

Исследование оптических свойств аминированных углеродных точек на основе лимонной кислоты и этилендиамина

© И.В. Маргарян¹, А.М. Митрошин^{1,2}, А.Ю. Дубовик¹, Е.В. Кунделев^{1,¶}

¹Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Россия

¶e-mail: kundelev.veg@gmail.com

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

В окончательной редакции 04.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Важнейшим параметром, определяющим эффективность углеродных точек в качестве светопоглотителей в фотокаталитических системах, является сила их связывания с катализатором. Оценка вклада данного параметра углеродных точек в общую эффективность фотокаталитической системы является довольно затруднительной, так как постсинтетическая модификация поверхности углеродных точек сопровождается значительным изменением их оптических и структурных свойств. В данной работе выполнена постсинтетическая модификация поверхности углеродных точек на основе лимонной кислоты путем их аминирования молекулами этилендиамина посредством активации карбоксильных групп углеродных точек молекулами 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и N-гидрокси-сукцинимидом. Применение данного подхода аминирования позволило изменить заряд углеродных точек без изменения их основных оптических и структурных свойств, что может быть далее использовано для оценки вклада силы их связывания с молекулярными катализаторами типа Дюбуа в общую эффективность фотокаталитической системы.

Ключевые слова: углеродные точки, фотолюминесценция, кинетика затухания люминесценции, атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия поглощения.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56135.4977-23

Введение

Углеродные точки (УТ) представляют класс сравнительно новых углеродных наноматериалов с довольно сложной и запутанной внутренней структурой [1–5]. Принято считать, что УТ состоят из карбонизированного ядра и множества оптических центров молекулярного типа [4,6,7]. Данная структура УТ обуславливает ФЛ от различных конкурирующих центров, что приводит к зависимости ФЛ от длины волны возбуждения. Отличительные свойства ФЛ УТ находят множества применений в сенсорике и оптоэлектронных устройствах [8–11]. Высокая биосовместимость и низкая цитотоксичность УТ делает их привлекательными для создания биометок, средств по доставке лекарств, а также для использования в биовизуализации [12–14].

Легкость создания УТ, способных поглощать солнечное излучение в широком спектральном диапазоне видимого света, позволяет их использовать в качестве светопоглотителей в фотокаталитических системах. При этом исключительно важным представляется осуществление модификации поверхности УТ для их эффективного связывания с катализатором. В традиционных синтезах УТ формирование их поверхностных функциональных групп определяется исходными прекурсорами и условиями синтеза. Постсинтетическая модификация функциональных групп УТ, ввиду поверхностного расположения

оптических центров [15–18], как правило сопровождается изменением их оптических и структурных свойств, что существенно препятствует их эффективному использованию, а также изучению вклада поверхностной структуры УТ на результирующие свойства фотокаталитических систем. Лучшие водорастворимые молекулярные катализаторы генерации водорода типа Дюбуа имеют как правило отрицательно заряженные фосфонные группы в нейтральной водной среде, тогда как на настоящий момент использовавшиеся в фотокаталитических системах УТ также имеют отрицательно заряженные карбоксилатные группы [19,20]. Покрытие УТ положительно заряженными группами без изменения их структурных и оптических свойств может быть осуществлено за счет мягкого аминирования их поверхности. Такой метод позволит не только улучшить связывание компонентов в фотокаталитической системе генерации водорода, но и изучить вклад поверхностных групп УТ на общую функциональность фотокаталитической системы.

В данной работе были получены и исследованы оптические свойства аминированных УТ. На первом этапе пиролизом лимонной кислоты были получены УТ с карбоксильными группами на поверхности. Далее проводилось аминирование поверхности УТ путем создания моноамида этилендиамина (EDA) с карбоксилатами поверхности. Для этого сначала получали сукцинимидовые эфиры карбоновых кислот УТ с помощью 1-

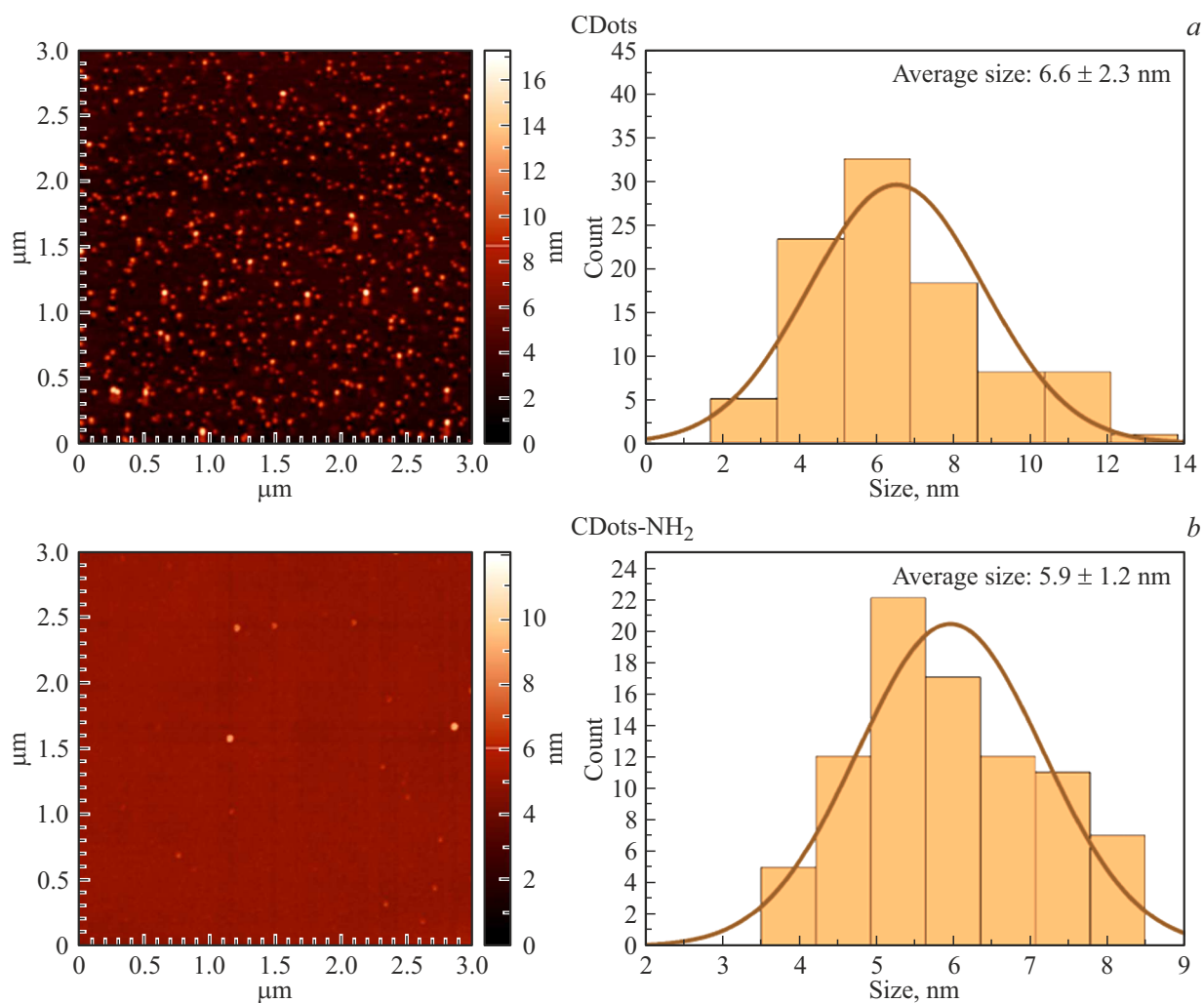


Рис. 1. Изображения с АСМ для УТ CDots и CDots-NH₂ и соответствующие гистограммы распределения их размеров.

этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDC) и N-гидроксисукцинимид (NHS), затем без выделения проводили сочетание с избытком EDA. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что применение данного подхода позволяет мягко аминировать поверхность УТ и сохранить их основные оптические и структурные свойства, что может быть крайне полезно при использовании полученных УТ в качестве светопоглотителей в фотовольтаических и фотокаталитических системах.

Материалы и методы исследования

Синтез водорастворимых УТ, покрытых карбоксильными группами (CDots), проводился аналогично процедуре, представленной в работе [19]. Для этого 2 г лимонной кислоты (СА) были подвергнуты пиролизу в открытом тигле в муфельной печи при 180°C в течение 40 h с образованием УТ в виде вязкой темно-коричневой жидкости. Полученный раствор растворился в 2.3 mL

воды и нейтрализовывался до pH 7 добавлением водного раствора NaOH (5 M, 1.35 mL) для получения УТ, покрытых карбоксилатами натрия. Последующее применение метода сублимационной сушки позволило выделить УТ CDots в виде 0.9 г жёлто-оранжевого порошка.

Аминированные УТ (CDots-NH₂) были получены из исходных УТ CDots путем дополнительной обработки их поверхности, заключающейся в активации карбоксильных групп и последующем ковалентном сочетании с молекулами EDA. Для этого сперва проводилась активация карбоксильных групп УТ CDots путем перемешивания 20.7 mg CDots, 48 mg EDC и 35.6 mg NHS в 0.75 mL воды в течение 30 min. Полученный активированный эфир добавлялся по каплям в раствор EDA (0.2 mL) в воде (3 mL) и перемешивался в течение 24 h для получения УТ CDots-NH₂. При этом использование избыточной концентрации EDA по отношению к концентрации карбоксильных групп УТ CDots позволило сохранить вторую аминогруппу EDA в виде свободного основания, т.е. получить УТ CDots-NH₂. Очистка полученных УТ CDots-NH₂ от продуктов реакции проводилась путем

диализа с использованием мембраны на 3.5 kDa в течение 48 h.

Регистрация спектров поглощения УТ проводилась на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции УТ были получены с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian, Австралия). ИК фурье-спектры поглощения УТ регистрировались с помощью ИК спектрофотометра Tensor II (Bruker, США) в режиме нарушенного внутреннего отражения.

Высота (размер) УТ была получена с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro-M (NT-MDT, Россия). Для этого 70 μL раствора УТ наносилось на поверхность слюды методом центрифугирования со следующими параметрами: 5 s при 500 min^{-1} и 25 s при 2000 min^{-1} . Далее нанесенные на слюду УТ отжигались в течение 15 min при 130 $^{\circ}\text{C}$ и после этого использовались для измерения размеров УТ.

Кривые затухания ФЛ УТ, полученные с помощью сканирующего лазерного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant, Германия), были аппроксимированы биэкспоненциальной функцией

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (1)$$

Среднее время затухания ФЛ УТ рассчитывалось по формуле

$$\tau_a v = \sum_i A_i \tau_i^2 / \sum_i A_i \tau_i, \quad (2)$$

где A_i и τ_i — амплитуда и время затухания i -й компоненты соответственно.

Квантовый выход (КВ) ФЛ УТ рассчитывался относительно КВ ФЛ Родамина 6Ж по формуле

$$\varphi = \frac{(1 - 10^{-D_R}) I n^2}{(1 - 10^{-D}) I_R n_R^2} \varphi_R, \quad (3)$$

где D — оптическая плотность, I — интегральная интенсивность ФЛ и n — показатель преломления воды. Индекс „R“ обозначает референтный раствор Родамина 6Ж в этаноле (КВ ФЛ — 0.95).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения с АСМ для УТ CDots (a) и CDots-NH₂ (b) с соответствующими гистограммами распределения их размеров. Видно, что исходные УТ CDots имеют средний размер 6.6 ± 2.3 nm. Полученный размер УТ CDots, а также его погрешность согласуется с установленным ранее размером в 6.8 ± 2.3 nm для данных УТ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) [19]. Согласно ПЭМ для УТ CDots характерна довольно низкая кристалличность их структуры и преимущественно аморфное ядро. Гистограмма распределения размеров аминированных УТ (CDots-NH₂) на рис. 1, b показывает, что их средний размер составляет

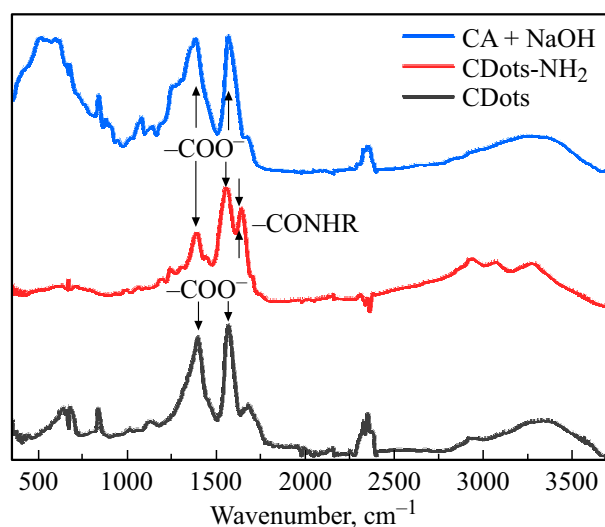


Рис. 2. ИК фурье-спектры поглощения УТ CDots, CDots-NH₂ и молекул СА нейтрализованных с помощью NaOH. Характеристические частоты отмечены стрелками.

5.9 ± 1.2 nm. Следует отметить, что сохранение среднего размера УТ при их аминировании посредством молекул EDA свидетельствует об участии только одной аминогруппы (вторая остается свободной) в ковалентном связывании с карбоксильными группами поверхности УТ, т.е. связывание УТ с молекулами EDA происходит без образования агрегатов. Свободная форма второй аминогруппы молекулы EDA может быть обусловлена тем, что избыток свободных молекул EDA относительно количества карбоксильных групп на поверхности УТ препятствует связыванию УТ с молекулой EDA, которая ковалентно связана с другой УТ.

Поверхностная структура исходных УТ CDots, а также ее модификация в УТ CDots-NH₂ идентифицировались и отслеживались с помощью ИК спектроскопии поглощения. На рис. 2 представлены ИК спектры поглощения УТ CDots, CDots-NH₂ и прекурсора СА нейтрализованного с помощью NaOH для сопоставления. Для ИК-Фурье спектра поглощения УТ CDots характерно наличие двух характеристических полос на 1396 и 1566 cm^{-1} , соответствующих симметричным и ассиметричным валентным колебаниям нейтрализованных карбоксильных групп на поверхности УТ. Сдвиг в положении полос УТ относительно молекулярного прекурсора СА (1385 и 1569 cm^{-1}) связан с их формированием остатками карбоксильных групп молекул СА на поверхности УТ. Для ИК спектра поглощения УТ CDots-NH₂ характерно кроме полос на 1394 и 1552 cm^{-1} , соответствующим симметричным и ассиметричным валентным колебаниям карбоксильных групп, также наличие еще одной характеристической полосы на 1641 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям вторичного амида (-CONHR). Присутствие данной полосы вторичного амида является следствием ковалентного связывания карбоксильных

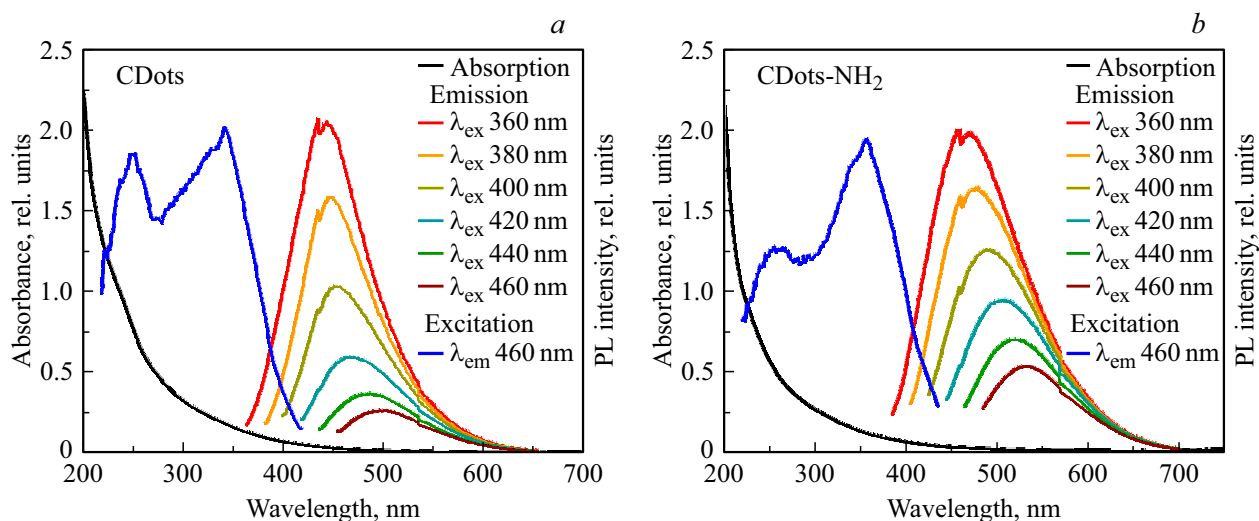


Рис. 3. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ УТ CDots (a) и CDots-NH₂ (b) при различных длинах волн возбуждения и регистрации, как показано на легенде рисунка.

групп УТ с аминогруппами молекул EDA. Наличие аминогрупп на поверхности УТ CDots-NH₂ подтверждается появлением дополнительных ярко выраженных широких (ввиду водородных связей) характеристических полос с максимумами на 2934, 3078 и 3270 cm⁻¹, которые обусловлены валентными колебаниями первичного и вторичного амина, а также возможно их протонированными формами. Точная идентификация данных полос дополнительно затруднена наличием в данной области широкой полосы валентных колебаний ОН групп.

На рис. 3 представлены спектры поглощения и люминесценции УТ CDots и CDots-NH₂. Для спектра поглощения УТ CDots характерно поглощение от УФ до ближней видимой области спектра с характерным плечом в области 250 nm. Спектр поглощения УТ CDots-NH₂ имеет аналогичный вид с менее выраженным плечом. Особенности в спектрах поглощения полностью согласуются с данными, полученными ранее для аналогичных УТ [19,20]. Из рис. 3, a видно, что положение пика ФЛ и его интенсивность для УТ CDots зависит от длины волны возбуждения; при смещении длины волны возбуждения от $\lambda = 360$ до 460 nm максимум эмиссии смещается от $\lambda = 459$ до 534 nm, и происходит значительное падение интенсивности ФЛ [3]. Аналогичная зависимость положения пика ФЛ наблюдается для УТ CDots-NH₂ (рис. 3, a). Смещение длины волны возбуждения для УТ CDots-NH₂ от $\lambda = 360$ до 460 nm приводит к сдвигу их максимума ФЛ от $\lambda = 459$ до 533 nm, и наблюдается меньшее падение интенсивности ФЛ чем для исходных УТ CDots. Для УТ CDots-NH₂ также характерны более широкие полосы люминесценции. Наиболее интенсивная полоса ФЛ с возбуждением на 360 nm имеет ширину на полувысоте на 23 nm больше, чем аналогичная полоса ФЛ исходных УТ CDots (102 nm). Наблюдаемые особенности в спектрах ФЛ УТ CDots-NH₂ в виде более широких пиков ФЛ, а также более интенсивной

длинноволновой ФЛ может свидетельствовать о том, что при ковалентном связывании EDA с УТ происходит незначительно изменение структуры части оптических центров на поверхности УТ, что также подтверждается различным видом спектров возбуждения люминесценции исходных (CDots) и аминированных УТ (CDots-NH₂) при регистрации на 460 nm. Следует отметить, что используемый метод аминирования поверхности УТ практически не изменяет их КВ ФЛ, измеренный при возбуждении на 360 nm, который составляет 5.4 и 4.7% для УТ CDots и CDots-NH₂. Полученные значения КВ ФЛ полностью согласуются с данными для аналогичных УТ [19,20].

На рис. 4 представлена кинетика затухания ФЛ УТ CDots и CDots-NH₂ при возбуждении на 410 nm. При аппроксимации биэкспоненциальной функцией (1) кривых затухания ФЛ были получены средние значения времен затухания 4.0 и 5.5 ns для УТ CDots и CDots-NH₂, рассчитанные согласно выражению (2). Полученные данные согласуются с типичными временами затухания ФЛ УТ [19,20]. Близкие значения времен затухания для УТ CDots и CDots-NH₂ свидетельствуют о том, что аминирование поверхности УТ практически не влияет на соотношение скоростей излучательной и безызлучательной релаксации фотовозбуждений в УТ.

Заключение

В данной работе были получены, а также исследованы структурные и оптические свойства аминированных УТ. На первом этапе пиролизом лимонной кислоты были получены УТ с карбоксильными группами на поверхности. Аминирование поверхности УТ осуществлялось созданием моноамида EDA с активированными карбоксилами поверхности УТ. Активация карбоксильных групп УТ

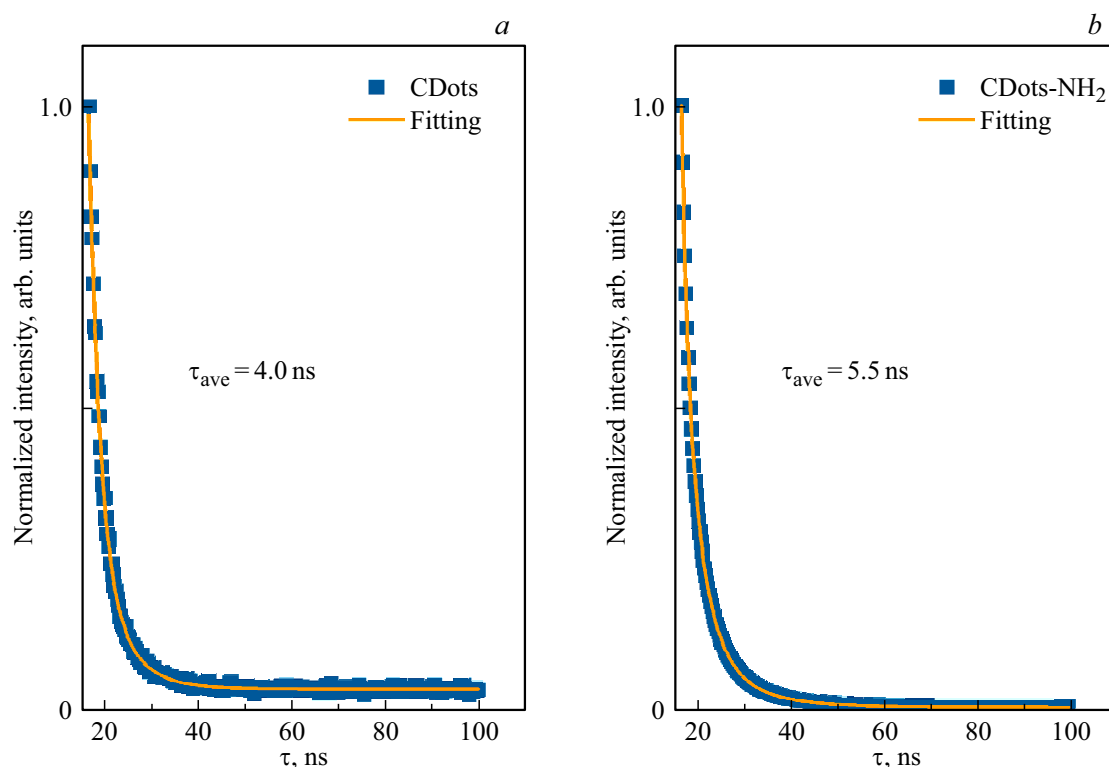


Рис. 4. Кривые затухания ФЛ УТ CDots (a) и CDots-NH₂ (b) при возбуждении на 410 nm.

проводилось с помощью молекул EDC и NHS. Ковалентное связывание молекул EDA с поверхностью УТ отслеживалось по ИК спектрам поглощения. Данные с изображений атомно-силового микроскопа показали, что аминирование поверхности углеродных точек происходило без образования агрегатов, т.е. при связывании с поверхностью УТ одна из двух аминогрупп EDA оставалась в свободной форме. Применение данного подхода аминирования позволило сохранить основные оптические и структурные свойства УТ, что может быть полезно для исследования влияния их поверхности на эффективность фотовольтаических и фотокаталитических систем.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-73-00141, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ посредством стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (СП-1807.2022.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (40), 12736–12737 (2004). DOI: 10.1021/ja040082h
- [2] S.N. Baker, G.A. Baker. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (38), 6726–6744 (2010). DOI: 10.1002/anie.200906623
- [3] L. Xiao, H. Sun. *Nanoscale Horiz.*, **3** (6), 565–597 (2018). DOI: 10.1039/c8nh00106e
- [4] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (14), 3953–3957 (2013). DOI: 10.1002/anie.201300519
- [5] F. Yuan, Z. Wang, X. Li, Y. Li, Z. Tan, L. Fan, S. Yang. *Adv. Mater.*, **29** (3), 1604436 (2017). DOI: 10.1002/adma.201604436
- [6] N.V. Teplakov, E.V. Kundelev, P.D. Khavlyuk, Y. Xiong, M.Y. Leonov, W. Zhu, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, A.L. Rogach, I.D. Rukhlenko. *ACS Nano*, **13** (9), 10737–10744 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b05444
- [7] YF. Kang, YH. Li, YW. Fang, Y. Xu, XM. Wei, XB. Yin. *Sci. Rep.*, **5**, 11835 (2015). DOI: 10.1038/srep11835
- [8] X. Shan, L. Chai, J. Ma, Z. Qian, J. Chen, H. Feng. *Analyst*, **139** (10), 2322–2325 (2014). DOI: 10.1039/c3an02222f
- [9] A.H. Loo, Z. Sofer, D. Bouša, P. Ulbrich, A. Bonanni, M. Pumera. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (3), 1951–1957 (2016). DOI: 10.1021/acsmi.5b10160
- [10] H. Yu, Y. Zhao, C. Zhou, L. Shang, Y. Peng, Y. Cao, L.Z. Wu, C.H. Tung, T. Zhang. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3344–3351 (2014). DOI: 10.1002/cssc.201700943
- [11] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S.V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang. *ACS Nano*,

- 7 (12), 11234–11241 (2013). DOI: 10.1021/nm405017q
- [12] M. Zheng, S. Liu, J. Li, D. Qu, H. Zhao, X. Guan, X. Hu, Z. Xie, X. Jing, Z. Sun. *Adv. Mater.*, **26** (21), 3554–3560 (2014). DOI: 10.1002/adma.201306192
- [13] K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E.P. Giannelis, R. Zboril, A.L. Rogach. *Nano Today*, **9** (5), 590–603 (2014). DOI: 10.1016/j.nantod.2014.09.004
- [14] S.T. Yang, L. Cao, P.G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M.J. Mezziani, Y. Liu, G. Qi, Y.P. Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (32), 11308–11309 (2009). DOI: 10.1021/ja904843x
- [15] E.A. Stepanidenko, I.A. Arefina, P.D. Khavlyuk, A. Dubavik, K.V. Bogdanov, D.P. Bondarenko, S.A. Cherevko, E.V. Kunderlev, A.V. Fedorov, A.V. Baranov, V.G. Maslov, E.V. Ushakova, A.L. Rogach. *Nanoscale*, **12** (2), 602–609 (2020). DOI: 10.1039/c9nr08663c
- [16] E.V. Kunderlev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (19), 8121–8127 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c02373
- [17] E.V. Kunderlev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (17), 5111–5116 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b01724
- [18] E.V. Kunderlev, E.D. Strievich, N.V. Tepliakov, A.D. Murkina, A.Y. Dubavik, E.V. Ushakova, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. C*, **126** (42), 18170–18176 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05926
- [19] B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, E. Reisner. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (18), 6018–6025 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b01650
- [20] B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, S. Prantl, R. Godin, J.R. Durrant, E. Reisner. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **129** (23), 6559–6463 (2017). DOI: 10.1002/anie.201700949