

Влияние кислотности и основности растворителя на оптические свойства углеродных точек

© А.А. Корепанова¹, К.А. Лаптинский^{1,2}, Т.А. Доленко^{1,2}

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

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

e-mail: korepanova.aa20@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

В окончательной редакции 11.01.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Исследовано влияние молекул шести растворителей с различной кислотностью и основностью на оптические свойства углеродных точек. Анализ полученных спектров ИК поглощения, оптического поглощения и фотолюминесценции углеродных точек в растворителях показал существенную зависимость квантового выхода фотолюминесценции и энергии колебательных переходов поверхностных групп углеродных точек от кислотности растворителя. Полученные результаты объясняются усилением водородных связей между флуорофорами и молекулами растворителя с ростом его кислотности.

Ключевые слова: углеродные точки, спектроскопия поглощения, фотолюминесценция, кислотность, основность, квантовый выход фотолюминесценции, константа химического равновесия.

DOI: 10.61011/OS.2024.03.58144.23-24

Введение

В настоящее время во многих областях науки, в биомедицине и промышленности крайне актуальна разработка методов диагностики различных биологических и технологических сред на молекулярном уровне. По этой причине активно проводятся исследования, направленные на создание и развитие сенсоров, в том числе оптических, для определения различных физико-химических параметров окружающей среды. Углеродные точки (УТ) являются одними из наиболее перспективных наночастиц для решения задач наносенсорики благодаря наличию стабильной интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) в видимом диапазоне, способности к модификации поверхности, простоте синтеза и большому разнообразию прекурсоров [1,2]. Принцип работы оптических сенсоров на основе УТ заключается в изменении спектральных характеристик люминесценции наночастиц (например, интенсивности ФЛ, положения максимума, полуширины полос ФЛ и др.) при взаимодействии с исследуемым веществом или изменении параметров окружения [3–6]. Такая чувствительность ФЛ обуславливает широкое применение УТ в качестве оптических сенсоров окружающей среды [3–5]. В работе [4] авторами разработан фотолюминесцентный наносенсор на основе УТ для одновременного определения концентраций катионов металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и анионов NO_3^- в многокомпонентных жидких средах. Благодаря возможности изменять адсорбционные и гидрофильные/гидрофобные свойства поверхности, УТ могут применяться для вывода токсичных веществ из технических и биологических

жидкостей. В публикации [5] на основе квантовых УТ золь-гель методом создан нанокомпозитный гидрогель, фотолюминесценция которого тушится ионами Fe^{3+} , а сам материал обладает высоким адсорбционным показателем 31.94 mg/g. Эти свойства обеспечивают использование полученного нанокомпозита для эффективного удаления примесей железа [5].

Благодаря сочетанию таких свойств, как нетоксичность, биосовместимость, интенсивная и стабильная ФЛ (значение квантового выхода люминесценции составляет, в среднем, десятки процентов), УТ могут использоваться в биомедицине для диагностики состава и состояния биологических тканей, определения pH биологических сред, для адресной доставки лекарств или в качестве биомаркеров [2–4,6]. Так, авторы [6] предлагают использовать УТ, синтезированные сольвотермальным методом, поверхность которых была модифицирована, и комплексированные 2-(2'-гидроксифенил)-бензотиазолом, ФЛ которых чувствительна к вязкости, как биомаркер для визуализации сокращения размеров раковой опухоли в процессе лечения. Как известно, онкологические заболевания могут вызывать изменение вязкости пораженных органов. Преимущество таких наносенсоров состоит в высокой скорости отклика, обеспечении локального (объемы порядка десятки-сотни nm^3) мониторинга состояния биологической пробы, быстрой пробоподготовке, а также в низкой стоимости и простоте синтеза УТ.

Несмотря на активные исследования и предложения возможных применений УТ в различных областях науки и производства, проблема исследования механизмов

формирования ФЛ УТ далека от своего решения, единого мнения по поводу природы фотолюминесценции УТ пока не достигнуто. Согласно литературным данным, источниками фотолюминесценции УТ могут быть как углеродное ядро, так и многочисленные функциональные группы на поверхности УТ [7,8]. Тем не менее очевидно, что невозможно добиться эффективного использования УТ без знания механизмов формирования и изменения их фотолюминесценции при взаимодействии с окружающей средой. Поэтому изучение влияния различных параметров среды, в том числе растворителей, на спектральные характеристики ФЛ УТ является важным этапом исследования природы ФЛ наночастиц.

Результаты многих авторов показывают, что влияние растворителя на оптические свойства УТ — форму и положение полос поглощения, интенсивность и квантовый выход ФЛ — очень значительно [3,9–11]. Так, в работе [9] изучались УТ, синтезированные гидротермальным методом из нингидрина и о-фенилендиамина, в четырех различных растворителях — воде, этаноле, уксусной кислоте и диметилформамиде (ДМФ). При увеличении концентрации УТ в растворах сдвиг положения максимума фотолюминесценции в красную область увеличивался, а интенсивность ФЛ уменьшалась для всех растворителей. Авторы установили, что этот результат обусловлен усилением диполь-дипольного переноса энергии между УТ, в результате которого ФЛ донорных хромофоров тушится, а ФЛ акцепторных хромофоров возбуждается в более длинноволновой области. Работа [10] посвящена изучению механизмов изменения квантового выхода ФЛ УТ в растворе при изменении полярности и суммы кислотности и основности SA+SB растворителя в результате длительного облучения образцов. Полученные результаты показали, что квантовый выход ФЛ УТ уменьшается под действием возбуждающего излучения для большинства использованных растворителей. Авторы пришли к выводу, что этот эффект объясняется ослаблением специфических взаимодействий хромофоров с молекулами растворителя под воздействием электромагнитного излучения. Авторами публикации [11] исследовались УТ, полученные сольвотермальным методом синтеза из нитрилотриуксусной кислоты и пара-фенилендиамина, в растворителях с различной полярностью — воде, метаноле, этаноле, этилацетате, ацетонитриле и ДМФ. Было обнаружено, что при увеличении полярности растворителя наблюдается смещение положения максимума фотолюминесценции в красную область, при этом полуширина полосы ФЛ монотонно увеличивается, а значение квантового выхода люминесценции УТ, наоборот, уменьшается. Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что, во-первых, азотсодержащие поверхностные функциональные группы УТ могут увеличивать плотность носителей зарядов в присутствии высокополярных растворителей, и, во-вторых, по мере увеличения полярности растворителя энергия, необходимая для изменения направления молекулы-диполя растворителя, также увеличивается. В результате

электроны в возбужденном состоянии в высокополярном растворителе теряют больше энергии, чем в низкополярном, что приводит к смещению положения максимума ФЛ в красную область.

В настоящей работе изучаются спектральные характеристики фотолюминесценции УТ, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина, в растворителях с различающимися параметрами кислотности и основности.

Материалы и методы

Синтез УТ и приготовление образцов

Объектами исследования являются углеродные точки (УТ), синтезированные гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина в течение 3 h при температуре 120°C в соотношении прекурсоров 1:1. Синтез и характеристика УТ подробно описаны в статье [8].

Согласно результатам динамического рассеяния света, в воде размеры УТ составляют 17.3 nm [8]. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было выяснено, что синтезированные УТ чуть больше, чем на 2/3, состоят из атомов углерода C. Оставшаяся треть атомов приблизительно в одинаковых пропорциях разделена между атомами кислорода O и азота N. Спектроскопия ИК поглощения показала, что на поверхности наночастиц находятся карбоксильные —COOH, гидроксильные —OH, амидные —NH₂, нитро (NO₂) группы [8].

Для приготовления растворов УТ использовались следующие растворители: деионизированная вода (система очистки воды Millipore Simplicity UV), этанол, метанол, изопропиловый спирт, ацетон и диметилсульфоксид (ДМСО). Все химические реактивы, использованные в работе, имели класс чистоты ЧДА и выше. Растворители для данного исследования были подобраны таким образом, чтобы их параметры, характеризующие кислотные и основные свойства растворителей, значительно отличались друг от друга (таблица). Значения этих параметров были получены из эмпирической системы Каталана [12]. Значение SA характеризует донорные свойства молекул растворителя, а SB — акцепторные свойства его молекул.

Параметры использованных растворителей

Растворитель	SB	SA
Вода	0.025	1.062
Метанол	0.545	0.605
Этанол	0.658	0.400
Изопропанол	0.830	0.283
ДМСО	0.647	0.072
Ацетон	0.475	0

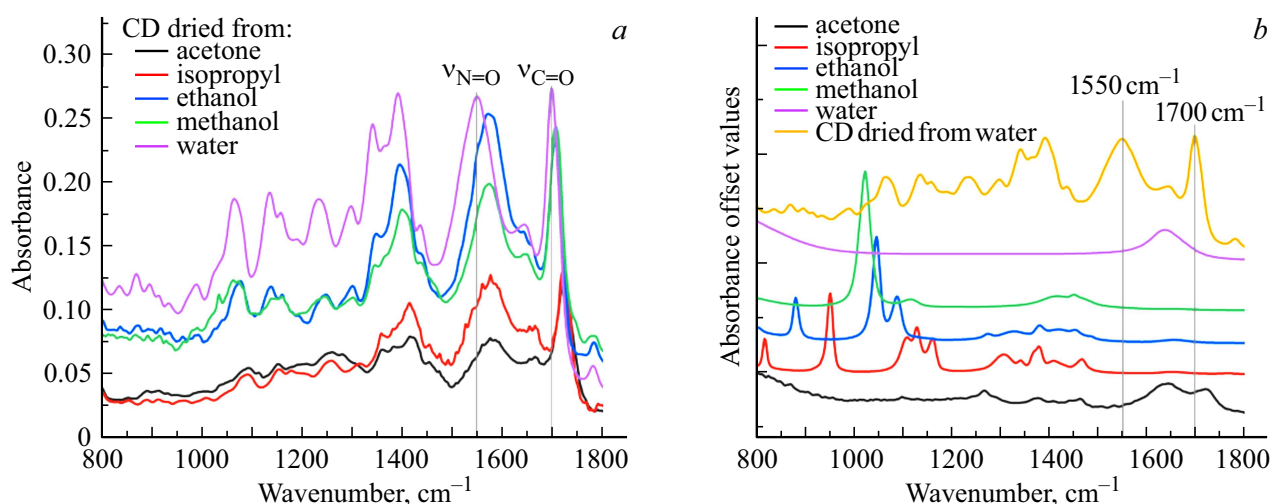


Рис. 1. (а) Спектры ИК поглощения порошков УТ, выпаренных из различных растворителей. (б) Спектры ИК поглощения растворителей и УТ, выпаренных из воды.

Экспериментальные методы

Приготовленные растворы с одинаковыми концентрациями УТ (94 mg/l) в растворителях исследовались методами спектроскопии ИК поглощения, спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесцентной спектроскопии.

Спектры ИК поглощения регистрировались на ИК фурье-спектрометре Bruker Invenio R, оснащенный НПВО-приставкой с алмазным элементом, в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} , с разрешением 4 cm^{-1} .

Спектры оптической плотности растворов УТ были получены с помощью двухканального спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в диапазоне 190–1100 nm с шагом 1 nm со средней скоростью сканирования. В канал сравнения помещалась кварцевая кювета с растворителем, длина оптического пути составляла 1 см.

Спектры ФЛ растворов УТ регистрировались на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 при возбуждении излучением в диапазоне длин волн от 200 до 450 nm. Регистрация спектров испускания ФЛ проводилась в диапазоне длин волн от 350 до 750 nm с шагом 1 nm со скоростью сканирования 12000 nm/min с низкой чувствительностью. Выбор этой длины волны возбуждения обусловлен тем, что в этом случае наблюдалась наибольшая интенсивность фотолюминесценции УТ. Образцы помещались в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см.

Обработка спектров заключалась в нормировке спектров оптического поглощения на максимальное значение поглощения полосы с максимумом в районе 350 nm. Для обработки использовалось программное обеспечение Spectragryph.

Результаты и обсуждения

Спектроскопия ИК поглощения

Для исследования влияния растворителей на структурные и поверхностные свойства УТ были получены спектры ИК поглощения порошков УТ, выпаренных из различных растворителей, и самих использованных растворителей. Порошки УТ из ДМСО не исследовались, так как полностью выпарить их не удалось. На рис. 1, b представлены спектры ИК поглощения каждого растворителя и УТ, выпаренных из воды, на рис. 1, a — спектры ИК поглощения УТ, выпаренных из всех растворителей.

Сравнительный анализ спектров ИК поглощения растворителя и УТ, выпаренных из этого растворителя (рис. 1, a, b), свидетельствует о том, что в области от 1000 до 1500 cm^{-1} существенный вклад в спектр ИК поглощения выпаренных УТ вносит растворитель, молекулы которого адсорбировались на поверхности наночастиц. Поэтому основное внимание было уделено области от 1500 до 1900 cm^{-1} , в которой сосредоточены полосы поверхностных групп УТ (что подтверждает и спектр ИК поглощения УТ, выпаренных из воды, рис. 1, b).

Как видно из рис. 1, a, основное влияние растворителя наблюдается для поверхностных карбоксильных и нитрогрупп: положение полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями N=O- и C=O-связей (максимумы в районе 1572 и 1706 cm^{-1} соответственно [13]), изменяется в зависимости от растворителя. С увеличением кислотности растворителя (параметр SA) положение максимумов указанных полос смещается в область меньших волновых чисел и для нитро-, и для карбоксильных функциональных групп (рис. 2). Кислотность вещества SA определяет его способность отдавать заряд, в том числе быть донором для образования водородных

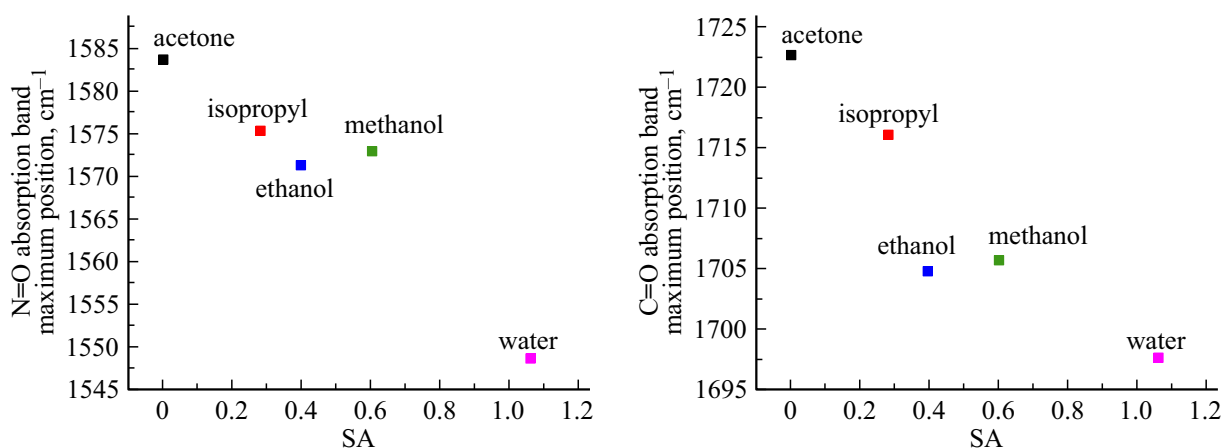


Рис. 2. Зависимости положения максимумов полос поглощения N=O- и C=O-связей от кислотности растворителя SA.

связей [12]. Атом, присоединяющий протон, называется центром кислотности. В результате присоединения протона к центру кислотности происходит протонирование атома-акцептора [14]. Центрами кислотности УТ являются, в частности, нитро- и карбоксильные группы. Эти функциональные группы характеризуются высокой степенью полярности, благодаря чему способны образовывать сильные водородные связи с молекулами окружения. Наблюдаемый сдвиг полос ИК поглощения объясняется тем, что при увеличении SA растет интенсивность протонирования поверхностных групп УТ молекулами растворителя, что вызывает уменьшение энергии колебательных переходов N=O и C=O [15].

Спектроскопия оптического поглощения

Для исследования влияния растворителей на оптические свойства УТ были получены спектры оптического поглощения растворов УТ во всех использованных растворителях. Спектры были нормированы на максимум полосы поглощения, находящийся в окрестности 350 nm. На рис. 3 отмечены основные полосы поглощения УТ с максимумами в районе 245 и 350 nm, соответствующие разным электронным переходам возбужденного состояния [16,17].

Как следует из полученных результатов, характеристики обеих полос зависят от растворителя (рис. 3). Наблюдается сильное смещение положения полосы с максимумом вблизи 350 nm в зависимости от растворителя, что свидетельствует о существенном изменении электронного окружения хромофора [18]. Наибольшая разница между положениями максимумов этой полосы поглощения — около $\Delta\lambda = 25$ nm — наблюдается у спектров УТ в воде и изопропанол, а также в воде и ацетоне. Наблюдаемое наибольшее смещение полосы с максимумом 350 nm коррелирует с наибольшей разницей между кислотностью и основностью указанных растворителей: вода характеризуется наименьшей основностью SB и наибольшей кислотностью SA, изопропанол

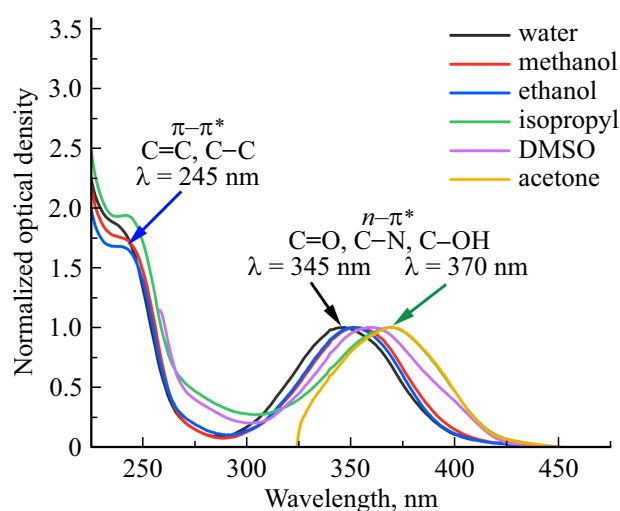


Рис. 3. Спектры оптического поглощения УТ в различных растворителях.

имеет наибольшую основность; ацетон — наименьшую кислотность (таблица). На основе полученной корреляции стало ясно, что исследование изменения оптических характеристик УТ в воде, изопропанол и ацетоне даст наиболее содержательный и интересный результат, так как эти растворители в наибольшей степени влияют на спектры оптической плотности суспензий УТ. Было решено исследовать полосы оптического поглощения с максимумом в районе 350 nm УТ в бинарных растворах вода-изопропанол и вода-ацетон при изменении концентрации воды в растворах от максимальной (100%) до 0.5% (рис. 4).

Как можно наблюдать из рис. 4, а, на длине волны 350 nm оптическая плотность УТ в бинарном растворе изопропанол-вода остается постоянной при изменении в нем концентрации воды в диапазоне от 100 до 25%. Похожий эффект наблюдается и для второго бинарного раствора (рис. 4, б): на длине волны 350 nm оптиче-

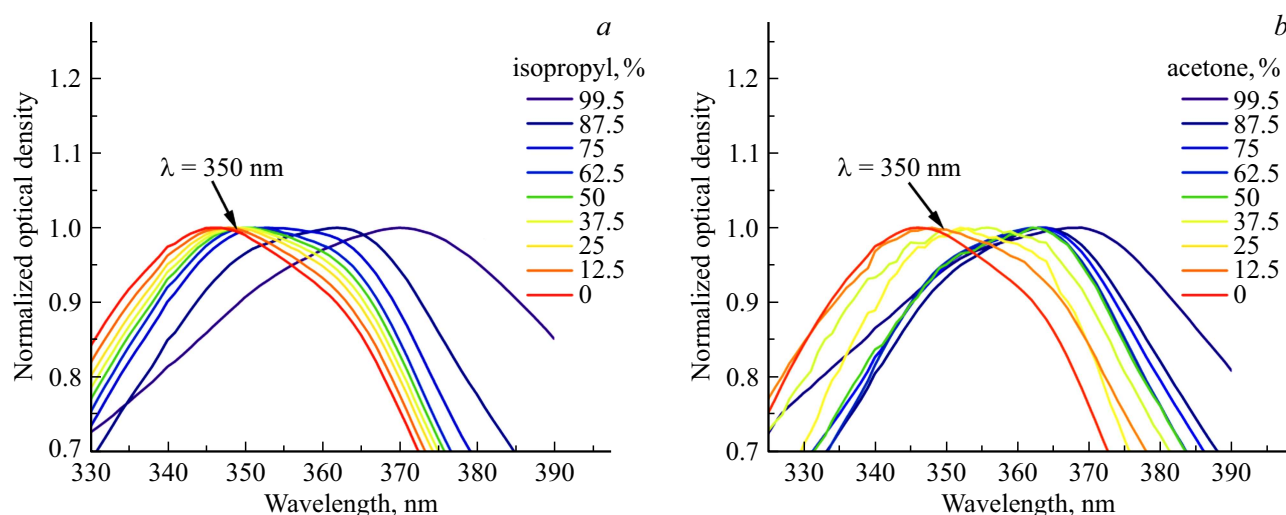


Рис. 4. Нормированные полосы оптического поглощения УТ в бинарных растворах изопропанол-вода (а) и ацетон-вода (b) при разных соотношениях концентраций компонентов-растворителей.

ская плотность УТ остается постоянной при изменении концентрации воды от 100 до 62.5%. Таким образом, в исследуемых полосах поглощения на длине волны $\lambda = 350 \text{ nm}$ наблюдается изобестическая точка, в которой коэффициенты экстинкции УТ равны в течение физического изменения образца, т.е. в течение взаимодействий поверхностных групп с окружением при переходе наночастиц из одного растворителя в другой. Нечеткое положение изобестической точки УТ в растворе ацетон-вода объясняется тем, что ацетон — апротонный растворитель, поэтому не способен образовывать водородные связи с поверхностными группами УТ. „Размытость“ изобестической точки является одним из возможных индикаторов силы водородных связей в системе.

Существование изобестической точки указывает на наличие химического равновесия реакции (в нашем случае под реакцией понимаются взаимодействия поверхностных групп УТ с молекулами растворителя в процессе замещения одного растворителя другим) на данной длине волны поглощения и позволяет вычислить константу химического равновесия методом, описанным в работе [19]:

$$K = \frac{\text{Opt}(\text{Isobestic point})}{[C_{\text{water}}][C_{\text{isopropanol/acetone}}]},$$

где $\text{Opt}(\text{Isobestic point})$ — значение оптической плотности в изобестической точке, а C — концентрация компонента растворителя в суспензии.

Рассчитанные значения константы химического равновесия находятся в диапазоне от 290 до 665. Диапазон изменения значений величины K определяется наличием изобестической точки в спектрах оптической плотности. Для УТ в бинарном растворителе ацетон-вода при увеличении парциальной концентрации ацетона сверх 37.5% изобестическая точка пропадает (рис. 4, b). В случае бинарного растворителя изопропанол-вода изобестическая

точка исчезает при парциальной концентрации изопропанола выше 75%. При концентрациях изопропанола и ацетона, выше указанных, химическое равновесие в реакции хромофоров УТ с молекулами данных растворителей отсутствует. Согласно литературным данным, при $10^{-3} < K < 10^3$ интенсивность реакции считается средней, а количества остаточных реагентов и продуктов реакции оказываются соизмеримыми [20]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что смещение электронных уровней УТ при изменении растворителя происходит постепенно, по мере замещения молекул воды молекулами другого растворителя (изопропанол/ацетон).

Фотолюминесцентная спектроскопия

На рис. 5, a представлены спектры ФЛ растворов УТ в шести исследованных растворителях при возбуждении на длине волны 350 nm. Данная длина волны возбуждения выбрана на основании того, что на этой длине волны наблюдается максимум спектра возбуждения ФЛ УТ (рис. 5, b). Следует отметить, что положение максимума полосы ФЛ и интенсивность ФЛ существенно изменяются в зависимости от растворителя. Наибольший сдвиг максимума полосы испускания (30 nm) наблюдается между полосами ФЛ УТ в этаноле и ацетоне. В этих же растворителях УТ имеют наибольшую и наименьшую фотолюминесценцию: интенсивность ФЛ УТ в этаноле в 2.3 раза превосходит интенсивность ФЛ УТ в ацетоне.

Для оценки влияния растворителей на фотолюминесцентные свойства УТ были рассчитаны зависимости квантового выхода ФЛ УТ от кислотности и основности растворителей (рис. 6). Определение квантового выхода ФЛ УТ в водных суспензиях проводилось методом эталонного красителя [18]. В качестве эталонного красителя использовался сульфат хинина в водном растворе серной кислоты с концентрацией 0.05 M/L (значение

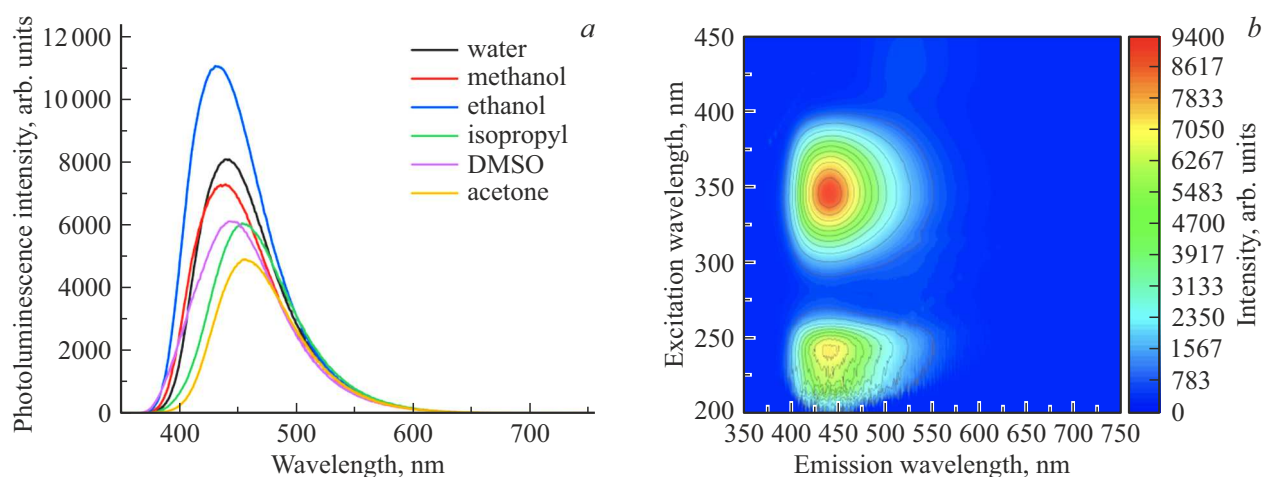


Рис. 5. Спектры ФЛ УТ в растворителях при возбуждении на длине волны 350 nm (a) и матрица возбуждения/испускания ФЛ УТ в воде (b).

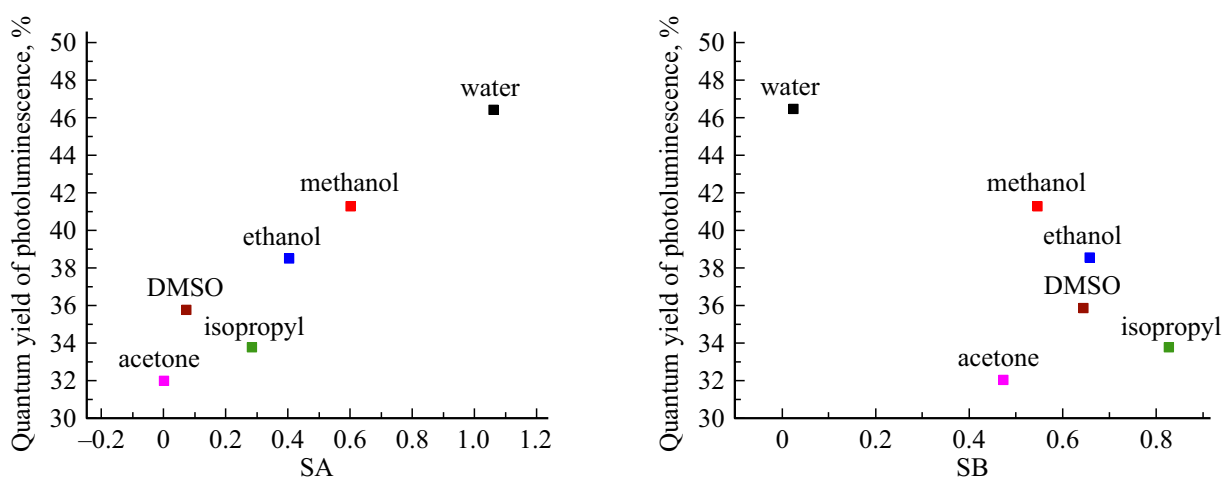


Рис. 6. Зависимости квантового выхода ФЛ УТ в растворах от SA и SB растворителя.

квантового выхода ФЛ при возбуждении излучением с длиной волны 350 nm составляет 58% [18]).

Полученные результаты показали, что квантовый выход ФЛ увеличивается с ростом кислотности растворителя для всех исследованных растворителей и уменьшается с ростом основности растворителя для всех растворителей, кроме ацетона. Вода, этанол, метанол, изопропиловый спирт и ДМСО имеют ненулевые параметры как кислотности, так и основности, в то время как ацетон является только основным растворителем. Исходя из положения точки ацетона на графике зависимости квантового выхода ФЛ от SB, можно предположить, что влияние кислотности растворителя на флуоресцентные свойства УТ более существенно, нежели влияние основности.

Наблюдаемый рост квантового выхода ФЛ при увеличении показателя кислотности растворителя объясняется изменением структуры электронных уровней УТ вследствие роста числа протонированных поверх-

ностных групп УТ, что было продемонстрировано по спектрам ИК поглощения и по спектрам оптического поглощения. Это является еще одним доказательством полученных нами ранее результатов [3,21], свидетельствующих о существенном влиянии протонирования поверхности углеродных наночастиц на их ФЛ.

Заключение

В настоящей работе исследовались УТ, синтезированные гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина, в шести растворителях — вода, метанол, этанол, изопропанол, ДМСО, ацетон — с различными параметрами кислотности SA и основности SB.

Анализ экспериментальных результатов, полученных методами спектроскопии ИК поглощения, спектроскопии оптического поглощения и фотолуминесцентной спектроскопии, показал существенную зависимость спектральных характеристик фотолуминесценции УТ

от параметров растворителя, в первую очередь от его кислотности SA. Обнаружено, что с ростом кислотности растворителя квантовый выход фотолюминесценции УТ увеличивается, в то время как энергия валентных колебаний полярных связей в составе поверхностных групп УТ уменьшается. Влияние кислотности и основности растворителей на оптические свойства УТ объясняется в работе образованием водородных связей между поверхностными группами наночастиц и молекулами растворителя в результате протонирования и последующим изменением структуры электронных уровней УТ. Установлено наличие химического равновесия реакции взаимодействия УТ с растворителями в бинарных растворах вода-изопропанол и вода-ацетон при постепенном замещении молекул воды молекулами изопропанола/ацетона в растворе.

Полученные результаты способствуют успешному решению задач оптической спектроскопии по применению углеродных точек в наносенсорике и технологических процессах.

Финансирование работы

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

Благодарности

Часть экспериментальных результатов, использованных в настоящей работе, получена с помощью фурье ИК спектрометра, закупленного по Программе развития МГУ (Соглашение № 65 от 04.10.2021).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Xu, C. Wang, H. Zhuo, D. Zhou, Q. Song. *Nano Res*, **16** (8), 11221–11249 (2023). DOI: 10.1007/s12274-023-5873-x
- [2] B. Wang, H. Cai, G.I.N. Waterhouse, X. Qu, B. Yang, S. Lu. *Small Science*, **2** (6), 2200012 (2022). DOI: 10.1002/smssc.202200012
- [3] М.Ю. Хмелева, К.А. Лаптинский, Т.А. Доленко. *Опт. и спектр.*, **131** (6), 797–804 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.06.55913.104-23
- [4] O.E. Sarmanova, K.A. Laptinskiy, S.A. Burikov, G.N. Chugreeva, T.A. Dolenko. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **286**, 122003 (2023). DOI: 10.1016/j.saa.2022.122003
- [5] S. Wu, C. Zhou, C. Ma, Y. Yin, C. Sun. *J. Chemistry*, **2022**, 3737646 (2022). DOI: 10.1155/2022/3737646
- [6] F. Yan, X. Sun, T. Ma, Y. Zhang, Y. Jiang, R. Wang, C. Ma, J. Wei, L. Chen, Y. Cui. *Chemical Engineering J.*, **407**, 127801 (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2020.127801
- [7] B. Wang, S. Lu. *Matter*, **5** (1), 110–149 (2022). DOI: 10.1016/j.matt.2021.10.016
- [8] A.M. Vervalde, K.A. Laptinskiy, G.N. Chugreeva, S.A. Burikov, T.A. Dolenko. *J. Phys. Chem. C*, **127** (44), 21617–21628 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05231
- [9] X. Xu, G. Hu, L. Mo, Y. Li, H. Wei, B. Lei, X. Zhang, C. Hu, J. Zhuang, Y. Liu. *Nanoscale*, **13**, (2021). DOI: 10.1039/D0NR08128K
- [10] S. Kazaryan, V. Nevolin, S. Pilosyan. *Advanced Materials*, 5–21 (2021). DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-5-21
- [11] H.J. Lee, J. Jana, Y.-L. Thi Ngo, L.L. Wang, J.S. Chung, S.H. Hur. In *Materials Research Bulletin*, **119**, 110564 (2019). DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.110564
- [12] J. Catalan. In: *Handbook of Solvents* (ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2001).
- [13] Б.Н. Тарасевич. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы* (МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2012).
- [14] R.T. Morrison, R.N. Boyd. *Organic Chemistry* (Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1967).
- [15] Q. Zhang, R. Wang, B. Feng. et al. *Nat. Commun*, **12**, 6856 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-27071-4
- [16] M. Xie, F. Zhang, H. Peng, Y. Zhang, Y. Li, Y. Xu, J. Xie. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, **176**, 462–470 (2019). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.01.028
- [17] A.N. Emam, S.A. Loutfy, A.A. Mostafa, H. Awad, M.B. Mohamed. *RSC Adv.*, **7**, 23502–23514 (2017). DOI: 10.1039/C7RA01423F
- [18] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).
- [19] S. Hemdan, A. Mansour, F. Ali, Almandumah. *Journal of Science and Human Studies*, **62**, 1–21 (2019). DOI: 10.37376/1571-000-062-004
- [20] B. Averill, P. Eldredge. *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications* (Saylor Academy, 2012).
- [21] A.M. Vervalde, A.V. Lachko, O.S. Kudryavtsev, O.A. Shenderova, S.V. Kuznetsov, I.I. Vlasov, T.A. Dolenko. *J. Phys. Chem. C*, **125** (33), 18247–18258 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03331