

06

Этапы синтеза углеродных точек из лимонной кислоты и этилендиамина: ИК-спектроскопия

© А.М. Вервальд,¹ К.А. Лаптинский,² М.Ю. Хмелева,¹ Т.А. Доленко¹

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

²Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия
e-mail: alexey.vervald@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 30 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2024 г.

Принято к публикации 30 сентября 2024 г.

Углеродные точки, синтезируемые гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина, имеют квантовый выход люминесценции, существенно зависящий от условий синтеза и при определенных параметрах синтеза достигающий более 90%. Для выяснения причин зависимости оптических свойств углеродных точек от параметров синтеза необходимо понимать, как при этом меняется их структура. С этой целью исследовалась взаимосвязь структурных изменений и оптических свойств углеродных точек на различных этапах их гидротермального синтеза из смеси лимонной кислоты и этилендиамина в соотношении 1 : 1, достигнутых за 3 h синтеза при изменяющейся температуре от 80 до 200 °С с шагом 20 °С. Были определены температурные границы этапов синтеза углеродных точек и изменений их структурных и оптических свойств: начало синтеза люминесцирующих структур; этап активной дегидратации и карбонизации углеродных точек с сопутствующим ростом количества как люминесцирующих, так и нелюминесцирующих хромофорных структур; продолжение карбонизации, ведущее к постепенному разрушению люминесцирующих структур. Проанализировано изменение химических связей в продуктах реакции в процессе синтеза по мере увеличения температуры.

Ключевые слова: фотолюминесценция, люминофоры, спектроскопия, гидротермальный синтез.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59713.280-24

Введение

Углеродные точки (УТ), впервые синтезированные в 2004 г. [1], быстро привлекли к себе интерес, когда стало ясно, что эти фотолюминесцирующие наночастицы возможно синтезировать десятком различных методов из сотен различных прекурсоров: сверху–вниз из углеродных макро-материалов или снизу–вверх из практически любой сложной смеси органических молекул [2–6]. Источником фотолюминесценции УТ могут быть поверхностные состояния, дефекты в ядрах УТ, отдельные молекулярные люминофоры, встроенные в структуру УТ, или же само ядро УТ за счет эффекта квантового ограничения, если оно обладает кристаллической структурой [2–4,7,8]. В зависимости от структуры УТ спектр их люминесценции может лежать в широком спектральном диапазоне от ультрафиолета до красной области [2–4]. Интенсивность люминесценции УТ по-разному зависит от параметров окружения: температуры, pH, наличия определенных молекул или ионов [9–13]. Большое разнообразие оптических свойств УТ в сочетании с их нетоксичностью, биосовместимостью, химической стабильностью, открывает возможность их целенаправленного подбора в задачах наносенсорики, оптоэлектроники, биомедицины [4,14,15].

Квантовый выход люминесценции (КВЛ) УТ является наиболее используемым параметром для сравнения различных УТ между собой. Если для большинства УТ значения КВЛ лежат в диапазоне от единиц до нескольких десятков процентов, КВЛ некоторых УТ может достигать значений более 90 % [6,16–18]. Именно такие значения КВЛ достигаются для УТ, синтезируемых гидротермальным методом из лимонной кислоты (ЛК) и этилендиамина (ЭДА) [16–18]. Однако такое значение КВЛ достигается не всегда, оно зависит от основных параметров синтеза — соотношения количества прекурсоров, температуры и времени синтеза наночастиц, причем такая зависимость не монотонна [18–21].

Последние результаты, полученные путем анализа морфологии, карт возбуждения/испускания люминесценции и результатов диализа УТ из ЛК и ЭДА [21–23], указывают на то, что высокий КВЛ УТ из ЛК и ЭДА обусловлен молекулярными люминофорами, представляющими собой кополимеры ЛК и ЭДА. Предполагается, что эти люминофоры являются свободными или присоединенными к полимерному каркасу УТ. Авторы [21] в качестве таких люминофоров рассматривают производные цитразиновой кислоты. Результаты измерений методом количественного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) свидетельствуют

о том, что таким люминофором может быть молекула ИРСА (5-оксо-1,2,3,5-тетрагидроимидазо[1,2-а]пиридин-7-карбоновая кислота или 5-охо-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[1,2-a]pyridine-7-carboxylic acid) [19,22]. Авторы [22] оценили, что количество этих молекул в УТ, синтезированных из ЛК и ЭДА посредством микроволнового излучения 360 W в течение 3 min, составляет 18 ± 2 wt. %.

В процессе гидротермального синтеза УТ из ЛК и ЭДА количество люминесцирующих структур в них изменяется [21]. Такое изменение обусловлено химическими процессами, характерными для гидротермального синтеза УТ: дегидратацией, полимеризацией, карбонизацией и пассивацией органическими молекулами [24–28]. В нашей предыдущей работе [29], посвященной исследованию свойств УТ, синтезированных из ЛК : ЭДА 1 : 2 (соотношение карбоксильных и аминогрупп в таком случае 3 : 4) при 140°C в течение 0.5–6 h, было подтверждено наличие нескольких стадий в синтезе УТ и установлено, что длительная карбонизация УТ ведет к разрушению их люминофоров. Однако химические процессы, происходящие при других параметрах синтеза, в частности, при избытке карбоксильных групп ЛК над аминогруппами ЭДА, могут существенно отличаться. Как показали результаты работы [29], спектроскопия ИК поглощения обеспечивает большой объем информации о процессах трансформации УТ в процессе гидротермального синтеза при разных параметрах.

В настоящей работе методами флуоресцентной спектроскопии, оптического поглощения и спектроскопии ИК поглощения были исследованы люминесцентные и структурные свойства УТ на разных этапах гидротермального синтеза наночастиц из смеси ЭДА:ЛК 1 : 1 в течение 3 h при изменении температуры синтеза от 80 до 200°C с шагом 20°C .

1. Материалы и методы

1.1. Синтез УТ

Синтез УТ проводился гидротермальным методом из ЛК (моногидрат, Русхим, ЧДА) и ЭДА (производство АО „ЭКОС-1“, ОСЧ) в бидистиллированной деионизованной воде (проводимость $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$, система очистки воды Millipore Milli-Q). Для этого 10.53 g ЛК смешивались с 3.35 mL ЭДА и разбавлялись водой до объема 500 mL (концентрации ЛК и ЭДА составляли 0.1 M , т.е. соотношение прекурсоров ЛК:ЭДА равнялось 1 : 1, соотношение их карбоксильных и аминогрупп 3 : 2). Автоклавы с полученной смесью прекурсоров выдерживались в муфельной печи Спутник (Россия) в течение 3 h при одной из температур в диапазоне их изменения 80 – 200°C с шагом 20°C . После этого автоклавы вынимались из печи и естественным путем охлаждались до комнатной температуры. Синтезированные таким образом образцы УТ пропускались через мембранный фильтр с размерами пор $0.22 \mu\text{m}$.

1.2. Методы исследования УТ

Величина pH растворов УТ измерялась с помощью pH-метра Аквилон И-500 (Россия), дзета-потенциалы и гидродинамические размеры — с помощью прибора Malvern ZetaSizer Nano ZS (Великобритания).

Спектры ИК поглощения концентрированных гелей УТ регистрировались с помощью FTIR-спектрометра Bruker INVENIO R (Германия) в режиме нарушения полного внутреннего отражения (НПВО). Гели получались путем нанесения $15 \mu\text{L}$ водного раствора УТ на алмазный кристалл размером $2 \times 2 \text{ mm}$ приставки НПВО и высушивания под постоянным потоком комнатного воздуха в течение 10–15 min.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) водных растворов УТ регистрировались с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000 (Япония), спектры оптической плотности — спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Япония). Спектры ФЛ и оптической плотности синтезированных образцов УТ регистрировались после их разбавления водой до состояния, при котором оптическая плотность на длине волны 345 nm составляла ~ 0.1 . Такое разбавление проводилось для исключения эффекта внутреннего фильтра (ЭВФ) [30], обусловленного поглощением средой как возбуждающего, так и излучаемого УТ света. Все значения разбавления см. в таблице.

КВЛ УТ определялся для разбавленных растворов методом эталонного красителя [30] по формуле

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

где Q — КВЛ углеродных точек, OD — оптическая плотность, I — интегральная интенсивность ФЛ, n — показатель преломления среды, индекс „r“ указывает на аналогичные параметры эталонного красителя — сульфата хирина в водном растворе серной кислоты (концентрация H_2SO_4 составляла 0.05 M). Все параметры определялись для длины волны $\lambda_{ex} = 345 \text{ nm}$, в качестве Q_r использовалось значение 58%, определенное для близкой длины волны возбуждения 350 nm [30].

2. Характеризация и фотолюминесцентные свойства УТ

Водные суспензии синтезированных УТ имели значения pH, уменьшающиеся при изменении температуры синтеза от 80 до 120°C от значения 5.1 до 4.6, а затем монотонно растущие до значения 6.9 для УТ 200°C (см. таблицу). При разбавлении растворов (см. ниже) pH приближался к значению 6.5. Отметим, что в пределах значений pH 5–7 фотолюминесценция углеродных наночастиц, в том числе УТ из ЛК и ЭДА, не меняется [11,12,31]. Это означает, что полученные в результате исследований и описанные ниже изменения в оптических свойствах УТ, синтезированных при разных

Параметры исследованных растворов УТ: pH и использованная степень разбавления (СР) образцов, характеристики фотолуминесценции УТ на длине волны $\lambda_{ex} = 345$ nm: значения меры интенсивности и квантовых выходов луминесценции синтезированных УТ

Параметры	УТ, синтезированные при разных температурах						
	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Температура синтеза	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
pH неразбавленных образцов	5.1	4.9	4.6	4.8	5.3	6.0	6.9
СР	–	9.1	1001	3001	2801	834.3	601
$\lg(I_{int} [\text{instrument un.}] \cdot \text{СР})$	4.9	6.9	9.0	9.4	9.3	8.9	8.6
КВЛ*	15.8 %	76.0 %	88.6 %	77.0 %	66.8 %	65.9 %	61.7 %

Примечание. * статистическая ошибка определения КВЛ методом эталонного красителя составляет порядка 10% от полученного значения.

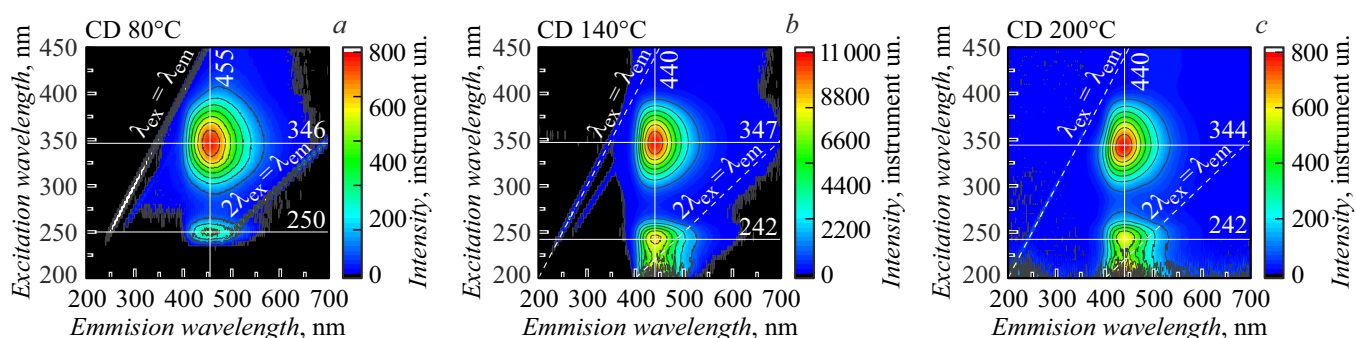


Рис. 1. Карты возбуждения/испускания фотолуминесценции водного раствора: *a* — УТ 80 °C, ни как не разбавленного, *b* — УТ 140 °C, разбавленного в 3001 раз, *c* — УТ 200 °C, разбавленного в 601 раз.

температурах, не связаны с изменениями pH их окружения.

Дзета-потенциалы синтезированных частиц имели куполообразные распределения с шириной на полувысоте порядка 10 mV, центр которых при увеличении температуры синтеза от 80 до 200 °C постепенно сдвигался от 2 до –5 mV. Крупные наночастицы с такими значениями дзета-потенциалов обычно значительно агрегируют [32,33], однако синтезированные УТ из ЛК и ЭДА содержали в основном фракцию с гидродинамическим размером 0.7–1.3 nm с редким включением частиц ~ 10 nm. Такое распределение размеров указывает на механизм коллоидной стабильности, обусловленный стабильностью гидратированных молекул, а не величиной модуля дзета-потенциала.

Полученные карты возбуждения/испускания фотолуминесценции водных растворов всех синтезированных УТ оказались похожими друг на друга (примеры см. на рис. 1): они имеют два явных максимума, расположенных в районе $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 345/440$ и $242/440$ nm/nm. Исключение составляет фотолуминесценция раствора образца УТ 80 °C, для которого максимум испускания луминесценции расположен в районе $\lambda_{em} = 455$ nm. Наблюдается также различие в интенсивности фотолуминесценции образцов: если для УТ 80 °C максимальное ее значение имеет порядок 800 instrument un., то для УТ 140 °C — 14000 instrument un. Это различие в

интенсивности излучения образцов УТ оказывается еще больше, если учесть разную степень разбавления синтезированных УТ (см. ниже). Отметим также, что практически идентичной формой карт люминесценции с максимумами в районе $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 350/440$ и $242/440$ nm/nm обладают и УТ, синтезированные из ЛК:ЭДА 1 : 2 при температуре 140 °C в течение 0.5–6 h, исследованные нами ранее [29]. Сходство карт люминесценции между всеми УТ из ЛК:ЭДА 1 : 1 и 1 : 2 говорит о том, что структура электронных переходов, ответственных за их люминесценцию, практически одинакова, а избыток — NH₂ групп ЭДА относительно –COOH групп ЛК при отношении ЛК:ЭДА 1 : 2 приводит лишь к сдвигу положения максимума полосы поглощения на 5 nm без изменения положения максимума полосы испускания ФЛ.

Два максимума ФЛ на картах люминесценции синтезированных УТ в районе $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 345/440$ и $242/440$ nm/nm (рис. 1) соответствуют двум выделенным полосам поглощения УТ на 242 и 345 nm (рис. 2, *a*), обусловленным электронными переходами $\pi - \pi^*$ C=C и/или C–N связей и $n - \pi^*$ переходами C=O, C–N и/или C–OH связей в sp^3 -доменах, соответственно [8,34]. Сходство спектров испускания при возбуждении на этих двух длинах волн, что наблюдается даже когда максимум излучения в случае УТ 80 °C сдвинут на 15 nm, позволяет предположить, что наблюдаемые два максимума ФЛ обусловлены одним и тем же излучательным центром

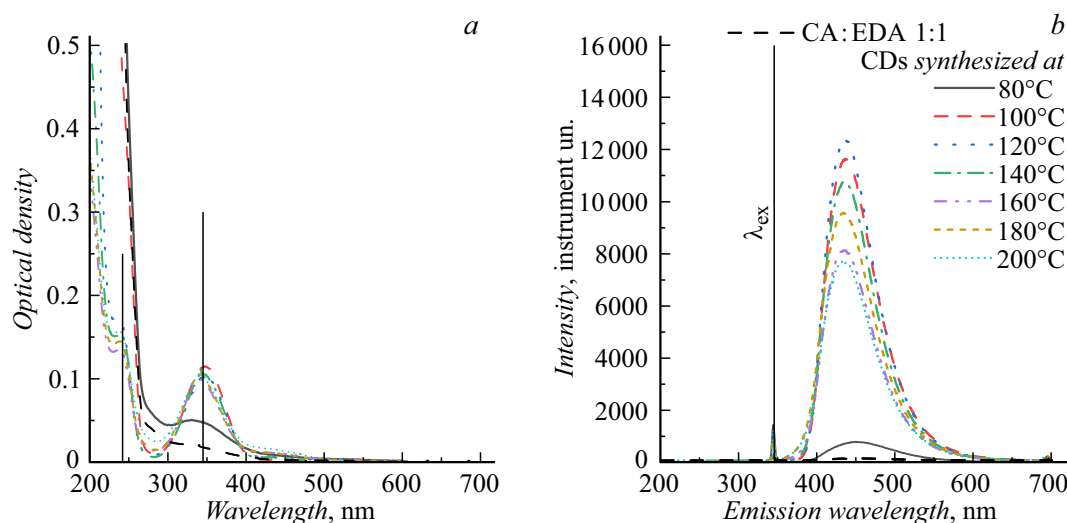


Рис. 2. Спектры оптической плотности (а) и фотолюминесценции (b) исследованных водных растворов УТ.

УТ, обладающим двумя разным путями возбуждения (рис. 1).

В таблице представлены рассчитанные значения КВЛ при возбуждении основного из двух максимумов люминесценции на 345 nm (рис. 2, b). Из анализа соответствующих спектров оптической плотности (рис. 2, a) видно, что максимальное значение КВЛ 88.6 % для УТ 120 °С соответствует спектру оптического поглощения с наименьшим пьедесталом под полосой поглощения с максимумом на 345 nm, тогда как меньшие значения КВЛ, например, КВЛ 15.8 % для УТ 80 °С, соответствуют спектрам оптического поглощения с большим пьедесталом под этой полосой поглощения (рис. 2, a). С учетом разной степени разбавления образцов данный результат говорит о том, что с ростом числа поглощающих продуктов синтеза при повышении температуры реакции количество люминесцирующих структур растет быстрее, чем поглощающих, но несветящихся. При 120 °С достигается максимум этого соотношения, поглощение люминесцирующих структур становится доминирующим.

Отметим, что поглощение на длине волны 345 nm различных синтезированных УТ отличалось на порядки, в связи с чем для достижения оптической плотности на этой длине волны ~ 0.1 с целью исключения ЭВФ потребовалось использовать разную степень разбавления (СР) растворов образцов (см. таблицу). При таком разбавлении происходит пропорциональное уменьшение концентрации люминесцирующих частиц, и соответственно уменьшение интенсивности их люминесценции. Для корректного сравнения интенсивности фотолюминесценции синтезированных УТ (напомним, что для всех УТ был использован один и тот же раствор прекурсоров) требуется проводить сравнение их интегральной интенсивности люминесценции I_{int} , умноженной на СР. Десятичный логарифм такой величины представлен в

таблице. Видно, что интенсивность люминесценции для разных неразбавленных растворов УТ различается на 4.5 порядка. С учетом сходства форм карт люминесценции всех образцов это говорит о том, что и количество синтезируемых люминесцирующих структур в образцах различается на 4–5 порядков.

3. ИК спектроскопия УТ

Полученные в работе спектры ИК поглощения УТ (рис. 3) свидетельствуют о сложной структуре синтезируемых частиц, меняющейся в зависимости от температуры синтеза. Во всех спектрах УТ наблюдается широкая полоса поглощения в области $2300\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями –ОН-групп адсорбированной на поверхность частиц воды (в районе $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) и колебаниями элементов функциональных групп поверхности самих наночастиц: карбоксильными и гидроксильными группами (в районе $2300\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$).

Две полосы с максимумами в районе 1700 и 1780 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям С=О-связей в разном окружении [35]. При этом первая из этих полос в спектрах смеси прекурсоров и УТ 80 °С располагается ближе к 1710 cm^{-1} и лишь при 120 °С сдвигается в сторону меньших волновых чисел в район 1700 cm^{-1} . Полоса с максимумом на 1780 cm^{-1} становится заметной только при температуре синтеза наночастиц выше 120 °С. Сдвиг полосы поглощения С=О-колебаний в сторону более низких частот характерен для меньших степеней оксидизации углерода, т.е. наблюдаемый сдвиг этой полосы на 10 cm^{-1} указывает на разрушение карбоксильных групп –COOH, оставшихся от непрореагировавших с ЭДА молекул ЛК, и их заменой на карбонильные группы $R_1\text{--}(C=O)\text{--}R_2$. Этот процесс подтверждается исчезновением при тем-

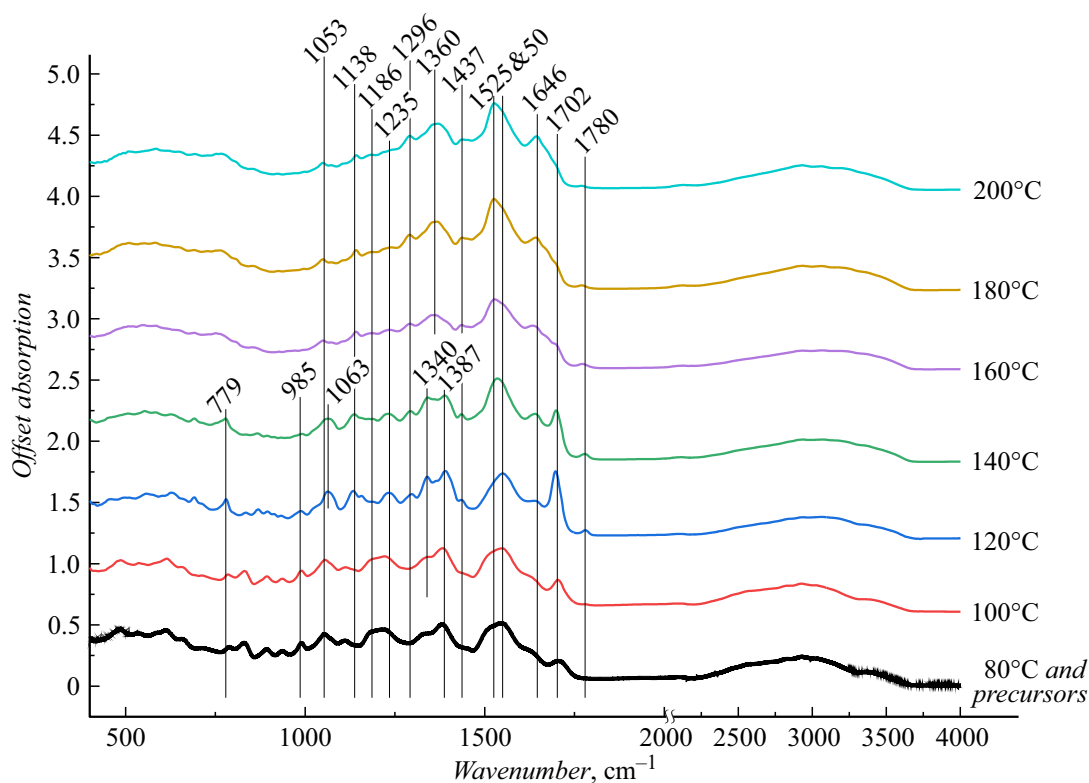


Рис. 3. Спектры ИК поглощения смеси прекурсоров УТ и УТ, синтезированных при различных температурах синтеза.

пературе синтеза 120°C полосы с максимумом в районе 1186 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями С–О карбоксильных групп (рис. 3). Полоса же с максимумом на 1780 cm^{-1} соответствует колебаниям групп С=О сопряженных ангидридов $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$. Сдвиг и появление новой полосы говорит об этапе полимеризации молекул прекурсоров через карбоксильную связь. Однако для УТ с температурой синтеза больше 160°C наблюдается уменьшение интенсивностей обеих этих полос, С=О-связи для них в большой степени разрушаются. Наличие и постепенное преобразование карбоксильных групп в УТ, синтезированных из ЛК и ЭДА, наблюдаемое в настоящей работе, характерно только для случая, когда количество амидных групп ЭДА меньше, чем количество карбоксильных групп ЛК: при соотношении ЛК:ЭДА 1 : 2 (т.е. при соотношении групп прекурсоров $-\text{COOH}$ к $-\text{NH}_2$ 3 : 4) в спектрах смеси прекурсоров групп С=О уже не наблюдается.

В районе 1640 cm^{-1} находится деформационная полоса ОН колебаний (рис. 3). Начиная с температуры синтеза 120°C , появляется и растет полоса с максимумом в районе 1646 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями С=C-связей [36,37] и указывающая на рост карбонизации прекурсоров. Отметим, что этот рост происходит одновременно с отмеченным выше распадом карбоксильных групп и оставшихся С=О-связей.

В спектрах ИК поглощения УТ также наблюдаются полосы симметричных (1387 cm^{-1}) и ассиметричных

(1550 cm^{-1}) валентных колебаний нитрогрупп $-\text{NO}_2$. При температурах синтеза наночастиц выше 120°C интенсивность поглощения полос $-\text{NO}_2$ уменьшается, однако происходит рост полосы с максимумом в районе 1525 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями нитрогрупп $-\text{N}=\text{O}$ (рис. 3). Наличие нитро- и нитрогрупп во всех УТ и смеси прекурсоров, их отсутствие в молекулах отдельных прекурсоров, а также одновременное отсутствие полос колебаний аминогрупп $-\text{NH}_2$ и метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ этилендиамина ($3400-3250$ и $2800-3000\text{ cm}^{-1}$) в спектрах смеси прекурсоров, а затем и в спектрах УТ, указывают на активное взаимодействие молекул прекурсоров еще до начала синтеза. При повышении температуры синтеза УТ до 120°C и выше образовавшиеся при смешивании прекурсоров нитрогруппы преобразуются в нитрогруппы: происходит процесс дегидратации.

Помимо перечисленных выше, в спектрах ИК поглощения УТ, синтезированных в настоящей работе из ЛК:ЭДА 1:1 в течение 3 h при различных температурах, наблюдаются также полосы поглощения с максимумами в районе 1437 , 1387 , 1360 , 1340 , 1296 , 1235 , 1138 , 1063 , 1053 , 985 , 779 cm^{-1} и другие (рис. 3). Эти полосы обусловлены различными колебаниями связей С–N, N–H, С–N, С–O и др. групп, однако их точная интерпретация без знания структуры синтезируемых частиц невозможна. В то же время можно отметить общий характер поведения всех этих полос: в смеси прекурсоров и УТ,

синтезированных при 80 и 100 °С, наблюдается один набор полос, в спектрах, синтезированных при 120 и 140 °С УТ, появляются ярко выраженные новые полосы, а в спектрах УТ, синтезированных при 160–200 °С, большинство максимумов — и „старых“, и новых — размываются. Узкие выраженные полосы при этом говорят о большом количестве одинакового типа химических связей в структуре синтезируемых частиц, тогда как размывание полос говорит о разнообразии в ближайшем окружении этих химических связей.

Описанные выше изменения в структуре химических связей УТ в процессе гидротермального синтеза при увеличении температуры от 80 до 200 °С, определенные по спектрам ИК поглощения, коррелируют с изменениями фотолюминесцентных свойств синтезированных УТ (см. таблицу). Смесь прекурсоров и УТ, синтезированные при 80 °С, не люминесцируют или люминесцируют слабо, что видно из полученных значений логарифма интенсивности люминесценции и КВЛ образцов (см. таблицу). В результате синтеза УТ при 100 °С интенсивность люминесценции в них растет на два порядка относительно интенсивности люминесценции УТ 80 °С, что сопровождается также значительным повышением КВЛ, однако эта интенсивность все еще на два порядка меньше максимального значения (см. таблицу). Спектры ИК поглощения прекурсоров и УТ, синтезированных при 80 и 100 °С, похожи друг на друга: химическая реакция синтеза люминесцирующих структур при таких температурах идет медленно и за 3 h не успевает изменить большую долю связей между молекулами. Во время синтеза УТ при температурах 120 и 140 °С происходят процессы дегидратации, карбонизации и полимеризации: нитрогруппы переходят в нитрозогруппы, образуются С=С-связи, карбоксильные группы „теряют“ —ОН-связи и „замыкаются“ на углерод или на такие же группы других молекул, создавая сопряженные ангидриды. Причем эти образовавшиеся структуры обладают наиболее выраженным однообразием химических связей среди всех синтезированных УТ. При 120 °С синтезируется в 100 раз больше люминесцирующих структур, чем при 100 °С, что обеспечивает наибольший КВЛ среди исследованных УТ — наибольшее отношение люминесцирующей фракции к лишь поглощающей. Синтез же при 140 °С приводит к продолжению синтеза люминесцирующей фракции — ее количество растет еще в 2.5 раза — однако увеличивается и количество поглощающей, но не люминесцирующей фракции: КВЛ падает (см. таблицу). При температуре синтеза УТ от 160 до 200 °С в течение времени синтеза 3 h происходит более активная карбонизация УТ, сопровождающаяся разрушением С=О-связей и увеличением разнообразия в ближайшем окружении большинства химических связей в УТ. Анализ люминесцентных свойств УТ позволяет заключить, что на этом этапе синтеза часть люминесцирующих структур УТ разрушается.

Заключение

В работе была исследована взаимосвязь структурных изменений и оптических свойств УТ на различных этапах их гидротермального синтеза из смеси ЛК и ЭДА в соотношении 1 : 1 в течение 3 h в широком диапазоне изменения температур от 80 до 200 °С. Информация о структурных особенностях УТ была получена методом спектроскопии ИК поглощения.

Установлено следующее:

- при смешивании прекурсоров ЭДА и ЛК при комнатной температуре атомы азота ЭДА вступают в реакцию с карбоксильными группами ЛК с образованием нитро- и нитрозогрупп;

- в процессе 3-х часового синтеза УТ при температуре от 80 до 100 °С заметных в спектрах ИК поглощения преобразований химических связей в продуктах реакции не наблюдается. Однако начинают синтезироваться люминесцирующие структуры с максимумами люминесценции в районе $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 345/440$ и $242/440$ nm/nm, количество которых при увеличении температуры растет, что обеспечивает рост КВЛ от 15.8 до 76 %;

- при более высоких температурах от 120 до 160 °С за 3 h синтеза происходят существенные изменения в структуре УТ: -NO₂-группы заменяются на -N=O, образуются С=С-связи и сопряженные ангидриды. Эти изменения свидетельствуют о процессах дегидратации, карбонизации и полимеризации в реакционной среде. Именно на этих этапах синтеза наблюдается наибольшая интенсивность ФЛ и КВЛ УТ, т.е. существенный рост люминесцирующих структур;

- согласно данным спектроскопии ИК поглощения, при еще больших температурах синтеза от 160 до 200 °С карбонизация становится весьма активной. Она сопровождается разрушением С=О-связей и значительным увеличением разнообразия в окружении связей УТ. КВЛ и интенсивность люминесценции УТ при этом падает, т.е. на этом этапе синтеза люминесцирующие структуры УТ разрушаются.

Установленная взаимосвязь структурных изменений и оптических свойств УТ на различных этапах их гидротермального синтеза из смеси ЛК и ЭДА позволяет выбрать для успешного решения конкретных задач оптимальные условия синтеза не только для синтеза УТ с заданными люминесцентными свойствами, но и с заданными химическими связями. Тем самым проведенная работа демонстрирует важность измерений спектров ИК поглощения синтезируемых УТ для оценки изменений в составе поверхностных групп УТ, однородности или разнообразия в их химических связях, проводимых помимо измерений их фотолюминесцентных свойств.

Благодарности

Часть экспериментальных результатов, использованных в настоящей работе, получена с помощью ИК

фурье-спектрометра, закупленного по Программе развития МГУ (Соглашение № 65 от 04.10.2021).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-01042, <https://rscf.ru/project/23-72-01042/>

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**, 12736 (2004). DOI: 10.1021/ja040082h
- [2] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang. *Nano Res.*, **8**, 355 (2015). DOI: 10.1007/s12274-014-0644-3
- [3] C. Xia, S. Zhu, T. Feng, M. Yang, B. Yang. *Adv. Sci.*, **6**, 1901316 (2019). DOI: 10.1002/advs.201901316
- [4] D. Ozyurt, M.A. Kobaisi, R.K. Hocking, B. Fox. *Carbon Trends*, **12**, 100276 (2023). DOI: 10.1016/j.cartre.2023.100276
- [5] H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji. *Coord. Chem. Rev.*, **498**, 215468 (2024). DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215468
- [6] N.A. Nazibudin, M.F. Zainuddin, C.A.C. Abdullah. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, **101**, 192 (2023). DOI: 10.37934/arfmts.101.1.192206
- [7] M.A. Sk, A. Ananthanarayanan, L. Huang, K.H. Lim, P. Chen. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 6954 (2014). DOI: 10.1039/C4TC01191K
- [8] Y. Zhang, R. Yuan, M. He, G. Hu, J. Jiang, T. Xu, L. Zhou, W. Chen, W. Xiang, X. Liang. *Nanoscale*, **9**, 17849 (2017). DOI: 10.1039/C7NR05363K
- [9] H. Zhang, J. You, J. Wang, X. Dong, R. Guan, D. Cao. *Dyes Pigm.*, **173**, 107950 (2020). DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107950
- [10] X.-J. Xu, S. Ge, D.-Q. Li, Z.-Q. Xu, E.-J. Wang, S.-M. Wang. *Chin. J. Anal. Chem.*, **50**, 103 (2022). DOI: 10.1016/j.cjac.2021.09.005
- [11] A.M. Vervalde, K.A. Laptinskiy, G.N. Chugreeva, S.A. Burikov, T.A. Dolenko. *J. Phys. Chem. C*, **127**, 21617 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05231
- [12] М.Ю. Хмелева, К.А. Лаптинский, Т.А. Доленко. *Опт. и спектр.*, **131**, 797 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59713.280-24 [M.Yu. Khmeleva, K.A. Laptinskiy, T.A. Dolenko. *Opt. Spectr.*, **6**, 752 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59713.280-24]
- [13] A.M. Vervalde, A.D. Salekhov, T.A. Dolenko. *J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys.*, **15** (6), 710 (2022). DOI: 10.17516/1997-1397-2022-15-6-710-717
- [14] M. Jorns, D. Pappas. *Nanomater.*, **11**, 1448 (2021). DOI: 10.3390/nano11061448
- [15] B.D. Mansuriya, Z. Altintas. *Nanomater.*, **11**, 2525 (2021). DOI: 10.3390/nano11102525
- [16] N.A.S. Omar, Y.W. Fen, R. Irmawati, H.S. Hashim, N.S.M. Ramdzan, N.I.M. Fauzi. *Nanomater.*, **12**, 2365 (2022). DOI: 10.3390/nano12142365
- [17] J. Ren, L. Malfatti, P. Innocenzi. *C*, **7**, 2 (2020). DOI: 10.3390/c7010002
- [18] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R.E. Haddad, H. Fan, Z. Sun. *Sci. Rep.*, **4**, 5294 (2014). DOI: 10.1038/srep05294
- [19] Y. Song, S. Zhu, S. Zhang, Y. Fu, L. Wang, X. Zhao, B. Yang. *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5976 (2015). DOI: 10.1039/C5TC00813A
- [20] 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**, 3953 (2013). DOI: 10.1002/anie.201300519
- [21] M. Zhang, X. Long, Y. Ma, S. Wu. *Opt. Mater.*, **135**, 113311 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113311
- [22] P. Duan, B. Zhi, L. Coburn, C.L. Haynes, K. Schmidt-Rohr. *Magn. Reson. Chem.*, **58**, 1130 (2020). DOI: 10.1002/mrc.4985
- [23] J. Manioudakis, F. Victoria, C.A. Thompson, L. Brown, M. Movsum, R. Lucifero, R. Naccache. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 853 (2019). DOI: 10.1039/C8TC04821E
- [24] S. Rodríguez-Varillas, T. Fontanil, Á.J. Obaya, A. Fernández-González, C. Murru, R. Badía-Laiño. *Appl. Sci.*, **12**, 773 (2022). DOI: 10.3390/app12020773
- [25] N. Papaioannou, M.-M. Titirici, A. Sapelkin. *ACS Omega*, **4**, 21658 (2019). DOI: 10.1021/acsomega.9b01798
- [26] S. Tao, T. Feng, C. Zheng, S. Zhu, B. Yang, J. Phys. Chem. Lett., **10**, 5182 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b01384
- [27] Y. Hu, J. Yang, J. Tian, J.-S. Yu. *J. Mater. Chem. B*, **3**, 5608 (2015). DOI: 10.1039/C5TB01005E
- [28] L. Ai, Y. Yang, B. Wang, J. Chang, Z. Tang, B. Yang, S. Lu. *Sci. Bull.*, **66**, 839 (2021). DOI: 10.1016/j.scib.2020.12.015
- [29] А.М. Вервальд, К.А. Лаптинский, М.Ю. Хмелева, Т.А. Доленко. *Опт. и спектр.*, **132** (3), 11 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59713.280-24
- [30] J.R. Lakowicz. ed. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, US, 2006), DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
- [31] 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**, 18247 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03331
- [32] D.J. Pochapski, C. Carvalho dos Santos, G.W. Leite, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli. *Langmuir*, **37**, 13379 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02056
- [33] T. Fiuza, G. Gomide, A.F.C. Campos, F. Messina. *J. Depeyrot, C*, **5**, 74 (2019). DOI: 10.3390/c5040074
- [34] A.N. Emam, S.A. Loutfy, A.A. Mostafa, H. Awad, M.B. Mohamed. *RSC Adv.*, **7**, 23502 (2017). DOI: 10.1039/C7RA01423F
- [35] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd ed. (University of West London, Middlesex, UK., 2001)
- [36] R. Ludmerczki, S. Mura, C.M. Carbonaro, I.M. Mandity, M. Carraro, N. Senes, S. Garroni, G. Granozzi, L. Calvillo, S. Marras, L. Malfatti, P. Innocenzi. *Chem. Eur. J.*, **25**, 11963 (2019). DOI: 10.1002/chem.201902497
- [37] B.C. Smith. *Spectroscopy*, **31** (11), 28 (2016).