

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-06-108-120

УДК 535.372, 535.34

Исследование хироптических свойств углеродных точек, полученных из лимонной кислоты и формамида с добавлением хиральных соединений

Евгения Александровна Степаниденко¹✉, Анна Александровна Ведерникова²,
Александр Михайлович Митрошин³, Ирина Александровна Арефина⁴,
Петр Сергеевич Парфенов⁵, Сергей Александрович Черевков⁶,
Елена Владимировна Ушакова⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

⁷Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR 999077, P. R. China

¹eastepanidenko@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>

²aavedernikova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0003-1467-9512>

³almitroshin@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>

⁴iaarefina@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0003-1280-042X>

⁵psparfenov@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-5983-841X>

⁶s.cherevков@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>

⁷elena.ushakova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

Аннотация

Предмет исследования. Люминесцентные углеродные наночастицы (углеродные точки), полученные из лимонной кислоты, формамида и различных хиральных молекул. **Цель работы.** Установление влияния хиральных молекул, используемых в синтезе углеродных точек, на оптические переходы в длинноволновой области спектра и формирование сигнала кругового дихроизма наночастиц. **Метод.** Образцы углеродных точек были получены двумя способами: (i) одностадийным сольвотермальным синтезом из лимонной кислоты, формамида и различных хиральных молекул, (ii) двухстадийным методом, включающим в себя сольвотермальный синтез ахиральных углеродных точек из лимонной кислоты и формамида с последующей обработкой поверхности наночастиц L-цистеином. Для исследования химического строения и оптических свойств углеродных точек были использованы методы абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Методом спектроскопии кругового дихроизма были исследованы хироптические свойства полученных образцов. **Основные результаты.** При добавлении различных хиральных молекул к смеси прекурсоров, используемых в одностадийном синтезе, удалось получить углеродные точки с различным химическим составом, в частности, с отличающимися поверхностными группами и разными типами центров излучения в спектральной области 350–700 нм. Показано, что использование L-фенилглицина и L-триптофана в процессе одностадийного синтеза приводит к формированию наночастиц с оптическими переходами, как в коротковолновой, так и в длинноволновой области спектра. Установлено, что добавление в ходе одностадийного синтеза L-глутатиона обуславливает формирование углеродных наночастиц с коротковолновым излучением,

а использование L-цистеина практически не вызывает изменений в спектре излучения по сравнению с ахиральными углеродными точками, полученными из лимонной кислоты и формамида. Показано, что оптические свойства хиральных углеродных точек, полученных двухстадийным методом синтеза с использованием L-цистеина, не изменились по сравнению с исходными ахиральными углеродными точками, синтезированными из лимонной кислоты и формамида. При этом в спектрах кругового дихроизма образцов углеродных точек наблюдается сигнал в коротковолновой спектральной области с пиком около 250 нм, обусловленный производными используемых хиральных прекурсоров, прикрепленных к поверхности наночастиц, вне зависимости от способа их получения. **Практическая значимость.** Хиральные углеродные точки перспективны для использования в биомедицине в качестве сенсоров, люминесцентных биомаркеров и проч., поскольку являются биосовместимыми и нетоксичными. Полученные в работе результаты лягут в основу дальнейших исследований по разработке хиральных углеродных наночастиц с длинноволновой люминесценцией.

Ключевые слова: углеродные точки, длинноволновая фотолюминесценция, круговой дихроизм, хиральность

Благодарность: работа поддержана Российским научным фондом, проект № 22-13-00294.

Ссылка для цитирования: Степаниденко Е.А., Ведерникова А.А., Митрошин А.М., Арефина И.А., Парфенов П.С., Черевков С.А., Ушакова Е.В. Исследование хирооптических свойств углеродных точек, полученных из лимонной кислоты и формамида с добавлением хиральных соединений // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 6. С. 108–120. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-108-120>

Коды OCIS: 160.1585, 160.2540, 300.2530.

Study on the chiroptical properties of carbon dots based on citric acid and formamide with addition of various chiral substances

EVGENIIA A. STEPANIDENKO¹✉, ANNA A. VEDERNIKOVA², ALEXANDER M. MITROSHIN³,
IRINA A. AREFINA⁴, PETER S. PARFENOV⁵, SERGEI A. CHEREVKOV⁶, ELENA V. USHAKOVA⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

³Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

⁷Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR 999077, P. R. China

¹estepanidenko@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>

²aavedernikova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0003-1467-9512>

³almitroshin@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>

⁴iaarefina@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0003-1280-042X>

⁵psparfenov@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-5983-841X>

⁶s.cherevkov@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>

⁷elena.ushakova@itmo.ru <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

Abstract

Subject of study. Luminescent carbon nanoparticles (carbon dots), based on citric acid, formamide and various chiral molecules. **Aim of study.** Establishing the influence of chiral molecules used in the synthesis of carbon dots on optical transitions in the long-wavelength spectral region and the formation of the circular dichroism signal of nanoparticles. **Method.** The carbon dot samples were synthesized by two methods: (i) a one-step solvothermal synthesis of carbon dots from citric acid, formamide and various chiral molecules, (ii) a two-step method involving the solvothermal synthesis of achiral carbon dots from citric acid and formamide with subsequent surface treatment with L-cysteine. Absorption and luminescence spectroscopy methods were used to study the chemical structure and optical properties of carbon dots. The chiroptical properties of the obtained samples

were studied using circular dichroism spectroscopy. **Main results.** By adding various chiral molecules to a mixture of precursors used in a one-step synthesis, it was possible to fabricate carbon dots with different chemical compositions, in particular, with different surface groups and different types of emission centers in the spectral region of 350–700 nm. It has been shown that in the process of one-step synthesis, the use of L-phenylglycine and L-tryptophan leads to the formation of nanoparticles with optical transitions in both short- and long-wavelength regions of the spectrum. It has been established that the addition of L-glutathione during the one-step synthesis causes the formation of carbon dots with short-wavelength emission, whereas the addition of L-cysteine causes no changes in the emission of citric acid and formamide-based achiral carbon dots. It has been shown that the optical properties of chiral carbon dots obtained by a two-step synthesis method using L-cysteine did not change compared to the achiral carbon dots synthesized from citric acid and formamide. In the circular dichroism spectra of all samples, a signal at around 250 nm was observed due to derivatives of the used chiral precursors, attached to the surface of nanoparticles, regardless of the method of their preparation. **Practical significance.** Chiral carbon dots are promising in biomedicine as sensors, luminescent biomarkers, etc., because they are biocompatible and non-toxic. The results obtained in this work will serve as the basis for the further fabrication and investigation of chiral carbon nanoparticles with long-wavelength luminescence.

Keywords: carbon dots, long-wavelength photoluminescence, circular dichroism, chirality

Acknowledgment: this work was supported by the Russian Science Foundation, project № 22-13-00294.

For citation: Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A., Mitroshin A.M., Arefina I.A., Parfenov P.S., Cherevko S.A., Ushakova E.V. Study on the chiroptical properties of carbon dots based on citric acid and formamide with addition of various chiral substances [in Russian] // *Opticheski Zhurnal*. 2024. V. 91. № 6. P. 108–120. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-108-120>

OCIS codes: 160.1585, 160.2540, 300.2530.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные точки (С-точки) — это класс люминесцентных наноматериалов, обладающих интенсивным поглощением в области высоких частот спектра, фотолюминесценцией (ФЛ), положение максимума которой может зависеть от длины волны возбуждения, и большим Стоксовым сдвигом [1]. С-точки сочетают в себе ряд уникальных оптических и физико-химических свойств, среди которых высокая фотостабильность, химическая инертность, биосовместимость, благодаря чему их можно применять в различных областях: оптоэлектронике [2], медицине [3], для фотокатализа [4] и в качестве активной среды в оптических сенсорах [5]. Морфологию и оптические свойства С-точек можно контролировать путём изменения комбинации прекурсоров и условий синтеза [6], а также методами постсинтетической обработки [7].

Одной из проблем на сегодняшний день является создание С-точек с эффективной ФЛ в длинноволновой области спектра (более 600 нм), которые интересны в первую очередь для биомедицинских применений. Как правило, для создания центров длинноволновой ФЛ необходимо использовать азотсодержащие прекурсоры. Для таких задач наиболее ча-

сто используются изомеры фенилендиамина, из которых получают С-точки с излучением в области 500–650 нм, а квантовый выход (КВ) ФЛ таких наночастиц достигает 47% [8]. Однако химическая стабильность таких С-точек намного ниже, чем у частиц, полученных из лимонной кислоты (ЛК). Например, С-точки, синтезированные из ЛК, мочевины и диметилформамида (ДМФ) / формамида (ФА) обладают ФЛ в области 550–650 нм с КВ ФЛ до 20–39% [9, 10]. Наша группа недавно синтезировала С-точки на основе ЛК и ФА с максимумом полосы ФЛ на 650 нм и КВ ФЛ, равным 19,7%, а также максимальным химическим выходом в 26%, что позволило уменьшить количество побочных продуктов реакции и расход прекурсоров [11].

Среди интересных оптических характеристик С-точек для будущих биомедицинских применений можно выделить их хиральность. В таких наночастицах наблюдается различный оптический отклик при поглощении оптического излучения с левой и правой круговой поляризацией, это явление называется круговым дихроизмом (КД). Хиральные С-точки являются относительно новым материалом, который привлекает внимание учё-

ных, поскольку такие частицы перспективны для создания на их основе сенсоров, люминесцентных биомаркеров и проч. [12, 13]. Было показано, что можно управлять хиральными свойствами С-точек без изменения их энергетической структуры и люминесцентных свойств [14]. Для формирования сигнала КД С-точек широко распространены два подхода: (1) одностадийный синтез с добавлением хиральных молекул прекурсоров в ходе реакции [15] и (2) формирование ахиральных С-точек с последующей функционализацией их поверхности хиральными молекулами [16, 17]. Во втором случае для связывания с хиральными молекулами зачастую используется метод последовательной обработки N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлоридом (EDC) и N-гидроксисукцинимидом (NHS) для функционализации поверхности С-точек [18], который применим для наночастиц, на поверхности которых много карбоксильных групп. Первый способ одностадийного синтеза является наиболее простым, однако, как было показано в работе [19], высокие температуры и время синтеза могут значительно снизить интенсивность сигнала КД С-точек вплоть до его исчезновения. Кроме того, важным аспектом является тщательная очистка таких наночастиц от хиральных прекурсоров. Как было показано в работе [20], недостаточная очистка приводит к неправильной интерпретации результатов: вместо сигнала КД от С-точек в некоторых работах был зарегистрирован сигнал от свободных хиральных молекул. Таким образом, при всей простоте синтеза и привлекательности хиральных С-точек получение таких наночастиц и интерпретация результатов является сложной и актуальной задачей.

Целью данной работы является установление влияния хиральных молекул, используемых в синтезе углеродных точек, на оптические переходы в длинноволновой области спектра и формирование сигнала кругового дихроизма наночастиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В работе использовались растворители качества Х.Ч. и ОС.Ч.: этанол (98%, Ленреактив, Россия), диметилсульфоксид (ДМСО, не ме-

нее 99,5%), формамид (ФА, не менее 99,5%) (Sigma-Aldrich, Германия). Реагенты: лимонная кислота (ЛК, не менее 99,5%), N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид (EDC, не менее 98%), N-гидроксисукцинимид (NHS, не менее 98%), L-цистеин (cys, не менее 98,5%), L-глутатион (glu, не менее 98,5%), L-фенилглицин (phe, не менее 99%) и L-триптофан (try, не менее 98,5%) (Sigma-Aldrich, Германия). Все химические реагенты были использованы в том виде, в котором они были получены. В ходе экспериментов использовалась деионизированная вода (вода Milli-Q).

Одностадийный синтез хиральных С-точек

При одностадийном синтезе С-точек смесь прекурсоров (ЛК и один тип хиральных соединений) в молярном соотношении 1:1) в 5 мл ФА нагревалась в закрытом автоклаве при температуре 190 °С в течение 8 часов. После этого смесь охлаждалась до комнатной температуры естественным путём. Очистку С-точек проводили в 2 этапа. Сначала, 2–3 мл исходного неочищенного раствора С-точек смешивали с 30 мл этанола, смесь подвергали центрифугированию при 6000 об/мин в течение 15 мин, надосадочную жидкость красного цвета удаляли, а с осадком повторяли процедуру ещё 2–3 раза до тех пор, пока надосадочная жидкость не изменяла цвет на фиолетовый. Далее все полученные образцы были очищены от непрореагировавших молекулярных остатков методом диализа с использованием диализных мешков из целлюлозы с отсечкой по молекулярному весу в 7 кДа (Sigma-Aldrich) в течение 36 часов. Полученные образцы из ЛК с добавлением L-цистеина, L-глутатиона, L-фенилглицина и L-триптофана были обозначены как CD-cys, CD-glu, CD-phe и CD-try, соответственно.

Двухстадийный синтез хиральных С-точек

Ахиральные С-точки из ЛК и ФА были синтезированы и очищены согласно работе [11]. После этого поверхность полученных С-точек была функционализирована. Для этого 8,5 мг ахиральных С-точек растворяли в 5 мл воды, затем последовательно добавляли 15 мг EDC и 15 мг NHS. После добавления каждого реагента смесь перемешивали в течение 20 мин, после чего добавляли 16,6 мг L-цистеина,

далее раствор перемешивали в течение 24 часов и диализировали в течение 2 дней для удаления непрореагировавших молекул.

Методы исследования

Спектры поглощения растворов С-точек были получены на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu); спектры ФЛ образцов были зарегистрированы на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Инфракрасные (ИК) спектры с преобразованием Фурье были получены на ИК спектрофотометре Tensor II (Bruker). Элементный анализ полученных наночастиц был проведён методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью фотоэлектронного спектрометра ESCALAB 250Xi (излучение $AlK\alpha$, энергия фотонов 1486,6 эВ), спектры были записаны в режиме постоянной энергии прохода при 100 эВ для обзорного спектра и при 50 эВ для спектров с высоким разрешением с использованием размера пятна 650 мкм. Спектры поглощения КД были получены на спектрофотометре J-1500 (Jasco). Абсолютный КВ ФЛ образцов в ДМСО при возбуждении на 400 и 500 нм измеряли на спектрофлуориметре RF-6000 (Shimadzu, Киото, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Химическое строение С-точек

Химическое строение С-точек было исследовано методами ИК спектроскопии с преобразованием Фурье и РФЭС. На рис. 1а представлены ИК спектры образцов: CD-cys (кривая 1), CD-glu (кривая 2), CD-try (кривая 3), CD-phe (кривая 4). Наиболее интенсивные полосы, наблюдаемые в ИК спектрах всех образцов в области $1650\text{--}1555\text{ см}^{-1}$, связаны с валентными колебаниями C=O (на $1630\text{--}1620\text{ см}^{-1}$) и деформационными колебаниями N-H (около 1555 см^{-1}). В спектре CD-cys оба пика практически одинаковы по интенсивности, что говорит о наличии как первичных, так и вторичных амидов на поверхности С-точек. В образцах С-точек CD-glu, CD-try и CD-phe вторая полоса немного интенсивнее и, следовательно, на их поверхности больше вторичных амидов. Во всех ИК спектрах наблюдается набор пиков, соответствующий валентным колебаниям C-O и C-N. Пик на 1275 см^{-1} может быть отнесён к группе C(=O)-O, а пик на 1100 см^{-1} можно отнести к C-O-C колебаниям. Пики на 1100 см^{-1} , 1209 см^{-1} , 1275 см^{-1} и 1350 см^{-1}

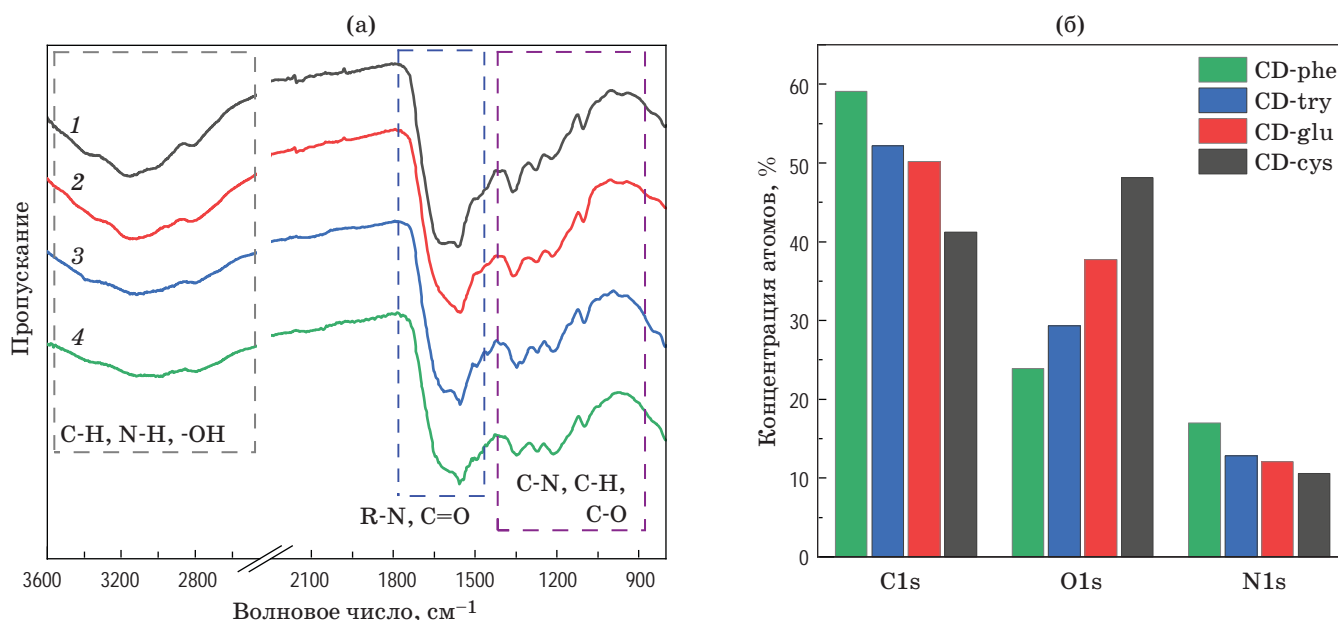


Рис. 1. (а) ИК спектры С-точек: 1 — CD-cys, 2 — CD-glu, 3 — CD-try, 4 — CD-phe; пунктиром обозначены области колебаний разных групп, группы подписаны на рисунке. (б) Относительное атомное содержание элементов С, N и O в %, оценённое по спектрам РФЭС

Fig. 1. (a) FTIR spectra of CDs: 1 — CD-cys, 2 — CD-glu, 3 — CD-try, 4 — CD-phe; by dashed line the regions attributed to characteristic groups are shown, the groups are indicated in the figure. (b) Relative C, N, O content in atomic % from XPS spectra

могут быть вызваны колебаниям ароматических аминов. Пик на 1350 см^{-1} и в области $1470\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям C–H связей в альдегидных и метильных группах на поверхности С-точек, соответственно. В области $2700\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ во всех образцах присутствует широкая полоса, связанная с валентными колебаниями Н-связей. Область $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям N–H групп (амины); в районе 3000 см^{-1} присутствует пики, которые могут быть отнесены к колебаниям –OH групп на поверхности частиц; пики в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным алифатическим и ароматическим колебаниям C – H.

Проведённый РФЭС анализ показал, что химический состав С-точек определяется преимущественно 3 элементами: углеродом (линия C 1s), азотом (линия N 1s) и кислородом (O 1s). Из графика на рис. 1б видно, что количество углерода и азота уменьшается в ряду CD-phe, CD-try, CD-glu, CD-cys, а количество кислорода, наоборот, увеличивается, что соответствует изменению химического состава при добавлении хиральных молекул L-фенилглицина, L-триптофана, L-глутатиона, L-цистеина, имеющих различное соотношение C, O, N в составе.

На рис. 2–4 представлены РФЭС спектры высокого разрешения пиков C 1s, O 1s и N 1s. В спектрах C 1s (рис. 2) всех образцов наблюдается интенсивный пик на 285 эВ , соответствующий C–C и C–H связям, менее интенсивный

пик на $286,3\text{--}287\text{ эВ}$ можно отнести к C–OH и C–O–C или C–N, что хорошо соотносится с ИК спектрами. Слабый пик на $288,5\text{ эВ}$ присутствует в спектрах CD-glu, CD-phe и CD-try и соответствует связям C=O и O=C–N, что соотносится с ИК спектрами и говорит о большем вкладе вторичных аминов, объясняя большее количество углерода и азота, по сравнению с образцом CD-cys.

Из РФЭС спектров высокого разрешения для O 1s видно (рис. 3), что во образцах кислород присутствует преимущественно в двух формах: алифатические связи O–(C=O)–C, и C=O/O=C–N, связанные с ароматическими фрагментами, что соответствует пикам на $532,7\text{ эВ}$ и на $531,1\text{ эВ}$. При этом во всех образцах, кроме CD-phe, первый пик вносит основной вклад в полосу, а в образце CD-phe второй пик почти такой же интенсивный. Данная особенность указывает на меньшее количество кислорода у CD-phe по сравнению с остальными образцами.

Широкие интенсивные пики в области 400 эВ в РФЭС спектрах высокого разрешения для N 1s (рис. 4) говорят о том, что азот в образцах в основном находится в форме аминов, амидов и ароматических C=N–C групп (пиррольные и пиридиновые атомы), а слабоинтенсивные пики в трёх образцах CD-cys, CD-glu и CD-phe на $402,5\text{ эВ}$ говорят о небольшом содержании графитового (замещающего) азота в этих С-точках.

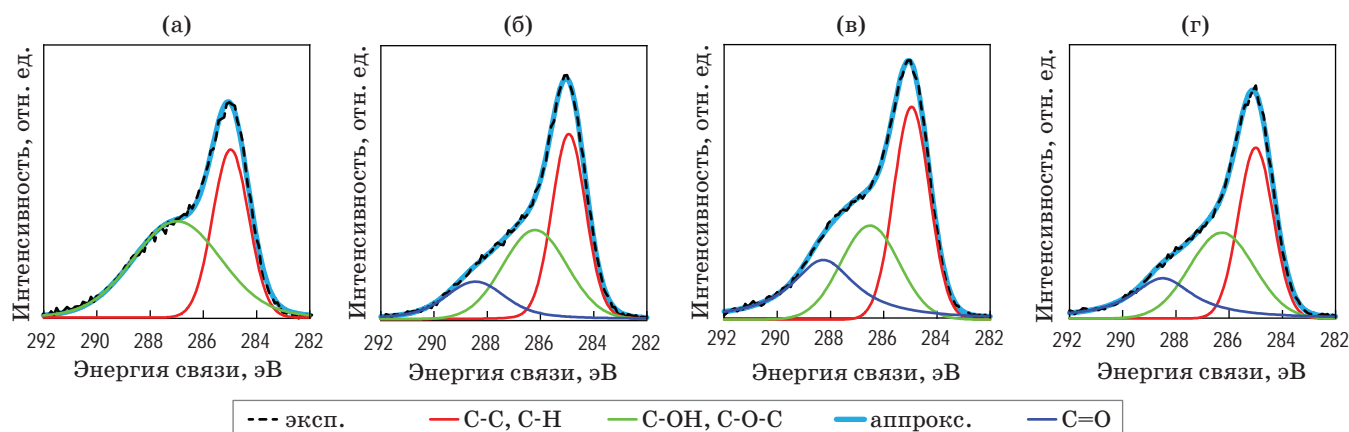


Рис. 2. РФЭС спектры высокого разрешения образцов CD-cys (а), CD-glu (б), CD-phe (в) и CD-try (г) для C 1s; экспериментальные данные (эксп., чёрные пунктирные кривые), аппроксимация (аппрокс., цветные кривые) с характерными полосами, указанными в легенде графиков

Fig. 2. High resolution XPS spectra of the samples CD-cys (a), CD-glu (б), CD-phe (в), and CD-try (г) of C 1s; experimental data (exp., black dashed curves), approximation (fit., colored curves) with corresponding typical bands shown in legend

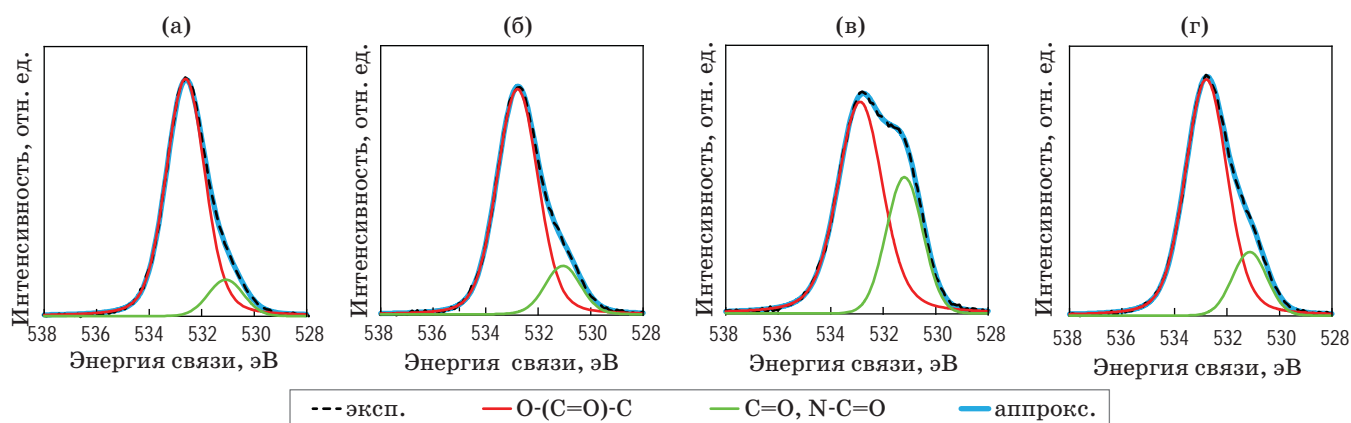


Рис. 3. РФЭС спектры высокого разрешения образцов CD-cys (а), CD-glu (б), CD-phe (в) и CD-try (г) для O 1s; экспериментальные данные (эксп., чёрные пунктирные кривые), аппроксимация (аппрок., цветные линии) с характерными полосами, указанными в легенде графиков

Fig. 3. High resolution XPS spectra of the samples CD-cys (a), CD-glu (б), CD-phe (в) and CD-try (г) of O 1s; experimental data (exp., black dashed curves), approximation (colored curves) with corresponding typical bands shown in legend

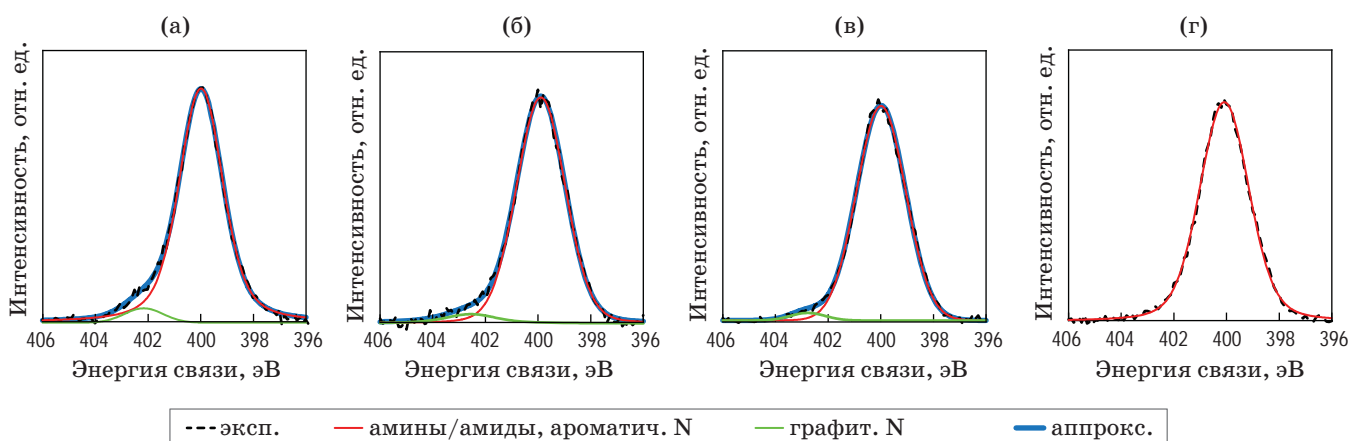


Рис. 4. РФЭС спектры высокого разрешения образцов CD-cys (а), CD-glu (б), CD-phe (в) и CD-try (г) для N 1s; экспериментальные данные (эксп., чёрные пунктирные кривые), аппроксимация (аппрок., цветные кривые) с характерными полосами, указанными в легенде графиков

Fig. 4. High resolution XPS spectra of the samples CD-cys (a), CD-glu (б), CD-phe (в) and CD-try (г) of N 1s; experimental data (exp., black dashed curves), approximation (colored curves) with corresponding typical bands shown in legend

Оптические свойства С-точек

В качестве полярного апротонного растворителя для измерения спектров поглощения и ФЛ С-точек был выбран ДМСО, концентрация наночастиц в ДМСО составила 3–5 мкг/мл. На рис. 5 представлены спектры поглощения, возбуждения ФЛ и ФЛ образцов. В спектрах поглощения в области 400–700 нм во всех образцах наблюдается ряд пиков при-

близительно на 405–425, 455, 498, 535, 560–580, 620 и 680 нм. Пики в области 400–430 и 450–540 нм можно отнести к поглощению в производных органических красителей на основе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с гетероатомами N/O в ядре и на поверхности С-точек. В длинноволновой части спектра на 560–690 нм наблюдаются оптические $n-\pi^*$ -переходы поверхностных

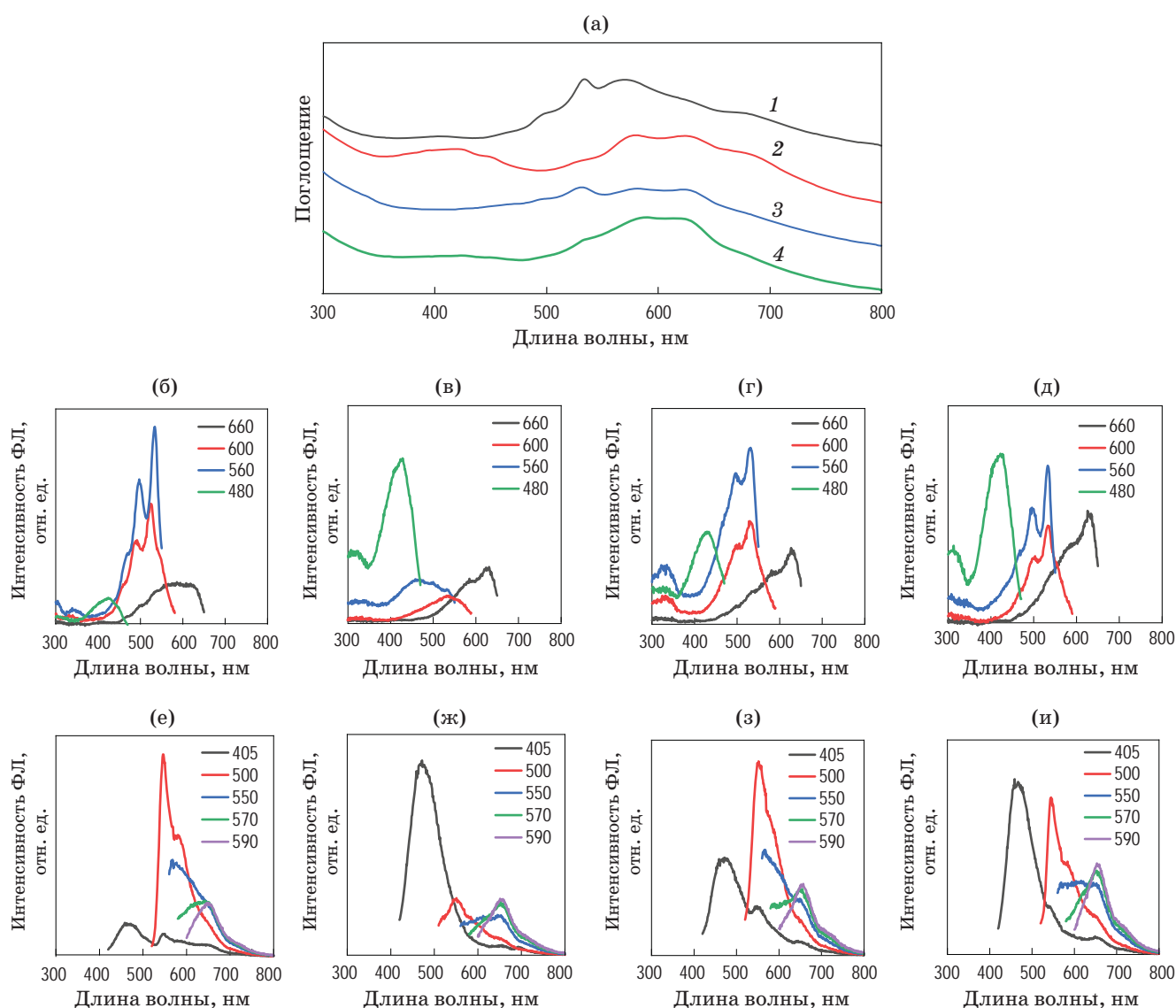


Рис. 5. (а) Спектры поглощения образцов С-точек CD-cys (1), CD-glu (2), CD-try (3), CD-phe (4); (б–д) спектры возбуждения ФЛ и (е–и) спектры ФЛ образцов CD-cys (б, е), CD-glu (в, ж), CD-try (г, з), CD-phe (д, и). Длины волн регистрации (б–д) и возбуждения ФЛ (е–и) указаны в легенде

Fig. 5. (a) Absorption spectra of the samples CD-cys (1), CD-glu (2), CD-try (3), and CD-phe (4); (б–д) PL excitation spectra and (е–и) PL spectra for the samples CD-cys (б, е), CD-glu (в, ж), CD-try (г, з), CD-phe (д, и). Wavelengths of registration (б–д) and excitation (е–и) are shown in legend

молекулярных групп, таких как $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, и $-\text{OH}$, связанных с доменами углерода в sp^2 -гибридизации С-точек. Данные пики также наблюдаются в образце, синтезированном без использования хиральных молекул [11]. Стоит отметить, что в спектрах поглощения образца CD-glu коротковолновые пики наиболее интенсивны по сравнению с другими образцами. Кроме того, максимум поглощения в образце CD-cys на 535 нм сдвинут в коротковолновую область, относительно других образцов (около 620 нм).

Из спектров возбуждения ФЛ и ФЛ (рис. 5б, 5е) видно, что в образце CD-cys наиболее интенсивная полоса излучения обусловлена переходами на 500 нм, что соответствует максимуму поглощения. Максимум ФЛ наблюдается на 550 нм и обусловлен оптическими переходами в производных органических красителей на основе ПАУ, легированных атомами N/O и расположенных в ядре и на поверхности С-точек, что соотносится с ранее установленной химической структурой. КВ ФЛ для

Значение абсолютного КВ ФЛ в % для образцов С-точек в ДМСО

Absolute PL QY of CDs in DMSO

Образец	КВ ФЛ, %	
	Длина волны возбуждения 400 нм	Длина волны возбуждения 500 нм
CD-cys	5	15
CD-glu	4	5
CD-try	5	13
CD-phe	5	10

данной полосы составил 15% (табл.). В образце CD-glu наиболее интенсивной является полоса излучения в области 472 нм (рис. 5в, 5ж) и КВ ФЛ составил 4% при возбуждении на 400 нм (табл.), при этом КВ ФЛ в красной области спектра составил всего 5%. Это можно объяснить более активным участием в синтезе молекул L-глутатиона, который препятствует реакции между ЛК и ФА и образованию ПАУ с длинноволновой ФЛ, вместо этого формируется большее число коротковолновых центров излучения на основе ЛК и L-глутатиона. В случае остальных образцов, CD-try и CD-phe (рис. 5г, 5з и 5д, 5и, соответственно), все типы оптических переходов, наблюдаемые в спектрах поглощения, вносят примерно равнозначный вклад в полосу излучения С-точек: наблюдается коротковолновая полоса ФЛ при возбуждении с длиной волны менее 420 нм; ФЛ на 500–600 нм, соответствующая излучению производных органических красителей на основе ПАУ, легированных атомами N/O, в ядре и на поверхности С-точек; а также длинноволновая полоса ФЛ, возбуждаемая за счёт безызлучательного переноса энергии с более коротковолновых центров ФЛ. В случае CD-try и CD-phe такой характер излучения можно связать с увеличением содержания ароматической подсистемы за счёт использования в ходе синтеза молекул L-триптофана и L-фенилглицина, содержащих ароматические фрагменты, и одновременного формирования множественных групп на поверхности наночастиц, содержащих большое количество аминов, амидов и кислородсодержащих групп. Максимальный КВ ФЛ, равный 10% и 13% для образцов

CD-phe и CD-try (табл.), соответственно, был получен для полосы излучения с максимумом на 550 нм и при возбуждении на 500 нм. Из анализа оптических свойств следует, что молекулы L-цистеина практически не участвуют в формировании оптических центров С-точек, а молекулы L-глутатиона, L-фенилглицина и L-триптофана приводят к увеличению количества оптических центров с переходами в коротковолновой области спектра и уменьшению КВ ФЛ длинноволновой полосы ФЛ.

Исследование хиральности водных растворов С-точек

Как было показано, используемые в ходе синтеза хиральные молекулы повлияли на состав и спектры излучения С-точек. Далее были исследованы хирооптические свойства С-точек в воде, представленные на рис. 6. Концентрация С-точек во время измерения спектров КД составила порядка 0,15 мг/мл. Как видно, во всех спектрах КД С-точек в воде наблюдается полоса в области 250 нм, а длина волны, при которой сигнал КД равен 0, у всех образцов разная. Используемые хиральные молекулы обладают сигналом КД в коротковолновой области до 250 нм [21], таким образом, можно предположить, что наблюдаемый пик в спектрах КД С-точек относится к сигналу хиральных молекул или их производных на поверхности С-точек. В области 450–650 нм в спектрах КД отношение сигнал/шум уменьшается, что не даёт с полной уверенностью говорить о наличии каких-либо сигналов в этой спектральной области.

Наблюдаемые результаты можно объяснить тем, что выбранная за основу комбинация прекурсоров из ЛК и ФА способствует формированию центров излучения в длинноволновой области спектра, которые не взаимодействуют с хиральными молекулами, при этом хиральные молекулы присутствуют на поверхности С-точек. Таким образом, в результате одностадийного синтеза при использовании молекул L-цистеина образуются С-точки, оптические свойства которых практически полностью определяются центром излучения, полученным из ЛК и ФА, при этом молекулы L-цистеина прикрепляются к поверхности С-точек и вносят вклад в сигнал КД. При использовании молекул L-глутатиона, L-триптофана или L-фенилглицина при син-

тезе С-точек образуются оптические центры с переходами, как в коротковолновой, так и в длинноволновой областях спектра, что свидетельствует об участии хиральных молекул не только в формировании поверхности, но и оптических центров С-точек.

Для установления влияния хиральных молекул на спектры КД С-точек при их взаимодействии с поверхностью наночастиц был синтезирован образец С-точек двухстадийным методом. Для этого ахиральные С-точки, синтезированные из ЛК и ФА, были модифицированы L-цистеином по методике, представленной в работе [21] (см. пункт «Методы»). Образец был обозначен как CD-modif., результаты исследования спектральных свойств CD-modif. представлены на рис. 7.

Как видно, поглощение и ФЛ образца CD-modif. схожи с предыдущими образцами (рис. 5а, 5б, 5е и рис. 7а), а в спектре КД также наблюдается слабый сигнал в области 230–250 нм (рис. 6а и рис. 7б). Интенсивность сигнала КД ниже по сравнению с образцом С-точек, полученным одностадийным методом из ЛК, ФА и L-цистеина, что может свидетельствовать о меньшем количестве хиральных молекул, прикрепленных к поверхности С-точек. Это может быть связано с тем, что на поверхности С-точек, синтезированных из ЛК и ФА, содержится множество аминных и амидных групп. При этом карбоксильные группы, благодаря которым можно прикрепить L-цистеин к поверхности С-точек, практически отсутствуют [11]. Можно заключить,

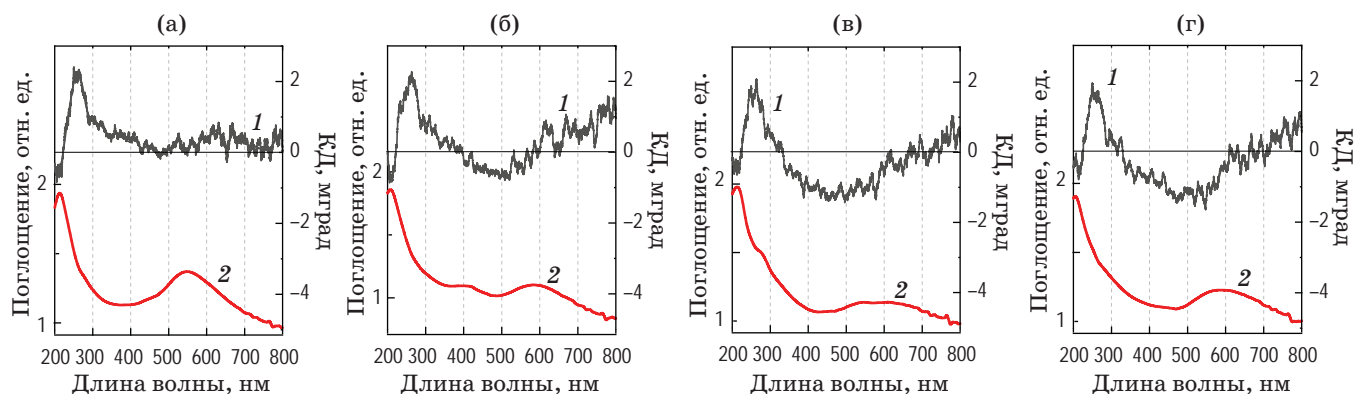


Рис. 6. Спектры КД (1) и спектры поглощения (2) С-точек в воде: (а) CD-cys, (б) CD-glu, (в) CD-try, (г) CD-phe

Fig. 6. Circular dichroism spectra (1) and absorption spectra (2) of CDs in water: (a) CD-cys, (б) CD-glu, (в) CD-try, (г) CD-phe

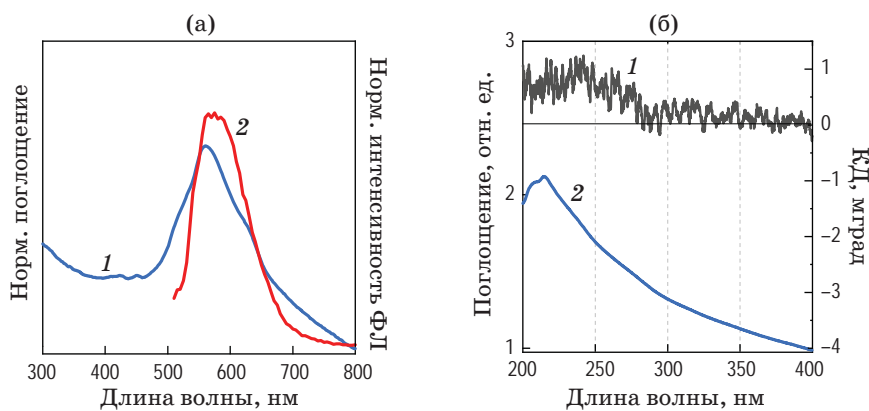


Рис. 7. (а) Спектр поглощения (1) и ФЛ (2) образца CD-modif. в ДМСО, длина волны возбуждения 500 нм. (б) Спектр КД (1) и спектр поглощения (2) CD-modif. в воде

Fig. 7. (a) Absorption spectrum (1) and PL spectrum (2) of CD-modif. sample in DMSO, the excitation wavelength is 500 nm. (б) Circular dichroism spectrum (1) and absorption spectrum (2) of CD-modif. in water

что предложенный распространённый метод модификации поверхности приводит к формированию хиральных С-точек с меньшим содержанием хиральных молекул на их поверхности и, соответственно, является менее эффективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены и исследованы светоизлучающие С-точки, синтезированные из лимонной кислоты, формамида и хиральных молекул. Хиральные С-точки были синтезированы двумя методами: 1) одностадийным методом, заключающимся в добавлении различных хиральных соединений (L-цистеина, L-глутатиона, L-фенилглицина или L-триптофана) к другим прекурсорам в ходе синтеза; 2) двухстадийным методом, заключающимся в формировании ахиральных ядер С-точек и дальнейшей обработки их поверхности с помощью EDC/NHS и L-цистеина. Были исследованы химический состав и строение полученных наночастиц, и установлено влияние используемых хиральных прекурсоров на формируемые оптические переходы в С-точках.

Как показал спектральный анализ, использование хиральных молекул в ходе синтеза приводит к формированию С-точек с похожими оптическими переходами, однако хиральные молекулы могут влиять на формирование центров излучения как внутри С-точек, так и на их поверхности. L-цистеин практически не влияет на положение оптических переходов по сравнению с С-точками, полученными только из ЛК и ФА. L-глутатион участвует в фор-

мировании люминесцентных центров в ядре С-точек с коротковолновой ФЛ. Молекулы, содержащие как аминокгруппы, так и ароматические фрагменты (L-фенилглицин и L-триптофан), способствуют формированию ароматической подсистемы и большему числу энергетических переходов, связанных с поверхностью С-точек. Таким образом, использование хиральных молекул во время синтеза приводит к изменению ФЛ С-точек за счёт вклада в полосу излучения от дополнительных оптических центров. Для всех образцов С-точек, полученных одностадийным методом, наблюдается сигнал КД в области 200–250 нм. Анализ оптических свойств С-точек, модифицированных L-цистеином, показал, что модификация не влияет на центры излучения, обуславливающие полосу люминесценции в области 600–650 нм. Однако сигнал КД образцов С-точек, полученных двухстадийным методом, не отличался от сигнала КД образцов, полученных одностадийным методом. Таким образом, можно сделать вывод, что хиральные С-точки могут быть получены как одностадийным, так и двухстадийными методами с использованием хиральных молекул. При этом их люминесцентные свойства определяются в основном ПАУ, полученными из лимонной кислоты и формамида, а сигнал кругового дихроизма определяется хиральными молекулами, связанными с поверхностью С-точек ковалентной связью. Разработанные методы синтеза могут быть использованы для получения образцов хиральных С-точек для биовизуализации и хирального распознавания в биологических системах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang B., Waterhouse G.I.N., Lu S. Carbon dots: mysterious past, vibrant present, and expansive future // *Trends Chem. Cell Press*. 2023. V. 5. № 1. P. 76–87. <http://doi.org/10.1016/j.trechm.2022.10.005>
2. Fu R., Song H., Liu X. et al. Disulfide crosslinking-induced aggregation: Towards solid-state fluorescent carbon dots with vastly different emission colors // *Chin J Chem*. 2023. V. 41. № 9. P. 1007–1014. <https://doi.org/10.1002/CJOC.202200736>
3. Wang J., Fu Y., Gu Z. et al. Multifunctional carbon dots for biomedical applications: Diagnosis, therapy, and theranostic // *Small*. 2024. V. 20. № 3. P. 2303773. <https://doi.org/10.1002/smll.202303773>
4. Sbacchi M., Mamone M., Morbiato L. et al. Shining light on carbon dots: New opportunities in photocatalysis // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 16. P. e202300667. <https://doi.org/10.1002/CCTC.202300667>
5. Nazri N.A.A., Azeman N.H., Luo Y. et al. Carbon quantum dots for optical sensor applications: A review // *Opt Laser Technol*. 2021. V. 139. P. 106928. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2021.106928>
6. Khavlyuk P.D., Stepanidenko E.A., Bondarenko D.P. et al. The influence of thermal treatment conditions (solvothermal versus microwave) and solvent polarity on the morphology and emission of phloroglucinol-based nitrogen-doped carbon dots // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC). 2021. V. 13. № 5. P. 3070–3078. <https://doi.org/10.1039/d0nr07852b>
7. Kosolapova K.D., Koroleva A.V., Arefina I.A. et al. Energy-level engineering of carbon dots through

- a post-synthetic treatment with acids and amines // *Nanoscale*. 2023. V. 15. № 19. P. 8845–8853. <https://doi.org/10.1039/d3nr00377a>
8. Wang L., Li W., Yin L. et al. Full-color fluorescent carbon quantum dots // *Sci Adv*. 2020. V. 6. № 40. P. eabb6772. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb6772>
 9. Chen D., Xu M., Wu W. et al. Multi-color fluorescent carbon dots for wavelength-selective and ultrasensitive Cu²⁺ sensing // *J Alloys Compd*. 2017. V. 1. 701. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.124>
 10. Wei S., Yin X., Li H. et al. Multi-color fluorescent carbon dots: Graphitized sp² conjugated domains and surface state energy level co-modulate band gap rather than size effects // *Chemistry — A European Journal*. 2020. V. 26. № 36. P. 8129–8136. <https://doi.org/10.1002/chem.202000763>
 11. Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A., Miruschenko M.D. et al. Red-emissive center formation within carbon dots based on citric acid and formamide // *J Phys Chem Lett. American Chemical Society (ACS)*. 2023. V. 14. № 50. P. 11522–11528. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02837>
 12. Shi Y., Su W., Teng Q. et al. Opportunity and application of chiral carbon dots // *Matter*. Elsevier. 2023. V. 6. № 9. P. 2776–2806. <https://doi.org/10.1016/j.MATT.2023.06.011>
 13. Chen X., Yu M., Li P. et al. Recent progress on chiral carbon dots: synthetic strategies and biomedical applications // *ACS Biomater Sci Eng. American Chemical Society*. 2023. V. 9. № 10. P. 5548–5566. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c00918>
 14. Peng Z., Han X., Li S. et al. Carbon dots: Biomacromolecule interaction, bioimaging and nanomedicine // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 343. P. 256–277. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.001>
 15. Liu S., He Y., Liu Y. et al. One-step hydrothermal synthesis of chiral carbon dots with high asymmetric catalytic activity for an enantioselective direct aldol reaction // *Chemical Communications*. 2021. V. 57. № 30. P. 3680–3683. <https://doi.org/10.1039/D1CC00755F>
 16. Zhang M., Ma Y., Wang H. et al. Chiral control of carbon dots via surface modification for tuning the enzymatic activity of glucose oxidase // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021. V. 13. № 4. P. 5877–5886. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21949>
 17. Vedernikova A.A., Miruschenko M.D., Arefina I.A. et al. Green and red emissive N,O-doped chiral carbon dots functionalized with l-Cysteine // *J Phys Chem Lett. American Chemical Society*. 2023. P. 113–120. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.3C02981>
 18. Arefina I.A., Kurshanov D.A., Vedernikova A.A. et al. Carbon dot emission enhancement in covalent complexes with plasmonic metal nanoparticles // *Nanomaterials*. MDPI. 2023. V. 13. № 2. P. 223. <https://doi.org/10.3390/nano13020223>
 19. Visheratina A., Hesami L., Wilson A. et al. Hydrothermal synthesis of chiral carbon dots // *Chirality*. 2022. V. 34. № 12. P. 1503–1514. <https://doi.org/10.1002/CHIR.23509>
 20. Bartolomei B., Bogo A., Amato F. et al. Nuclear magnetic resonance reveals molecular species in carbon nanodot samples disclosing flaws // *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. V. 61. № 20. P. e202200038. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202200038>
 21. Das A., Kundelev E.V., Vedernikova A.A. et al. Revealing the nature of optical activity in carbon dots produced from different chiral precursor molecules // *Light: Science & Applications*. 2022. V. 11. № 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00778-9>

АВТОРЫ

Евгения Александровна Степаниденко — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57202154159, <https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>, eastepanidenko@itmo.ru

Анна Александровна Ведерникова — магистр, аспирант и инженер Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57575141400, <https://orcid.org/0000-0003-1467-9512>, aavedernikova@itmo.ru

Александр Михайлович Митрошин — магистр, аспирант Института высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Россия; инженер-исследователь Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 58303846700, <https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>, almitroshin@itmo.ru

Ирина Александровна Арефина — магистр, инженер-исследователь Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57210906288, <https://orcid.org/0000-0003-1280-042X>, iaareфина@itmo.ru

Петр Сергеевич Парфенов — канд. техн. наук, доцент, научный сотрудник Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 16643987700, <https://orcid.org/0000-0002-5983-841X>, psparfenov@itmo.ru

AUTHORS

Evgeniia A. Stepanidenko — PhD in Physics and Mathematics, Research Associate, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57202154159, <https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>, eastepanidenko@itmo.ru

Anna A. Vedernikova — Master's Degree, PhD Student and Research Engineer of International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57575141400, <https://orcid.org/0000-0003-1467-9512>, aavedernikova@itmo.ru

Alexander M. Mitroshin — Master's Degree, PhD Student, Institute of macromolecular compounds RAS, 199004, Saint-Petersburg, Russia; Engineer-Researcher, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 58303846700, <https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>, almitroshin@itmo.ru

Irina A. Arefina — Master's Degree, PhD Student and Research Engineer, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57210906288, <https://orcid.org/0000-0003-1280-042X>, iaareфина@itmo.ru

Petr S. Parfenov — PhD in Physics and Mathematics, Research Associate, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 16643987700, <https://orcid.org/0000-0002-5983-841X>, psparfenov@itmo.ru

Сергей Александрович Черевков — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 36573298700, <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>, s.cherevkv@itmo.ru

Елена Владимировна Ушакова — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; приглашенный доцент кафедры материаловедения и инженерии и Центра функциональной фотоники (CFP), Городской университет Гонконга, SAR Гонконг 999077, КНР; Scopus ID: 36616700800, <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>, elena.ushakova@itmo.ru

Sergei A. Cherevkv — PhD in Physics and Mathematics, Head of Laboratory, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 36573298700, <https://orcid.org/0000-0002-9466-4558>, s.cherevkv@itmo.ru

Elena V. Ushakova — PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Visiting Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR 999077, P. R. China; Scopus ID: 36616700800, <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>, elena.ushakova@itmo.ru

*Статья поступила в редакцию 26.01.2024
Одобрена после рецензирования 13.03.2024
Принята к печати 29.04.2024*

*The article was submitted to the editorial office 26.01.2024
Approved after review 13.03.2024
Accepted for publication 29.04.2024*