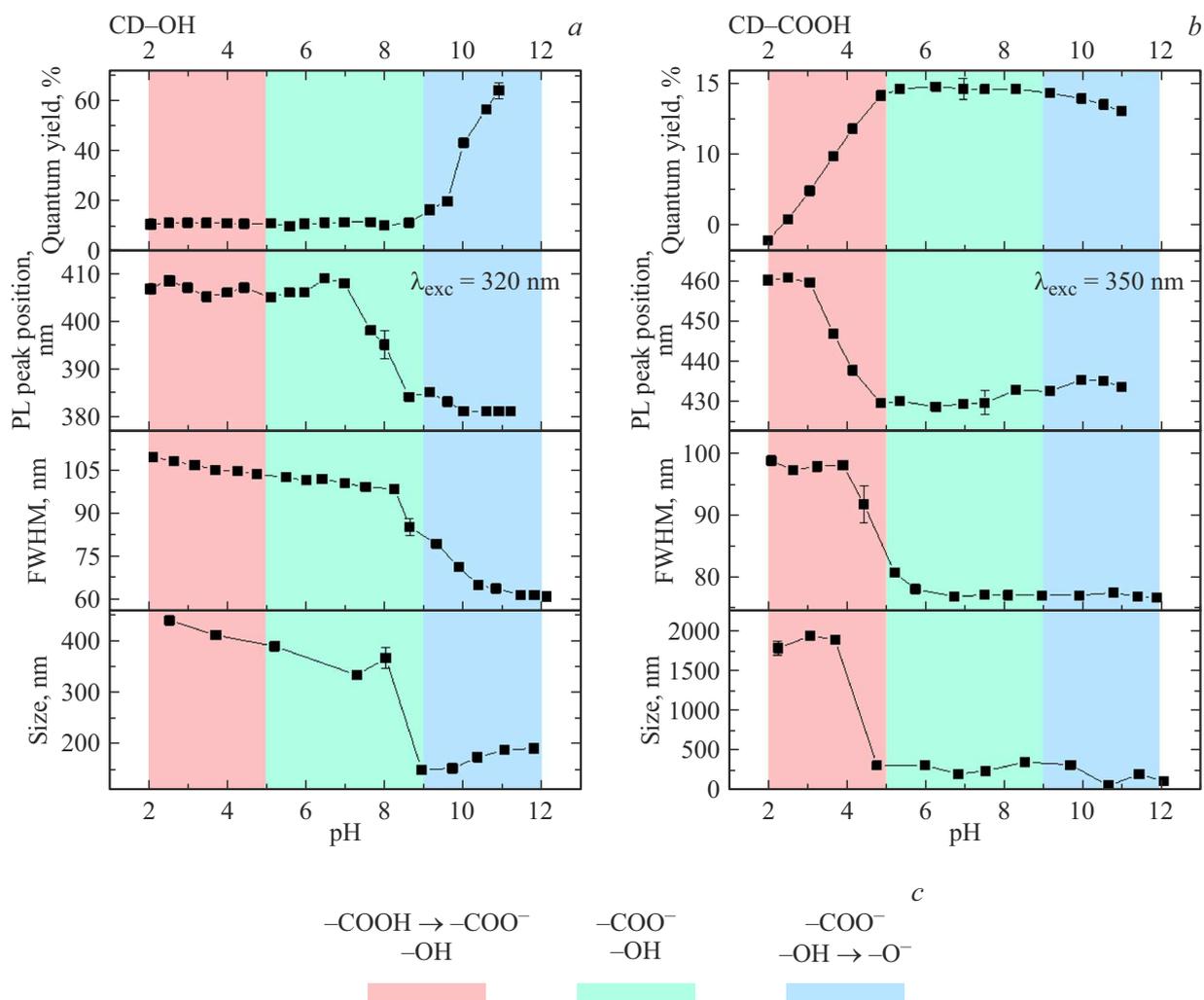


Рис. 5. Зависимости КВ ФЛ, положения максимума ФЛ, ширины на полувысоте и размера УТ-ОН (а) и УТ-СООН (б) от рН суспензии. Ниже — цветовое обозначение наборов функциональных групп, соответствующих определённому диапазону рН (с).

УТ-СООН и УТ-ОН соответственно. Полученные значения дзета-потенциалов свидетельствуют о коллоидной стабильности водных суспензий всех УТ.

Для обнаружения возможной агрегации УТ методом динамического рассеяния света были измерены их размеры при уменьшении рН водных суспензий от рН 12 до рН 2 (рис. 4). Из представленных данных видно, что размеры УТ-СООН и УТ-ОН существенно изменяются при уменьшении рН суспензии от рН 12 до рН 2. Значения размеров УТ-СООН в основном незначительно колеблются около 100–300 nm, но в диапазоне значений рН от рН 2 до рН 4 наблюдается резкое увеличение размеров наночастиц до 1–2 μm . Таким образом, для УТ-СООН имеет место агрегация наночастиц в кислой среде. Для УТ-ОН обнаружено увеличение размеров наночастиц в 2 раза при рН < рН 8 по сравнению с размерами при рН > рН 8. Таким образом, можно сделать вывод, что при изменении рН суспензии для исследуемых частиц имеет место агрегация, которая может влиять на их ФЛ-свойства.

Механизмы влияния депротонирования/протонирования поверхностных функциональных групп на ФЛ УТ

На рис. 5 представлен КВ ФЛ, положения максимума ФЛ (для соответствующей длины волны возбуждения [8]), полные ширины спектра на полувысоте (FWHM) и размеры УТ при изменении рН суспензии в диапазоне от рН 2 до рН 12 для УТ с двумя монофункциональными поверхностями. На основании полученных зависимостей можно предложить следующие механизмы влияния поверхностных функциональных групп на ФЛ УТ при изменении рН суспензии. Как уже было отмечено ранее, КВ ФЛ УТ-СООН увеличивается в диапазоне от рН 2 до рН 5, одновременно с этим происходит депротонирование карбоксильной функциональной группы, которая вследствие этого приобретает отрицательный заряд. При дальнейшем увеличении рН существенных изменений значения КВ не наблюдается. Для УТ-ОН

КВ ФЛ увеличивается лишь в диапазоне значений pH, соответствующем диапазону pK_a гидроксильных групп. В этом диапазоне гидроксильные группы -ОН превращаются в $-O^-$ (рис. 5, *c*), количество заряженных групп на поверхности УТ увеличивается, и, как видно из рис. 5, *b*, увеличивается квантовый выход ФЛ УТ-ОН. В остальных диапазонах pH изменения в указанных параметрах не происходят. Таким образом, исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод, что для УТ с депротонированными формами поверхностных функциональных групп наблюдается увеличение интенсивности и КВ ФЛ УТ по сравнению с УТ, содержащими протонированные формы преобладающих поверхностных функциональных групп.

Подобные зависимости ФЛ от депротонированных/протонированных состояний функциональных кислородсодержащих групп наблюдались для детонационных наноалмазов в работе [14]. Проведенные авторами [14] измерения дзета-потенциалов наночастиц в суспензиях в исследованном интервале pH и квантово-химическое моделирование поверхности наноалмазов с различными группами показали, что все основные изменения ФЛ исследованных наноалмазов при изменении pH обусловлены де-/протонированием кислородсодержащих групп: карбоксильных в области pH 2–pH 5 и гидроксильных, находящихся на углероде в sp^2 -гибридизации, в области pH 9–pH 12.

Однако следует отметить, что для исследуемых УТ при изменении значений pH суспензии проявляется агрегация наночастиц. Для УТ-СООН наблюдается агрегация наночастиц с увеличением размеров в 6–6.5 раз при pH < pH 5. В этом диапазоне pH карбоксильные группы становятся протонированными и электрически нейтральными, вследствие чего поверхностный заряд УТ уменьшается, а агрегация наночастиц становится более вероятна в связи с уменьшением кулоновского отталкивания между ними. Для УТ-ОН также проявляется агрегация наночастиц при значениях pH < pH 8. При уменьшении pH от pH 11 до pH 8 гидроксильные группы УТ-ОН протонируются, благодаря чему наночастицы меньше отталкиваются друг от друга и становится более вероятна агрегация УТ-ОН. Таким образом, изменение КВ ФЛ исследуемых УТ с монофункциональными поверхностями в указанных диапазонах pH может быть обусловлено не только изменением заряда поверхности при протонировании групп УТ, но и агрегацией наночастиц, вызванной этим же протонированием. Этот вывод подтверждается тем, что характерные изменения зависимости размера и положения максимума ФЛ УТ от pH (рис. 5, *a*) происходят в одних и тех же областях: для УТ-СООН положение максимума ФЛ, ширина на полувысоте, размер не изменяются при уменьшении pH суспензии от pH 12 до pH 5. Далее происходит скачкообразное увеличение указанных величин при pH 4, и при дальнейшем уменьшении pH суспензии положение максимума ФЛ, ширина на полувысоте и размер УТ-СООН практически не изменяются. Похожий характер

зависимостей положения максимума ФЛ и размера от pH наблюдается и для УТ-ОН (рис. 5, *b*), однако соответствующее скачкообразное изменение параметров происходит при pH 8.

Заключение

Изучено влияние pH водной суспензии на ФЛ монофункциональных УТ, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина с дальнейшей функционализацией поверхности карбоксильными и гидроксильными группами. Была обнаружена существенная зависимость КВ ФЛ УТ от кислотности окружения наночастиц. Установлено, что в спектральных характеристиках ФЛ исследуемых УТ наибольшие изменения проявляются в диапазонах от pH 2 до pH 5 для УТ-СООН и от pH 8 до pH 12 для УТ-ОН. Полученные результаты объясняются процессами де-/протонирования групп -СООН и -ОН на поверхности УТ при изменении pH.

В продолжение ранее полученных результатов [8] было показано, что для исследуемых УТ при изменении pH суспензии проявляется агрегация наночастиц. Для УТ-СООН наблюдается агрегация наночастиц с увеличением размеров в 6–6.5 раз при pH < pH 5. Для УТ-ОН агрегация наночастиц наблюдается при значениях pH < pH 8. Таким образом, изменение КВ ФЛ исследуемых УТ с монофункциональными поверхностями в указанных выше диапазонах pH может быть обусловлено не только изменением заряда поверхности при де-/протонировании групп УТ, но и агрегацией наночастиц, вызванной этим же де-/протонированием.

Благодарности

М.Ю. Хмелева выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики „БАЗИС“ за финансовую поддержку научного проекта № 22-2-9-23-1.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00138, <https://rscf.ru/project/22-12-00138/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Jorns, D. Pappas. *Nanomaterials*, **11** (6), 1448 (2021). DOI: 10.3390/nano11061448
- [2] B.D. Mansuriya, Z. Altintas. *Nanomaterials*, **11** (10), 2525 (2021). DOI: 10.3390/nano11102525
- [3] X. Yan, X. Cui, L. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (17), 5944 (2010). DOI: 10.1021/ja1009376

- [4] O.E. Sarmanova, K.A. Laptinskiy, M.Yu. Khmeleva, S.A. Burikov, S.A. Dolenko, A.E. Tomskaya, T.A. Dolenko. *Spectrochim. Acta A*, **258**, 119861 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.119861
- [5] A. Nair, J.T. Haponiuk, S. Thomas, S. Gopi. *Biomed. Pharmacoth.*, **132**, 110834 (2020). DOI: 10.1016/j.biopha.2020.110834
- [6] O.E. Sarmanova, S.A. Burikov, S.A. Dolenko, I.V. Isaev, K.A. Laptinskiy, N. Prabhakar, D.Ş. Karaman, J.M. Rosenholm, O.A. Shenderova, T.A. Dolenko. *Nanomedicine: Nanotechnol. Biol. Med.*, **14** (4), 1371 (2018). DOI: 10.1016/j.nano.2018.03.009
- [7] T.A. Dolenko, S.A. Burikov, A.M. Vervald, I.I. Vlasov, S.A. Dolenko, K.A. Laptinskiy, J.M. Rosenholm, O.A. Shenderova. *J. Biomed. Opt.*, **19** (11), 117007 (2014). DOI: 10.1117/1.jbo.19.11.117007
- [8] М.Ю. Хмелева, К.А. Лаптинский, П.С. Касьянова, А.Е. Томская, Т.А. Доленко. *Опт. и спектр.*, **130** (6), 882 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.06.52630.36-22
- [9] S. Zhu, Y. Song, J. Wang, H. Wan, Y. Zhang, Y. Ning, B. Yang. *Nano Today*, **13**, 10 (2017). DOI: 10.1016/j.nantod.2016.12.006
- [10] X. Miao, D. Qu, D. Yang, B. Nie, Y. Zhao, H. Fan, Z. Sun. *Adv. Mater.*, **30** (1), 1704740 (2017). DOI: 10.1002/adma.201704740
- [11] J. Yu, C. Liu, K. Yuan, Z. Lu, Y. Cheng, L. Li, X. Zhang, P. Jin, F. Meng, H. Liu. *Nanomaterials*, **8** (4), 233 (2018). DOI: 10.3390/nano8040233
- [12] Q. Zhang, R. Wang, B. Feng, X. Zhong, K. Ostrikov. *Nature Commun.*, **12** (1) (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-27071-4
- [13] C. Liu, F. Zhang, J. Hu, W. Gao, M. Zhang. *Front. Chem.*, **8** (2021). DOI: 10.3389/fchem.2020.605028
- [14] A.M. Vervald, A.V. Lachko, O.S. Kudryavtsev, O.A. Shenderova, S.V. Kuznetsov, I.I. Vlasov, T.A. Dolenko. *J. Phys. Chem. C*, **125**, (33), 18247 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03331
- [15] Y. Su, Z. Xie, M. Zheng. *J. Coll. Interface Sci.*, **573**, 241 (2020). DOI: 10.1016/j.jcis.2020.04.004
- [16] A.O. da Silva, M.O. Rodrigues, M.H. Sousa, A.F.C. Campos. *Coll. Surf. A*, **621**, 126578 (2021). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126578
- [17] J. Ren, F. Weber, F. Weigert, Y. Wang, S. Choudhury, J. Xiao, I. Lauer mann, U. Resch-Genger, A. Bande, T. Petit. *Nanoscale*, **11**, (4), 2056 (2019). DOI: 10.1039/C8NR08595A
- [18] Lu P.-J. *World. J. Gastroenterol.*, **16** (43), 5496 (2010). DOI: 10.3748/wjg.v16.i43.5496
- [19] T. Takeshima, M. Adler, M. Nacchiero, J. Rudick, D.A. Dreiling. *Am. J. Gastroenterol.*, **67** (1), 54 (1977).
- [20] Bordwell pKa Table: https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/#pka_general (2021).
- [21] F. Menges. Spectragryph — optical spectroscopy software. Version 1.2.15 (2020). <http://www.chemm2.de/spectragryph/>
- [22] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).
- [23] K.A. Laptinskiy, S.A. Burikov, S.V. Patsaeva, I.I. Vlasov, O.A. Shenderova, T. A. Dolenko. *Spectrochim. Acta A*, **229**, 117879 (2020). DOI: 10.1016/j.saa.2019.1178793
- [24] D.F. Eaton. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1107 (1988).
- [25] P. Zhou, Z. Tang, P. Li, J. Liu. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12** (28), 6478 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c01774