ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2024, том 94, № 1, с. 136–164

УДК 544.77

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТОЧКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

© 2024 г. Е. А. Карпушкин[1,*], Е. С. Харочкина[1], Л. И. Лопатина[1], В. Г. Сергеев[1]

[1] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия
**e-mail: eukarr@gmail.com*

Поступило в редакцию 23 декабря 2023 г.
После доработки 26 января 2024 г.
Принято к печати 25 февраля 2024 г.

Углеродные наноточки – особый класс наночастиц размером от 1 нм, состоящих в основном из углерода и обладающих выраженными флуоресцентными свойствами. Они были открыты 20 лет назад и с тех пор нашли многочисленные применения в качестве флуоресцентных сенсоров, фотокатализаторов, флуоресцентных чернил и др., что привело к бурному развитию методов их получения и изучения. В данном обзоре рассмотрены современные представления о синтезе, выделении, оптических свойствах и применении углеродных наноточек. Сформулированы основные направления дальнейших исследований в этой области.

Ключевые слова: углеродные наночастицы, гидротермальный синтез, лимонная кислота, мочевина, допирование, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0044460X24010122, **EDN:** HKKICK

1. Введение 136
2. Терминология в области углеродных точек 137
3. Получение углеродных точек 138
4. Очистка и разделение углеродных точек 142
5. Оптические свойства углеродных точек 145
6. Допирование углеродных точек гетероатомами 150
7. Механизм взаимодействия мочевины и аминов с лимонной кислотой 154
8. Применение углеродных точек 158
9. Заключение 159

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы давно привлекают внимание исследователей благодаря доступности и легкости получения, многообразию структуры, возможности дополнительной функционализации и, следовательно, интересным практически важным свойствам. Например, хорошо известны применения активированных углей в качестве эффективных сорбентов для удаления примесей и концентрирования целевых компонентов из растворов; углеродных нанотрубок в качестве проводящей и армирующей добавки к полимерным материалам; различных форм углерода как носителей каталитически активных наночастиц и так далее.

Около 20 лет назад при очистке одностенных углеродных нанотрубок была выделена новая форма углерода, которая за сходство свойств с полупроводниковыми квантовыми точками получила название «углеродные квантовые точки» (УКТ) [1]. Исследование их структуры показало, что это наночастицы углерода (размер до 2 нм), которые благодаря своей электронной структуре обладают интенсивной флуоресценцией в видимой области электромагнитного спектра при возбуждении ультрафиолетом. Впоследствии подобные материалы

были получены пиролизом или гидротермальной обработкой различных органических веществ, включая сложные природные смеси. Они обладают интенсивной флуоресценцией, чувствительной к присутствию в окружающем растворе органических молекул и ионов тяжелых металлов, а наличие на их поверхности полярных функциональных групп обеспечивает их агрегативную устойчивость в водных дисперсиях и биологических средах. Благодаря низкой токсичности они оказались привлекательными для разработки различных сенсоров, в том числе и для in vivo биомедицинской диагностики [2–4].

Легкость получения и многообразие свойств в сочетании с новизной описанных объектов привели к взрывному росту числа публикаций, посвященных синтезу и изучению свойств УКТ. Так, на момент написания этой статьи запрос «carbon quantum dots» в поисковой системе Google Scholar возвращает около 80 тыс. документов (в среднем почти 10 публикаций ежедневно с момента открытия УКТ). Однако подавляющее большинство публикаций представляют собой слабо систематизированные работы, сравнение и воспроизведение результатов которых затруднено неоднородностью исходных материалов (особенно в случае природных объектов), а также тем, что процедуры выделения и очистки не всегда аккуратно документированы. В литературе практически отсутствует информация о выходе УКТ при синтезе; основное внимание исследователей привлекают оптические и сенсорные свойства образующихся продуктов. Изучение УКТ классическими методами затруднено: их исключительно малый размер не позволяет использовать весь арсенал физико-химических методов, а большое количество атомов в каждой частице (наночастица углерода радиусом 1 нм содержит около 400 атомов) делают малоприменимыми и методы органического анализа.

Дополнительным методическим затруднением, связанным с изучением УКТ, является то, что по отношению к ранее изученным неорганическим полупроводниковым материалам «квантовыми точками» принято называть объекты, электронные и оптические свойства которых определяются эффектами квантового ограничения (quantum confinement) и поэтому зависят от размера [5]. В большинстве работ, упоминающих УКТ как объект исследования, этот факт не доказывается. Более того, иногда характерные для «истинных» УКТ оптические свойства обнаруживаются и у более крупных углеродных частиц, образующихся в аналогичных условиях. В связи с этим наряду с термином «углеродные квантовые точки» используется также название «углеродные (нано)точки». В нескольких недавних работах были высказаны сомнения, что в сравнительно мягких условиях гидротермальной обработки действительно могут образовываться наночастицы с углеродным ядром нанометрового размера, а наблюдаемые флуоресцентные свойства были связаны с наличием полициклических ароматических молекул [6–8].

В данном обзоре рассмотрены основные особенности получения, свойства и применения этих интересных наноразмерных объектов. Особое внимание уделено неоднозначностям терминологии, а также сложностям изучения УКТ и интерпретации полученных результатов. При обсуждении результатов, изложенных в оригинальных работах, числовые величины и их погрешности (если они имеются) приводятся в данном обзоре без дополнительного округления, непосредственно как они даны в источнике.

2. ТЕРМИНОЛОГИЯ В ОБЛАСТИ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

В 2004 г. Xu с соавторами сообщили, что при выделении одностенных углеродных нанотрубок из сажи дугового разряда была обнаружена фракция ультрамалых наночастиц углерода (1–2 нм), обладающая интенсивной флуоресценцией в видимой области при возбуждении ультрафиолетовым излучением (длина волны возбуждения λ_{ex} 365 нм) [1]. Аналогичный продукт был получен двумя годами позже в работе Sun с соавторами методом лазерной абляции углеродной мишени на основе графита [9]. Именно в этой работе применительно к таким ультрамалым углеродным наночастицам было употреблено название «Quantum-Sized Carbon Dots» (углеродные квантовые точки, УКТ). В 2010 г. Pan с соавторами получили похожие объекты путем гидротермальной обработки окисленного графена [10]. Несмотря на несколько более крупные латеральные размеры (10–15 нм при толщине 1–2 нм), эти наночастицы, названные авторами «Graphene Quantum Dots» (графеновые квантовые точки,

ГКТ), обладали выраженной флуоресценцией, максимальная интенсивность которой наблюдалась при λ_{ex} 320 нм.

Именно эти три работы считаются пионерскими, заложившими основы целого направления исследований в области ультрамалых углеродных наночастиц («углеродных точек», УТ) – наноразмерных материалов, состоящих преимущественно из углерода, имеющих по крайней мере в одном измерении размер менее 10 нм и обладающих флуоресцентными свойствами. УТ состоят из атомов углерода в sp^2- или sp^3-гибридном состоянии, а также кислород- или азотсодержащих функциональных групп. Основываясь на полученной в дальнейшем информации, было предложено выделить несколько подгрупп УТ: графеновые квантовые точки (ГКТ), углеродные наноточки (УНТ) и полимерные точки (ПТ) [11]. ГКТ состоят из одного или нескольких слоев графена, функционализированных по краям листов. Они анизотропны: их латеральные размеры существенно превышают толщину. УНТ имеют сферическую форму и, в свою очередь, делятся на углеродные наночастицы (УНЧ) (частицы с аморфным ядром) и углеродные квантовые точки (УКТ) (с кристаллическим ядром). ПТ представляют собой агрегированные или сшитые частицы, полученные из линейных полимеров или мономеров. Кроме того, ПТ могут образовываться в результате самоорганизации углеродных ядер и полимерных цепей.

Описанная выше классификация схематична и не включает углеродные частицы крупнее 10 нм, которые, тем не менее, могут обладать флуоресцентными свойствами. В работах [12–14] была предложена упрощенная терминология, основанная на методе выделения из смеси продуктов синтеза:

- диализат – низкомолекулярная фракция продукта, отделяемая от него диализом через мембрану с порогом отсечения 500–1000 Да;
- углеродные микрочастицы (УМЧ) – грубодисперсная фракция продукта, отделяемая от него фильтрованием (фильтр с размером пор 0.22 мкм) и/или центрифугированием;
- углеродные наночастицы (УНЧ) – высокодисперсная фракция продукта, получаемая после отделения диализата и УМЧ. Включает наночастицы размером до 200–300 нм, в том числе и наночастицы ультрамалого размера, традиционно называемые УТ.

Эта классификация позволяет идентифицировать соответствующий продукт по методу его выделения из реакционной смеси, без необходимости проводить структурные исследования.

3. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Методы получения УТ можно разделить на две группы: «сверху вниз» (разрушение более крупных углеродных материалов) и «снизу вверх» (синтез из низкомолекулярных органических веществ или полимеров). Многочисленные вариации описанных ниже методов в разной степени успешно решают основные задачи синтеза УТ: получение продуктов с контролируемым размером, структурой ядра и составом поверхностных функциональных групп, так как именно от этих параметров зависят оптические свойства УТ и их устойчивость (в коллоидном и химическом смысле).

Подходы «сверху вниз» включают обработку в дуговом разряде, лазерную абляцию, химическое и электрохимическое окисление или эксфолиацию и ультразвуковую обработку.

Именно обработкой в дуговом разряде были получены УКТ в первой работе, сообщившей об этих новых объектах [1]. В настоящее время этот метод практически не используется, так как сопряжен с большими затратами энергии.

Лазерная абляция – удаление вещества с поверхности лазерным импульсом – обеспечивает высокую скорость получения, малый размер частиц и низкую полидисперсность. Проведение этого процесса в подходящем растворителе приводит к дисперсии наночастиц. Основными параметрами, которые позволяют управлять свойствами продукта, являются природа прекурсора и растворителя, а также мощность и длина волны лазера. В качестве примера приведем синтез УКТ, описанный в работе [15]. Прекурсором служил порошок графита с размером частиц 2 мкм; его суспензию в полиэтиленгликоле (ММ 200) облучали лазером (длина волны 1064 нм, мощность 6 МВт/см^2) в течение 2 ч. В результате был получен продукт, обладающий интенсивной флуоресценцией при λ_{ex} 365 нм. Средний размер частиц с алмазоподобной структурой составил 3.2 нм. Отмечается, что аналогичная обработка суспензии графита в воде привела к образованию структурно схожего продукта, не обладающего, однако, флуорес-

центными свойствами. Способность флуоресцировать проявилась у продукта лазерной абляции в воде только после продолжительного (72 ч) кипячения в растворе хлорной кислоты в присутствии полиэтиленгликоля. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что присутствие полимера либо непосредственно на стадии абляции, либо при последующей обработке пассивирует поверхность, стабилизируя электронные состояния, отвечающие за флуоресценцию.

К аналогичным выводам пришли и авторы работы [16], изучая абляцию наночастиц углерода размером около 50 нм. 0.02 г наноуглеродного материала диспергировали в 50 мл этанола, ацетона или воды. После обработки ультразвуком 4 мл суспензии облучали импульсным Nd:YAG лазером (длина волны второй гармоники 532 нм, частота 30 Гц, длина импульса 8 нс, мощность импульса 198 мДж) в течение 30 мин, после чего суспензию центрифугировали. Супернатант содержал УКТ размером 10–15 нм с аморфной оболочкой и многослойным графитоподобным ядром. Только УКТ, полученные абляцией в органических растворителях, обладали флуоресценцией (наиболее сильная флуоресценция наблюдалась при λ_{ex} 380–400 нм). Отмечается, что интенсивность флуоресценции продукта зависит от продолжительности абляции и мощности лазерного импульса.

Химическое и электрохимическое окисление (эксфолиация). Сильные окисляющие кислоты способны карбонизовать органические молекулы до углеродистых материалов, которые можно разрушить на более мелкие фрагменты путем контролируемого окисления. Например, дегидратация углеводов (глюкоза, сахароза или крахмал) под действием концентрированной серной кислоты приводит к образованию углеродистого продукта, содержащего карбонильные и сульфоновые функциональные группы, но не способного к флуоресценции [17]. Его кипячение в концентрированной азотной кислоте (12 ч) сопровождалось уменьшением среднего размера частиц до примерно 5 нм и появлением слабой флуоресценции. Дальнейшая обработка 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамином привела к увеличению квантового выхода флуоресценции более чем на порядок (с 1 до 13%). При этом электрокинетический потенциал частиц, который до пассивации составлял −37.3 мВ, изменился до +3.46 мВ, что объяснялось превращением карбоксильных групп в амидные.

Один из типичных примеров электрохимического окисления, сопряженного с эксфолиацией, описан в работе [18]. В качестве прекурсора были использованы многостенные углеродные нанотрубки, а электрохимический синтез был осуществлен в фоновом электролите (0.1 моль/л перхлората тетрабутиламмония в ацетонитриле) при циклировании потенциала от −2.0 до 2.0 В и скорости его развертки 0.5 В/с. В процессе циклирования в раствор выделялись продукты, обладающие флуоресцентными свойствами; они были очищены диализом. Квантовый выход флуоресценции продукта (λ_{ex} 340 нм) составил 6.4%; диаметр сферических частиц 2.8±0.5 нм; было обнаружено графитовое ядро. Авторы предположили, что в процессе циклирования потенциала катионы тетрабутиламмония интеркалировали между графеновыми слоями углеродных нанотрубок, что приводило к их разлому в дефектных областях и эксфолиации ГКТ.

Ультразвуковая обработка чаще всего применяется для получения ГКТ. Например, в работе [19] описана ультразвуковая обработка (12 ч) графена, окисленного смесью HNO_3 и H_2SO_4 при комнатной температуре. Последующий отжиг (350°C), редиспергирование в воде, фильтрование и диализ привели к получению ГКТ с интересными оптическими и фотокаталитическими свойствами.

Несмотря на сравнительную простоту реализации, описанные методы синтеза УТ «сверху вниз» больше подходят для лабораторных работ, чем для промышленного применения. Поэтому в последние годы большой интерес вызывают подходы «снизу вверх», благодаря возможности точного контроля состава прекурсоров, а также простоте и удобству используемого оборудования. Среди подходов «снизу вверх» выделяют пиролиз, микроволновой нагрев и сольвотермальную обработку.

Пиролиз (термическое разложение и/или карбонизация) углеродсодержащих прекурсоров привлекает внимание благодаря простоте реализации, сравнительно малой продолжительности процесса и легкости масштабирования. Основными факторами, позволяющими управлять свойствами полученных УТ, являются температура реакции, продолжительность термообработки и состав реакционной смеси

[20]. В качестве примеров можно привести синтез азотсодержащих ГКТ путем прямой карбонизации этилендиаминтетрауксусной кислоты при 260–280°C с последующим высокотемпературным пиролизом [21] или пиролиз смеси лимонной кислоты и мочевины с образованием ряда низкомолекулярных продуктов и флуоресцентных УТ [22]. Основным недостатком пиролиза является низкая селективность процесса. Например, было показано, что пиролиз глюкозы, фруктозы, сахарозы и других простейших углеводов приводит к образованию нескольких десятков идентифицируемых продуктов [23]. На рис. 1 приведены диаграммы ван Кревелена продуктов пиролиза глюкозы, фруктозы и сахарозы, идентифицированных по масс-спектрам высокого разрешения (каждая точка на диаграмме соответствует индивидуальному продукту). Из представленных данных видно, что пиролиз даже индивидуального низкомолекулярного вещества может приводить к образованию десятков продуктов различного строения. Дальнейшие неселективные химические превращения, приводящие к образованию УТ, также дают набор продуктов, неоднородных по массе (размеру), строению и составу.

Микроволновое облучение (воздействие электромагнитного излучения с длиной волны от 1 мм до 1 м, которое приводит к гомогенному нагреву реакционной смеси и ускоряет многие реакции), рассматривается как быстрый и недорогой метод синтеза УТ. Например, люминесцентные УКТ были получены при микроволновом облучении (500 Вт, 2–5 мин) с использованием глюкозы, фруктозы и других углеводов в качестве источника углерода и водного раствора полиэтиленгликоля (ММ 200) в качестве реакционной среды [24]. Полученные УТ обладают зеленой флуоресценцией (максимальная интенсивность при λ_{ex} 360 нм), а их диаметр несколько увеличивается с увеличением времени обработки (2.75±0.45 нм при 5 мин облучения и 3.65±0.6 нм при 10 мин облучения). В работе [25] синтез УКТ был осуществлен пиролизом смеси лимонной кислоты с различными аминами под действием микроволнового облучения. Амины, особенно первичные, выполняли двойную функцию: прекурсора для N-допирования УКТ и пассивирующего поверхность агента, повышающего интенсивность фотолюминесценции. Квантовый выход значительно увеличивался с уве-

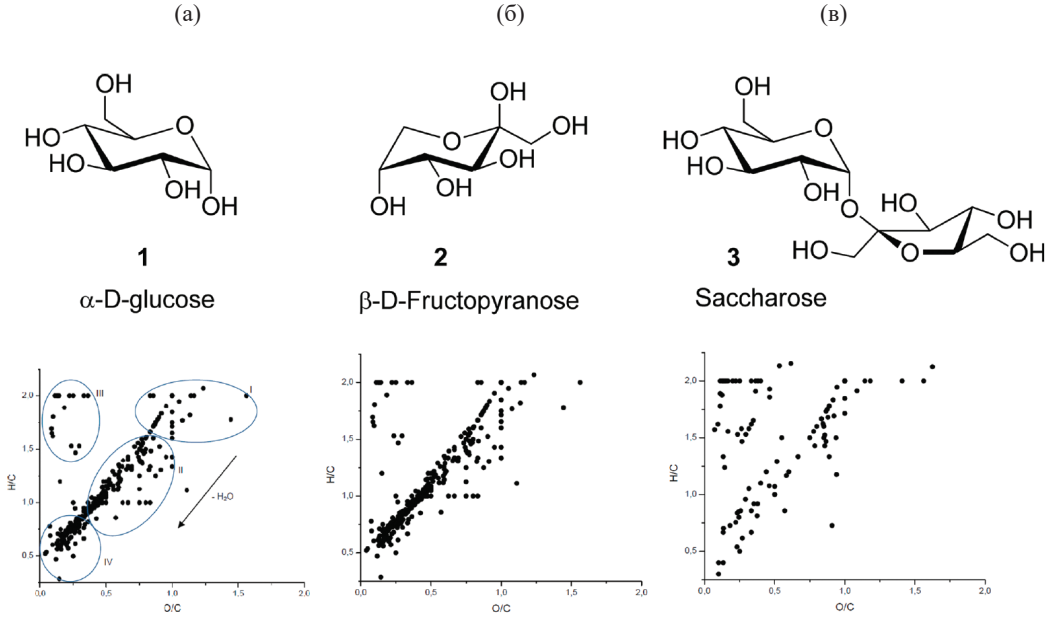


Рис. 1. Двумерные диаграммы ван Кревелена (зависимость мольного отношения H/C от мольного отношения O/C) для (а) 284 сигналов продуктов пиролиза глюкозы, (б) 113 сигналов продукта пиролиза фруктозы и (в) 158 сигналов продуктов пиролиза сахарозы. Воспроизведено из [23].

личением содержания азота в УКТ, достигая 30.2% при использовании 1,2-этилендиамина.

Гидротермальная/сольвотермальная обработка рассматривается как недорогой и экологичный способ получения новых углеродных материалов из различных прекурсоров, состоящий в нагревании водного (гидротермальный способ) или неводного (сольвотермальный способ) раствора органического прекурсора в герметичном реакторе при температуре выше температуры кипения раствора при нормальном давлении (для водных растворов обычно используется нагрев до 150–250°C). Например, описаны способы получения УКТ путем гидро- или сольвотермальной обработки индивидуальных низкомолекулярных веществ (глюкоза [26], другие углеводы и аскорбиновая кислота [27], *о*-фенилендиамин [28]), их смесей (лимонная кислота + этилендиамин [29], цитрат аммония + мочевина [30]), полимерных прекурсоров (хитозан [31], полиакриламид [32], желатин [33]) и сложных природных объектов (банановый сок [34], измельченный острый перец [35]).

Сольвотермальный синтез во многом схож с микроволновым облучением реакционной смеси. Основным параметром, позволяющим управлять глубиной протекания и скоростью химических реакций, в случае микроволнового облучения является мощность излучения, а в случае сольвотермальной обработки – температура реактора. Микроволновая обработка больше подходит для небольших объемов раствора (до 50 мл), тогда как сольвотермальный синтез можно производить в реакторах объемом до нескольких литров. Как правило, продолжительность микроволнового синтеза составляет минуты или десятки минут, а в случае сольвотермальной обработки синтез может продолжаться до нескольких суток. В силу простоты и доступности оборудования, именно гидро/сольвотермальный способ синтеза УТ на сегодняшний день наиболее широко используется в лабораторной практике.

Все вышеописанные методы синтеза УТ сопряжены с интенсивным термическим (пиролиз, сольвотермальная и микроволновая обработка, дуговой разряд), химическим (окислительная эксфолиация) или механическим (ультразвуковая обработка) воздействием, поэтому при синтезе УТ параллельно протекают различные химические реакции, некоторые из которых являются необратимыми и подчиняются не термодинамическому, а кинетическому контролю.

Большинство работ в области синтеза УТ можно отнести к выполненным по методу проб и ошибок. Попытки же систематической разработки синтеза УТ условно можно разделить на две группы. Принцип работ первой группы («механистические») заключается в определении ключевых химических реакций и изучении закономерностей их протекания обычными методами физической органической химии.

В качестве примера приведем работу [36], в которой были изучена кинетика первых стадий гидротермальной обработки глюкозы и фруктозы. Было обнаружено, что одним из ключевых интермедиатов процесса является 5-гидроксиметилфурфурол, кинетические закономерности образования и расходования которого позволили объяснить влияние длительности гидротермальной обработки на конечные характеристики продуктов (УТ и углеродных микросфер). Кроме того, были зафиксированы и другие низкомолекулярные интермедиаты (например, акриловая и муравьиная кислоты), вовлеченные, наряду с 5-гидроксиметилфурфуролом, в дальнейшую конденсацию с образованием УТ. Другие низкомолекулярные продукты (например, молочная кислота) инертны по отношению к конденсации и сохраняются в реакционной смеси на протяжении всей гидротермальной обработки. Исследования, подобные [36], позволяют объяснить некоторые закономерности гидротермальной обработки целой группы соединений (низкомолекулярные углеводы).

Другим примером механистического подхода к изучению синтеза УТ служит работа [37], в которой методом компьютерного моделирования были исследованы начальные стадии взаимодействия лимонной кислоты с *о*-фенилендиамином. Анализ наиболее энергетически выгодных конфигураций возможных продуктов показал, что при синтезе УКТ из лимонной кислоты присоединение новых кольцевых фрагментов к растущему нанографеновому центру приводит к появлению карбонильных групп на краях листа и карбоксильных групп в его внутренней части. Даже начальные стадии такого процесса сопровождаются образованием разветвленных структур, состоящих из групп CH_2COOH

на краях листа. Наоборот, при образовании УКТ из *о*-фенилендиамина предпочтительным оказалось образование плоских нанографеновых структур. Было также рассмотрено окисление первоначально образованного нанографена под действием перегретой воды, приводящее к появлению гидроксильных групп во внутренней части конденсированных ароматических фрагментов.

Механистические исследования синтеза УТ, несомненно, полезны как для объяснения известных из эксперимента закономерностей, так и для предсказания влияния на процесс дополнительных факторов. Однако, механистические рассмотрения пока ограничены сравнительно небольшими молекулами, то есть ранними стадиями синтеза УТ, что затрудняет непосредственное использование полученных результатов в практике.

В работах второй группы получение УТ рассматривается как «черный ящик», при этом различные факторы («переменные» процесса) включаются в математическую модель, описывающую их влияние на результат (целевую переменную, «отклик» процесса). На основании построенной модели можно предсказать, как следует модифицировать условия синтеза УТ для изменения отклика в благоприятную сторону (увеличить выход продукта, повысить квантовый выход его флуоресценции, усилить сенсорный отклик и т. п.). Например, мы использовали факторный дизайн эксперимента, построение линейных моделей и анализ поверхностей отклика для изучения гидротермальных превращений глюкозы [12]. Было показано, что увеличению выхода растворимой фракции продукта (УТ) способствует уменьшение концентрации прекурсора, а также повышение температуры и длительности процесса; в то же время, увеличение длительности гидротермальной обработки в нейтральной и щелочной среде повышает выход нерастворимых продуктов (углеродных микрочастиц).

Другим примером рассмотрения синтеза УКТ как «черного ящика» может служить работа [38], в которой длины волн и цвет флуоресценции УКТ на основе лимонной кислоты и мочевины или этилендиамина были предсказаны исходя из условий их получения с использованием современных подходов машинного обучения. Метаанализ 407 примеров из оригинальных работ выявил ключевые факторы, влияющие на цвет флуоресценции УТ: способ синтеза, природа растворителя, способ очистки, состав прекурсоров. Дополнительное рассмотрение температуры и продолжительности синтеза позволило более точно предсказывать длину волны эмиссии, причем для УТ разного типа предпочтительными оказались разные подходы машинного обучения: регрессионные модели для УТ с синей или зеленой эмиссией и искусственные нейронные сети для УТ с красной эмиссией. Выработанная гибридная модель позволила предсказывать длину волны эмиссии УТ со средней абсолютной ошибкой 27 нм.

Исследования по методу «черного ящика» предпочтительны по сравнению с «механистическим» изучением синтеза, так как позволяют анализировать практически значимые закономерности этого сложного процесса, абстрагируясь от деталей механизма и упрощая решение утилитарных задач, связанных с направленным получением УТ с заданными свойствами. В то же время, что типично для задач анализа больших массивов данных, такие исследования позволяют выявить лишь «статистические» закономерности, которым может не подчиняться отдельно взятая экспериментальная работа.

Наиболее перспективен гибридный подход, когда первоначальный отбор признаков, потенциально влияющих на результат синтеза УТ, выполняется на основании пилотных экспериментов, компьютерного моделирования модельных реакций или исходя из общих представлений органической и физической химии, а систематическое влияние совместно действующих параметров синтеза анализируется с использованием методов дизайна эксперимента, статистического анализа и глубокого обучения. Наконец, для интерпретации полученных статистическими методами результатов и оценки их применимости для конкретной системы разумно вновь вернуться к классическим экспериментальным подходам.

4. ОЧИСТКА И РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Как было указано в предыдущем разделе, механизм образования УТ включает сложный набор последовательных и параллельных реакций, поэтому структура получаемых продуктов не может быть предсказана только исходя из представлений классической органической химии. Еще более важным

(с практической точки зрения) следствием сложности протекающих физико-химических процессов является неоднородность продукта. В результате гидротермальной обработки углеводов может образовываться широкий спектр продуктов, включая низкомолекулярные соединения, углеродные точки и наночастицы, а также более крупные углеродные микросферы [12, 39–41]. В связи с этим, выделение и очистка УТ являются, наряду с непосредственно синтезом, наиболее важными этапами их получения, хотя лишь в части опубликованных работ соответствующие процедуры ясно документированы. Даже при наличии исчерпывающей информации отсутствие общепринятых стандартных протоколов очистки затрудняет сравнение данных из разных источников. Так, в работе [42] отмечается, что на нынешнем этапе развития исследований в области УТ использование неочищенных или недостаточно очищенных продуктов для интерпретации механизмов их образования и генерации флуоресценции приводит к искажению данных, при этом возникает больше новых вопросов, чем получается ответов.

Для очистки УТ от примесей применяют фильтрование, центрифугирование, диализ, электрофорез и хроматографию.

Фильтрование – быстрый и удобный способ отделения от образца грубодисперсных примесей (микрочастиц и их агрегатов). Размер отделяемой фракции определяется размером пор фильтра; в лабораторной практике чаще всего используются фильтры с порами размером 0.22 или 0.45 мкм. Таким образом, после фильтрования образец может включать низкомолекулярные вещества и УТ.

Диализ с использованием полупроницаемой мембраны применяется для отделения УТ от низкомолекулярных примесей. Порог отсечения типичных коммерческих мембран (500–14000 Да) соответствует размеру задерживаемых частиц 1–10 нм [43], поэтому для выделения УТ предпочтительны мембраны с наименьшим порогом отсечения. Отмечается [44], что диализ неэффективен для фракционирования УТ по размеру.

В работе [42] был изучен процесс диализа УКТ, полученных микроволновой обработкой раствора лимонной кислоты. Было показано, что в процессе диализа наблюдается постепенный сдвиг максимума спектра испускания с 479 до 464 нм, при этом квантовый выход флуоресценции образца закономерно снижается с 2.2 до 0.6%, а концентрация образца резко падает с 580 до менее 1 мг/мл (рис. 2). Одновременно с этим хроматограммы продукта становятся более бедными, что свидетельствует об отделении

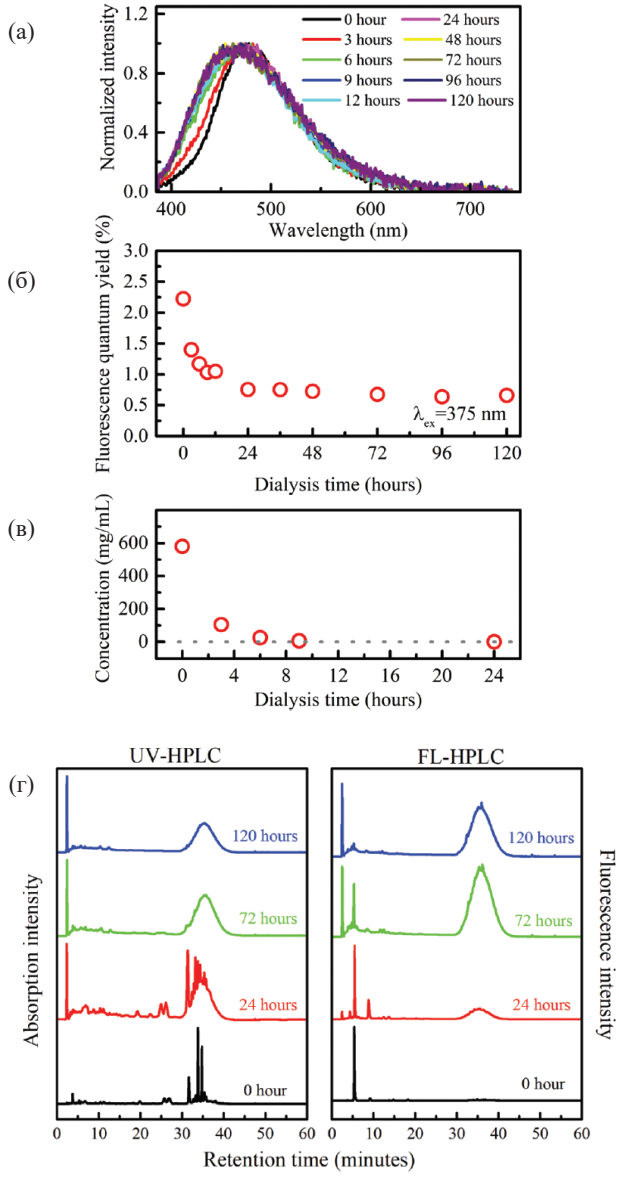


Рис. 2. Спектры испускания (а), квантовый выход флуоресценции (б) и концентрация (в) продукта микроволновой обработки лимонной кислоты в зависимости от продолжительности диализа, а также хроматограммы соответствующих продуктов (г), зарегистрированные по ультрафиолетовому поглощению (UV-HPLC) и флуоресценции (FL-HPLC). Воспроизведено из [42].

от образца низкомолекулярных примесей. Исходя из полученных результатов, был сделан ряд важных выводов. Во-первых, для достижения постоянной концентрации и квантового выхода флуоресценции понадобилось 24 ч диализа против дистиллированной воды (при соотношении объемов фаз 200:1 и замене внешнего раствора на свежую порцию каждые 3 ч, что соответствовало 5 циклам диализа), хотя изменения в форме хроматограмм наблюдались вплоть до 120 ч диализа (25 циклов). Во-вторых, исключительно резкое снижение концентрации очищенного образца по сравнению с исходной смесью показало, что основными продуктами микроволновой обработки водного раствора лимонной кислоты являются исходные вещества и низкомолекулярные примеси, то есть выход УКТ в синтезе крайне мал. Тем не менее, дополнительное разделение (высокоэффективная жидкостная хроматография, ВЭЖХ) очищенного продукта показало, что он состоит из трех фракций, различающихся спектрами поглощения, чувствительностью спектров флуоресценции к присутствию ионов ртути(II) и способностью к фотовосстановлению ионов серебра. Кроме того, проведенный авторами анализ литературы показал, что многие опубликованные результаты относятся к недостаточно очищенным УТ, что может привести к неопределенным или неправильным выводам при их обобщении.

При изучении продуктов сольвотермальной обработки смесей лимонной кислоты с мочевиной или тиомочевиной [13, 14] мы также продемонстрировали, что выход УТ не превышает 1% в расчете на загрузку прекурсоров, диализ смесей продуктов через мембрану с порогом отсечения 500–1000 Да приводит к заметному уменьшению квантового выхода флуоресценции (с 6–20 до 1–3%) и заметному сдвигу максимума полосы флуоресценции (до 25 нм в красную область спектра).

Центрифугирование (седиментация в поле центробежных сил) также может использоваться для отделения грубодисперсных примесей от образца УТ. Из-за малого размера самих УТ, а также их сравнительно небольшой плотности, отделение УТ центрифугированием в виде осадка малоэффективно. Тем не менее, описано [45] применение центрифугирования в градиенте плотности (послойно нанесенные растворы сахарозы различной концентрации) для отделения УКТ от низкомолекулярных примесей. При этом были выделены два слоя, содержащие УКТ с различными флуоресцентными свойствами (синяя и зеленая флуоресценция). Отметим, что работа [45] является одним из немногих примеров конденсационного получения УКТ без нагревания (ультразвуковая обработка раствора сахарозы в присутствии 5 моль/л гидроксида натрия), в которой наличие наночастиц в продукте было непосредственно подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Центрифугирование в градиенте плотности может быть неэффективным для образцов, полученных в органическом растворителе, из-за коагуляции УТ при переносе в водную фазу [44]. Кроме того, препаративное применение этого подхода ограничено необходимостью дополнительной очистки полученных фракций от низкомолекулярных веществ, создающих градиент плотности. Таким образом, этот метод может использоваться в основном для качественного аналитического фракционирования УТ.

Высокоэффективная жидкостная хроматография, в противоположность описанным выше методам разделения, может быть использована для фракционирования образца УТ по составу и/или размеру частиц. Чаще всего применяют обращенно-фазовую ВЭЖХ; в этом варианте подвижная фаза более полярна по сравнению со стационарной, и разделение основано на гидрофобных взаимодействиях между молекулами образца и лигандами на хроматографическом носителе. Например, в обсужденной выше работе [42] ВЭЖХ была использована для контроля полноты диализа по исчезновению пиков примесей на хроматограмме, а ВЭЖХ очищенного образца УТ позволила выделить три фракции продукта, различных по оптическим и химическим свойствам.

В качестве другого примера можно привести работу [46], в которой методом ВЭЖХ были изучены продукты пиролиза лимонной кислоты и мочевины при различных соотношениях компонентов в исходной смеси. Было показано, что УТ состоят из нескольких фракций, различающихся полярностью частиц, которая, в свою очередь, определяется соотношением амино- и карбоксильных групп на их поверхности. Отметим, что перед ВЭЖХ-анализом образец УТ был очищен классической колоночной хроматографией на силикагеле.

Несмотря на то, что ВЭЖХ обладает большей производительностью по сравнению с классическими вариантами хроматографии, объем наносимой пробы не превышает 100 мкл, что не позволяет рассматривать этот метод как препаративный для получения большого количества УТ. Кроме того, после выделения требуется дополнительная очистка от элюента (выпаривание или диализ), а в случае диализа – последующее концентрирование образца. Таким образом, ВЭЖХ является скорее аналитическим, чем препаративным методом фракционирования УТ.

Аналогичные соображения относятся и к **электрофоретическому разделению** УТ (как правило, в варианте гель-электрофореза). Именно этот метод был использован для обнаружения и установления типа нового наноуглеродного материала в пионерской работе Xu с соавторами [1]. В работе [47] гель-электрофорез был использован для разделения и последующего экстракционного препаративного выделения фракций продуктов взаимодействия лимонной кислоты с этилендиамином в гидротермальных условиях. Были выделены четыре характерных типа продуктов (рис. 3), количество которых оказалось достаточным для изучения их люминесцентных свойств и установления структуры методами спектроскопии ЯМР. Тем не менее, гель-электрофорез вряд ли можно рассматривать как метод препаративного фракционирования больших количеств УТ.

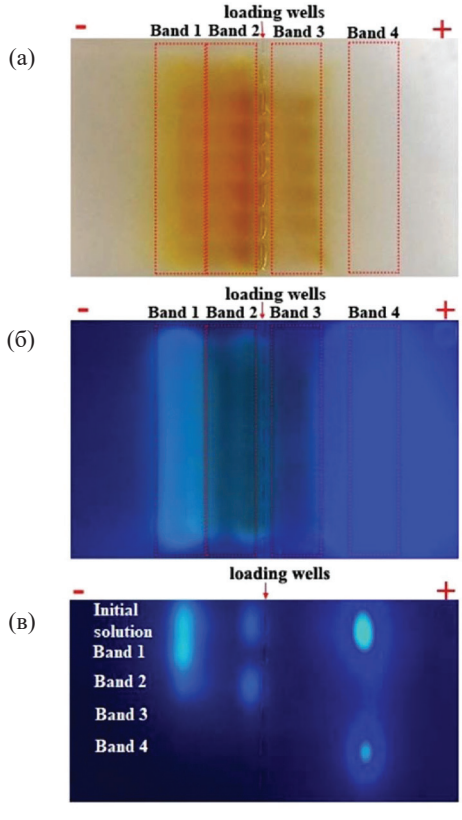


Рис. 3. Электрофоретическое разделение продукта гидротермальной обработки смеси лимонной кислоты с этилендиамином, визуализация в естественном свете (а) и при освещении ультрафиолетовой лампой (б, в): хроматограммы исходной смеси с обозначенными полосами, содержащими различные продукты (а, б) и исходной смеси и выделенных фракций (в). Воспроизведено из [47].

Таким образом, анализ литературы, посвященной методам выделения и разделения УТ, приводит к выводу о том, что тщательная очистка таких объектов, независимо от способа их получения, является необходимым условием получения воспроизводимых результатов, подходящих для последующего сравнительного внутри- и межлабораторного анализа. В случае использования в работе не очищенных или не полностью очищенных УТ полученные результаты могут быть существенно искажены (в первую очередь, в сторону искусственного завышения квантового выхода флуоресценции из-за присутствия низкомолекулярных примесей или завышения синтетического выхода УТ из-за присутствия не обладающей флуоресцентными свойствами коллоидной фракции). Наиболее удобными в препаративном отношении методами выделения УТ являются диализ (для отделения низкомолекулярных примесей) и фильтрование (в сочетании с центрифугированием) для отделения грубодисперсной фракции продукта. Методы гель-электрофореза и ВЭЖХ информативны и удобны для детального анализа отдельных образцов, однако их использование в препаративном варианте или для анализа свойств больших серий продуктов может оказаться неоправданно трудоемким.

5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Именно оптические (и, в частности, флуоресцентные) свойства УТ наиболее интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения; не случайно наличие флуоресцентных свойств рассматривается как групповой признак, выделяющий УТ среди углеродных материалов. Несмотря на то,

что в последние годы появился ряд обобщающих работ, посвященных механизму флуоресценции УТ [11, 48–51], задача направленного получения УТ с заданными оптическими свойствами далека от разрешения.

Несмотря на разнообразие структуры УТ, все они обычно обнаруживают сильные полосы поглощения в УФ диапазоне (230–320 нм), длинноволновое плечо которых находится в видимой области спектра и обусловливает желто-коричневую окраску дисперсий УТ. Поглощение в области 230–250 нм относится к π–π* электронным переходам ароматических C–C связей в ядре, тогда как полоса поглощения в области 300–350 нм (часто проявляющаяся как плечо) относится к *n*–π* переходам карбонильных или других функциональных групп [48]. Поверхностные функциональные (кислород-, азотсодержащие и др.) группы могут приводить к появлению и других полос поглощения в УФ и видимой областях спектра.

Спектры эмиссии УТ почти симметричны в шкале длин волн, с широкими полосами испускания, которые характеризуются относительно большими величинами стоксова сдвига, а положение полосы испускания зависит от длины волны возбуждения. Эти особенности объясняются неоднородностью УТ по размеру частиц, природе излучающих ловушек и количеству поверхностных функциональных групп [11].

Одной из главных характеристик флуоресценции УТ, отражающей ее эффективность, является квантовый выход Φ_f, отношение количества испускаемых фотонов N_{em} к числу поглощенных фотонов N_{abs}:

$$\Phi_f(\lambda_{ex}) = N_{em}/N_{abs},$$

где λ_{ex} – длина волны возбуждения флуоресценции. Значения Φ_f, определенные для первых полученных УТ, редко превышали 1%, но в последующих работах было показано, что пассивация или модификация поверхности может резко увеличить эффективность флуоресценции [52].

Корректное определение величины Φ_f УТ сопряжено с рядом трудностей. При изучении УТ, недостаточно хорошо очищенных от побочных продуктов их синтеза, определенные экспериментально величины Φ_f могут быть как существенно занижены (из-за присутствия крупных рассеивающих частиц, не способных к флуоресценции), так и сильно завышены (из-за присутствия низкомолекулярных флуорофоров, побочных продуктов синтеза УТ). Неполная очистка УТ приводит к завышению Φ_f до 4–7 раз [13, 14, 42]. Нельзя исключать, что обсуждаемые в некоторых работах исключительно высокие Φ_f (до 40–80%, см. табл. 1 в обзоре [53]) связаны именно с неполной очисткой УТ от примесей. Даже для тщательно очищенных образцов УТ при определении Φ_f наиболее распространенным методом сравнения интенсивностей флуоресценции исследуемого и стандартного образцов [54, 55] полученные результаты могут быть искажены влиянием вторичного поглощения, самотушения и поляризации [56].

Обычно флуоресценция УТ сопровождается испусканием в синей или зеленой области спектра, хотя некоторые виды УТ проявляют и свойства более длинноволновой эмиссии [57–59]. На сегодняшний день наиболее подробно рассмотрены следующие механизмы флуоресценции УТ: (а) эффект квантового ограничения (quantum confinement effect) сопряженных π-доменов ГКТ и углеродного ядра УКТ; (б) особые поверхностные состояния, определяемые функциональными группами УНТ, непосредственно связанными с углеродным ядром (а также соответствующие краевые состояния в случае анизометричных ГКТ); (в) молекулярные состояния, в которых излучение исходит непосредственно от органических флуорофоров, связанных с поверхностью или внутренней частью наночастицы; (г) испускание, усиленное сшивкой (crosslink-enhanced emission), связанное с ограничением подвижности флуорофоров в ПТ из-за наличия сшивок между полимерными цепями [11, 60]. Эти механизмы можно обобщить схемой, приведенной на рис. 4.

Эмиссия, определяемая квантовыми ограничениями (квантоворазмерный эффект, эмиссия ядра), связана с малым размером наночастиц (обычно размер УТ не превышает 10 нм, что сопоставимо с диапазоном квантовых размеров). В рамках данного механизма флуоресценция УТ возникает посредством излучательной рекомбинации электронов и дырок в ядре, в результате π–π*-переходов sp^2-кластеров. Основным фактором, контролирующим эффект квантового ограничения, является размер sp^2-доменов

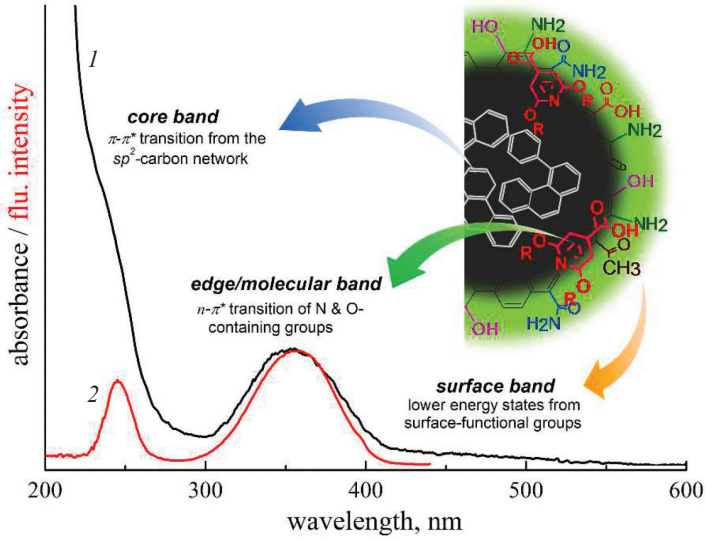


Рис. 4. Схема возможных механизмов флуоресценции УТ, соответствующие структурные фрагменты и спектры поглощения (*1*) и возбуждения флуоресценции (*2*). Воспроизведено из [60].

(или кристаллического ядра), хотя и общий размер частиц, по-видимому, влияет на флуоресценцию [51].

Приведенное выше объяснение подтверждено серией теоретических расчетов и экспериментальных исследований. Например, в работе [61] методом микроволнового синтеза были получены УКТ из яблочной кислоты и этилендиамина; последующее разделение на силикагелевой колонке позволило получить фракции УКТ размером 6.2±2.0, 9.2±1.7 и 15.6±6.0 нм, для которых была определена закономерно изменяющаяся ширина запрещенной зоны 2.97, 2.91 и 2.21 эВ соответственно. Уменьшение ширины запрещенной зоны приводило к закономерному красному сдвигу длин волн возбуждения и испускания.

В работе [62] синтезированы УКТ на основе лимонной кислоты и 2,3- или 1,5-диаминонафталина. В зависимости от времени сольвотермальной обработки в этаноле были получены УКТ со средним размером 1.95, 2.41, 3.78, 4.90 и 6.68 нм, которые демонстрировали синюю, зеленую, желтую, оранжевую и красную флуоресценцию, соответственно, при возбуждении ультрафиолетовым светом (λ_{ex} 365 нм), причем наблюдаемые различия стоксова сдвига хорошо согласовывались с различием энергии высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей.

Следует отметить, что получение узких фракций УТ является сложной экспериментальной задачей. В связи с этим, концепция квантового ограничения редко обсуждается как единственный механизм флуоресценции в современных работах, но она часто привлекается для объяснения экспериментальных данных в сочетании с другими механизмами флуоресценции.

Поверхностные состояния. Флуоресцентные свойства УТ не определяются исключительно размером частиц, но зависят также от природы и концентрации поверхностных групп. Поверхностные состояния УТ определяются гибридизацией углеродных атомов ядра и функциональных групп, связанных с ним [63]. Экспериментальные данные показывают, что присутствие кислород- и азотсодержащих функциональных групп на поверхности, а также допирование гетероатомами (N, P, S, Cl, B) может увеличивать плотность ловушек фотовозбужденных электронов, что, в свою очередь, усиливает флуоресцентные свойства УТ [50].

Доказательство определяющего влияния поверхностных состояний на флуоресценцию представлено в работе [64], в которой методом гидротермального синтеза были получены УКТ на основе мочевины и фенилендиамина; полученный продукт был очищен колоночной хроматографией на силикагеле. Выде-

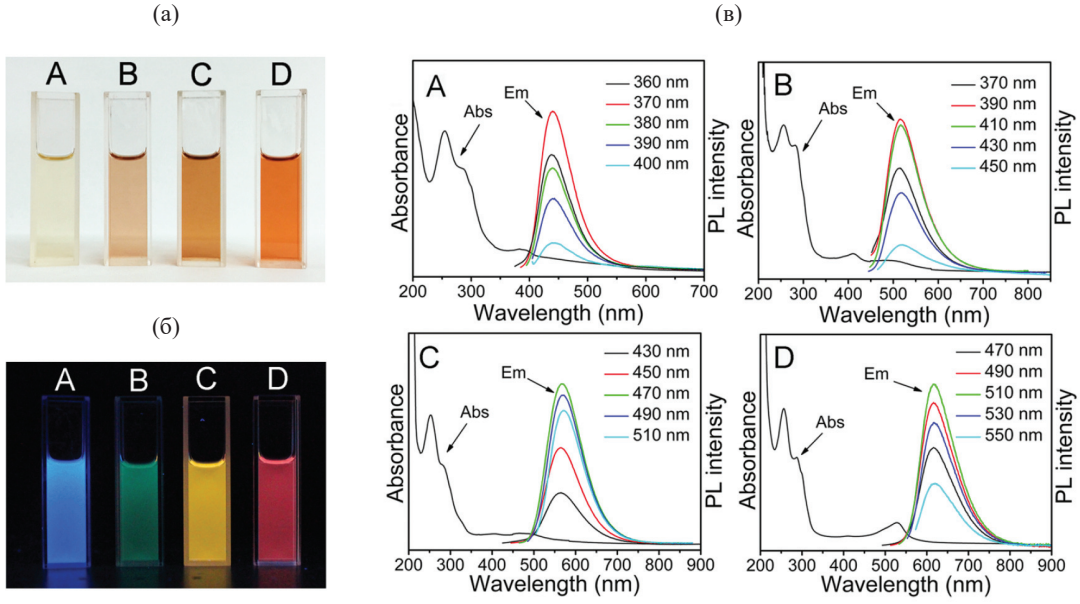


Рис. 5. Фотографии образцов A–D (УКТ на основе лимонной кислоты и фенилендиамина) в естественном (а) и УФ (б) освещении, спектры поглощения (Abs) и испускания (Em) при различных значениях λ_{ex} (нм) соответствующих образцов (в). Воспроизведено из [64].

ленные фракции УКТ демонстрировали яркую и стабильную люминесценцию с различной длиной волны испускания при возбуждении УФ излучением (λ_{ex} 365 нм) (рис. 5). Размер (средний диаметр 2.6 нм с широким распределением) и структура ядра (графит; межплоскостное расстояние 0.21 нм) полученных фракций УКТ были идентичны, а изменение флуоресцентных свойств (сужение запрещенной зоны, которому соответствовало постепенное смещение максимума в спектре испускания с 440 до 625 нм) сопровождалось изменением степени окисления поверхностных групп (по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС): уменьшением содержания C−C и C=C связей и увеличением содержания связей C−O, C−O и особенно COOH Таким образом, флуоресцентные свойства полученных УКТ определяются именно состоянием поверхности, а не размером частиц или структурой ядра. Отметим также, что положение полосы испускания выделенных фракций УКТ не зависело от длины волны возбуждения (рис. 5), а квантовый выход флуоресценции достигал 26%.

Молекулярные состояния. Этот механизм описывает флуоресцентные свойства УТ, проявляющиеся благодаря различным «флуоресцентным молекулярным фрагментам», которые могут быть адсорбированы на поверхности УТ либо ковалентно соединены с ней [49, 51]. В отличие от описанных выше поверхностных состояний, «молекулярные фрагменты» и сами по себе способны к флуоресценции (хотя присоединение к наночастице и/или агрегация на ее поверхности могут менять их оптические свойства по сравнению со свободным флуорофором).

К настоящему времени этот механизм наиболее детально изучен для производных лимонной кислоты и различных прекурсоров ряда аминов. Например, в работе [65] путем гидротермальной обработки смесей лимонной кислоты с тремя различными аминами (этилендиамин, гексаметилентетрамин и триэтаноламин) были получены три вида УКТ (рис. 6). Анализ состава и строения УКТ показал, что в случае первичного амина (этилендиамин) и третичного амина, при нагревании разлагающегося с образованием аммиака (гексаметилентетрамин), полученные продукты характеризовались высоким квантовым выходом флуоресценции, а их оптические свойства были обусловлены присутствием производных цитразиновой кислоты (молекулярного флуорофора класса пиридинов). В то же время обра-

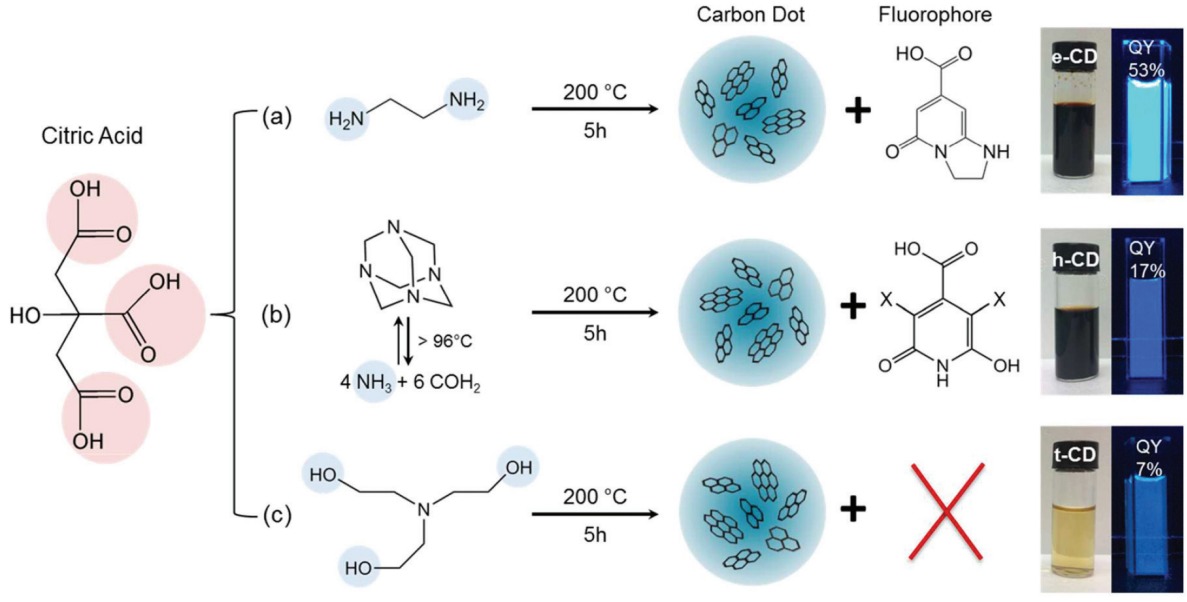


Рис. 6. Условия синтеза УТ на основе лимонной кислоты и различных аминов; предполагаемая структура молекулярного флуорофора, ответственного за флуоресценцию УТ; внешний вид образцов в естественном и УФ освещении. Воспроизведено из [65].

зование этого флуорофора в случае триэтаноламина невозможно, и полученные УКТ показали более низкий квантовый выход.

В работе [66] было изучено влияние продолжительности (от 8.6 до 11.4 ч) и температуры синтеза (от 160 до 200°C) на свойства УКТ, полученных сольвотермальной обработкой лимонной кислоты и мочевины в ДМФА (1 г : 0.5 г : 10 мл). В электронных спектрах полученных образцов проявлялись три характерные полосы поглощения, с максимумами около 340, 450 и 550 нм. Более подробно был изучен образец, полученный при температуре 166°C и продолжительности синтеза 11.4 ч. В нем были обнаружены наночастицы со средним диаметром 5.4 нм, с графитоподобным ядром. По данным ИК спектроскопии сделан вывод о присутствии в образце гидроксильных, карбоксильных, амидных и аминогрупп, а также сопряженных полиароматических фрагментов. Оптические свойства полученного образца УКТ проиллюстрированы на рис. 7. Полосы поглощения при 215 и 340 нм были отнесены к π–π* переходам π-электронной системы (графитовое ядро) и *n*–π*-переходам связей C=O и C=N (поверхностные состояния), соответственно, а полосы поглощения при 450 и 550 нм объяснялись присутствием флуоресцентных молекулярных фрагментов. При возбуждении светом с длиной волны 340, 450 и 550 нм в спектрах испускания наблюдались полосы с максимумами при 450, 550 и 600 нм, соответственно. Таким образом, был сделан вывод о присутствии в образце углеродных точек и флуоресцентных молекул.

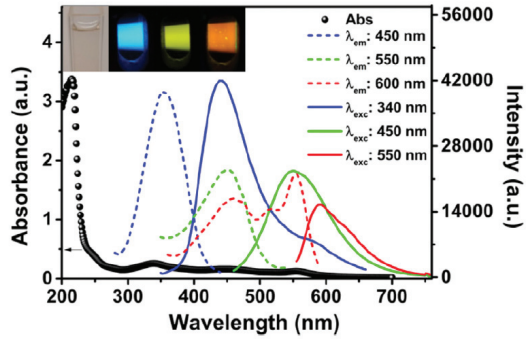


Рис. 7. Спектры поглощения (точки), возбуждения (*пунктирные линии*) и испускания (*сплошные линии*) суспензии образца УКТ (0.01 мг/мл); *врезка*: (слева направо) вид образца в естественном освещении и при облучении светом с длиной волны 340, 450 и 550 нм. Воспроизведено из [66].

Кроме того, в работе [66] обнаружено влияние pH на спектральные свойства полученных УКТ. В кислых средах интенсивность флуоресценции при 550 нм (длина волны возбуждения 450 нм) снижается по сравнению с основ́ными средами. Этот эффект может объясняться либо подавлением агрегации УКТ благодаря ионизации карбоксильных групп в щелочной среде, либо участием в соответствующем электронном переходе флуорофоров, включающих депротонированную форму карбоксильной и/или аминогруппы. Кроме того, положение максимума испускания также зависело от кислотности среды: около 575 нм при pH 6–11 и около 560 нм при pH 12.

6. ДОПИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ГЕТЕРОАТОМАМИ

Помимо углерода, кислорода и водорода, присутствующих в УТ независимо от природы прекурсоров и метода синтеза, они могут содержать и атомы других элементов. Допирование гетероатомами заметно изменяет фотофизические свойства УТ [67]. Рассмотрим кратко характерные примеры, описывающие синтез УТ, допированных бором, фтором, азотом, серой, фосфором и некоторыми из этих элементов одновременно (совместное допирование) в связи с их флуоресцентными свойствами.

Допирование бором описано в литературе как один из способов повышения квантового выхода УТ. Известны следующие примеры синтеза B-допированных УТ с использованием различных борсодержащих прекурсоров: сольвотермальная обработка трибромида бора и гидрохинона в ацетоне (2 ч, 200°C; получены УКТ с $\lambda_{em,max}$ 368 нм и Φ_f 14.8%) [68]; микроволновое нагревание водного раствора лимонной кислоты, мочевины и борной кислоты (700 Вт, 2 мин; λ_{ex} 350 нм, $\lambda_{em,max}$ 450 нм, Φ_f 10–15%) [69]; гидротермальная обработка смесей аскорбиновой кислоты с борной кислотой, боргидридом натрия или боратом натрия (7 ч, 200°C; λ_{ex} 365 нм, $\lambda_{em,max}$ 445–460 нм, Φ_f 2.1–5.4%) [70]; гидротермальная обработка фенилборной кислоты (10 ч, 200°C; λ_{ex} 247 нм, $\lambda_{em,max}$ 323 нм, Φ_f 12%) [71]. Перечисленные примеры показывают, что допирование УТ бором обычно приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции по сравнению с недопированными аналогами.

Допирование фтором пока не нашло широкого применения, хотя некоторые из описанных в литературе примеров весьма интересны. Так, F-допированные УКТ были синтезированы сольвотермальной обработкой винной кислоты и 4,5-дифторбензол-1,2-диамина в этаноле (8 ч, 180°C); для сравнения в аналогичных условиях из винной кислоты и *o*-фенилендиамина были синтезированы недопированные УКТ [72]. Полученные F-допированные УКТ обладали желтой ($\lambda_{em,max}$ около 550 нм λ_{ex} 360–500 нм) или красной ($\lambda_{em,max}$ около 600 нм при λ_{ex} 540–580 нм) флуоресценцией, причем Φ_f составил 31 и 14%, соответственно, тогда как недопированные УКТ обнаруживали флуоресценцию с $\lambda_{em,max}$ при 500 и 550 нм с Φ_f 28 и 11%, соответственно. Таким образом, допирование фтором приводит к красному сдвигу полос испускания УКТ и незначительному увеличению квантового выхода флуоресценции.

Допирование фосфором описано в большем количестве работ по сравнению с F- и B-допированием, что связано с разнообразием доступных прекурсоров и их высокой реакционной способностью. Описано получение P-допированных УКТ при сольвотермальной обработке трибромида фосфора и гидрохинона в ацетоне (1–9 ч, 200°C) [73]. Полученные УКТ обладали синей флуоресценцией с Φ_f 25.1%, существенно превосходя по этому показателю недопированные УКТ (3.4%). Аналогичный эффект усиления флуоресценции наблюдался для УКТ на основе лимонной кислоты и аминокислот (натриевая соль глицина, L-валина или L-изолейцина), причем допирование фосфором достигалось введением в реакционную смесь дигидрофосфата натрия [74]. Введение фосфора в структуру УКТ приводит к увеличению Φ_f до 11.0–19.7% по сравнению с не содержащими фосфор аналогами (3.7–8.9%). Отметим также примеры получения P-допированных УКТ гидротермальной обработкой сахарозы и фосфорной кислоты (5 ч, 200°C; синяя флуоресценция с Φ_f 21.8%) [75] и микроволновым облучением фитиновой кислоты и этилендиамина в водном растворе (700 Вт, 10 мин; Φ_f продукта 21.65%) [76].

Один из первых примеров **допирования серой** приведен в работе [77], в которой кипячением тиояблочной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты были получены УКТ, обладающие синей флуоресценцией с Φ_f 11.8%. Гидротермальная

обработка цитрата и тиосульфата натрия (160–240°C, 6 ч) приводит к получению УКТ с синей флуоресценцией и необычайно высоким Φ_f 67% [78] (в данной работе очистка УКТ ограничивалась фильтрованием реакционной смеси, из-за чего квантовый выход был завышен). Действительно, в других имеющихся примерах квантовый выход флуоресценции S-допированных УКТ, как правило, гораздо скромнее: 6–9% (гидротермальная обработка поли-4-стиролсульфоната натрия или сополимера 4-стиролсульфоновой и малеиновой кислот; 200°C, 6 ч [79]), 5.77% (карбонизация сахарозы в присутствии серной кислоты [80]) и 4.4% (гидротермальная обработка витамина B1 и этилендиамина; 200°C, 12 ч [81]).

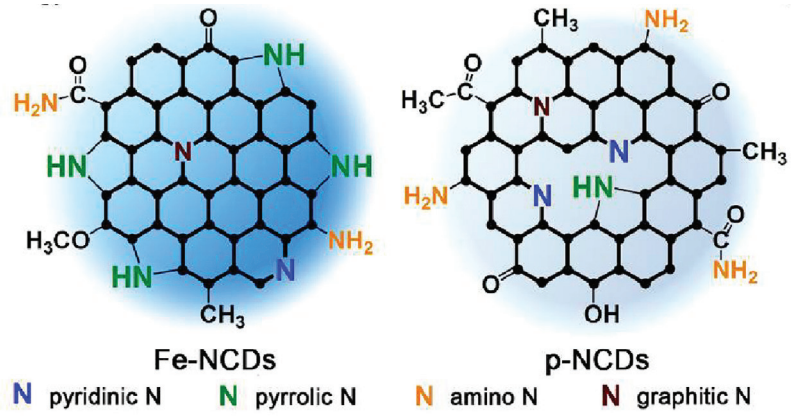
Примеры **допирования азотом** наиболее многочисленны, благодаря доступности азотсодержащих прекурсоров и их реакционной способности. Более того, N-содержащие УКТ часто упоминаются в литературе как недопированные по сравнению с содержащими серу, фосфор и т. д. [72, 74] Кратко опишем лишь некоторые наиболее характерные примеры N-допирования.

ПТ, обладающие синей флуоресценцией (λ_{ex} 365 нм), были получены гидротермальной обработкой травы (3 ч, 150–200°C); N-допирование полученных образцов было доказано методами ИК спектроскопии и РФЭС [82]. Несмотря на то, что очистка ПТ ограничилась центрифугированием для отделения грубодисперсной фракции, квантовый выход флуоресценции был невысок (2–6%). Это исследование интересно тем, что в нем непосредственно продемонстрирован размерный эффект: увеличение температуры синтеза со 150 до 200°C сопровождалось уменьшением размера ПТ с 22 до 2 нм, при этом квантовый выход флуоресценции увеличивался с 2.5 до 6.2%.

Несмотря на то, что обычно N-допирование приводит к усилению флуоресценции, УКТ с очень высоким содержанием азота (18–22%), синтезированные гидротермальным (1 ч, 150°C) и микроволновым методами (600 Вт, 7 мин) из смеси глюкозы и мочевины, обладали Φ_f лишь 0.7 и 1%, соответственно [83]. Низкий, по сравнению с другими работами, квантовый выход может быть объяснен тщательной очисткой образца (диализ). Например, сообщается, что N-допированные УКТ, полученные гидротермальной обработкой фолиевой кислоты (2 ч, 150°C), очистка которых ограничивалась фильтрованием, обладают Φ_f 23% [84]. В работе [85] описано получение УКТ пиролизом глутаминовой кислоты (5 мин, 200°C) с последующей нейтрализацией гидроксидом натрия (дополнительная очистка не упомянута). Для полученного продукта был определен квантовый выход флуоресценции 28%. Несмотря на то, что в двух последних работах в продуктах синтеза были обнаружены УКТ (средний размер 8 и 5 нм, соответственно), нельзя исключать присутствие в реакционной смеси эффективно флуоресцирующих низкомолекулярных примесей, которые и приводят к завышению квантового выхода.

Следует особо отметить работу [86], в которой УКТ получены гидротермальной обработкой L-гистидина (4 ч, 200°C) в присутствии перхлората железа(III) (0–40 мол.%), после чего продукт синтеза был очищен фильтрованием и диализом. Оказалось, что увеличение концентрации железа(III) в реакционной смеси приводило к закономерному снижению относительного содержания атомов азота в пиридиновых, графитовых и аминных фрагментах, но одновременно увеличивалось содержание пиррольных атомов азота (см. схему строения УКТ и данные по относительному содержанию соответствующих типов атомов азота в продуктах синтеза на рис. 8).

Одновременно с описанными структурными изменениями Φ_f закономерно увеличивался с 6.2 до 27.0%. Следует отметить, что усиление флуоресценции не связано с изменением размеров УКТ: наиболее резкое увеличение квантового выхода соответствовало увеличению содержания железа(III) в смеси с 10 до 20 мол.%, тогда как средний размер УКТ (около 4 нм) оставался неизменным вплоть до содержания железа 40 мол.%. Интенсивность флуоресценции УКТ, синтезированных в отсутствие железа(III), не зависела от pH (2–7), тогда как синтез в присутствии перхлората железа(III) приводил к УКТ, флуоресценция которых усиливалась при подкислении смеси, что было объяснено авторами протонированием азотсодержащих фрагментов. Интересно отметить, что наиболее сильная зависимость интенсивности флуоресценции от кислотности среды наблюдалась при содержании железа(III) 10 мол.%, что соответствует промежуточному относительному содержанию различных структурных типов атомов азота (см. таблицу на рис. 8). Это один из немногих примеров работ с тщательно очищенными образцами



	Pyridinic N (%)	Amino N (%)	Pyrrolic N (%)	Graphitic N (%)
p-NCDs	29.1	30.8	33.3	6.9
Fe10-NCDs	34.8	25.7	35.5	4.0
Fe20-NCDs	30.8	24.3	41.0	3.9
Fe30-NCDs	26.5	26.1	44.1	3.3
Fe40-NCDs	23.2	27.2	47.6	2.0

Рис. 8. Схема строения N-допированных УКТ, иллюстрирующая структурные типы атомов азота и их относительное содержание в зависимости от количества перхлората железа(III) при синтезе. Воспроизведено из [86].

УКТ, в которой показано, что высокий квантовый выход флуоресценции не связан с наличием низкомолекулярных примесей.

Рассмотрим еще две работы, в которых высокий квантовый выход флуоресценции N-допированных УТ, по всей видимости, также не связан с наличием примесей, а обусловлен с тщательным подбором условий синтеза. Так, авторы работы [87] изучили взаимодействие структурно аналогичных органических карбоновых кислот, различающихся количеством карбоксильных групп (гликолевая – 1, яблочная – 2 и лимонная – 3) с мочевиной при мольном соотношении компонентов 1:3 в гидротермальных условиях (1 ч, 250°C, скорость нагрева 10°C/мин); полученные продукты были очищены экстракцией этанолом, удалением растворителя и диализом. Увеличение числа карбоксильных групп в прекурсоре приводит к закономерному увеличению содержания азота и снижению содержания кислорода; массовая доля углерода оказывается практически постоянной. Средний размер УКТ (10 нм) в том же ряду не изменялся, но при переходе к более многоосновной лимонной кислоте уменьшалась упорядоченность структуры (увеличивалось соотношение полос D/G в спектрах комбинационного рассеяния). Оптические свойства выделенных УКТ суммированы на рис. 9 (слева).

Из рис. 9 видно, что увеличение количества карбоксильных групп в прекурсоре привело к усилению полос поглощения в видимой области спектра, а также к красному сдвигу полосы испускания (λ_{ex} 365 нм). Одновременно увеличился квантовый выход флуоресценции (Φ_f 12.9, 32.4 и 54.9% соответственно для гликолевой, яблочной и лимонной кислот). Авторы связали наблюдаемые эффекты с усилением вклада поверхностных состояний УКТ, определяемых поверхностными аминогруппами, в противовес вкладу $\pi\rightarrow\pi^*$- и $n\rightarrow\pi^*$-переходов, отнесенных к сопряженным ароматическим доменам ядра и поверхностным карбонильным и карбоксильным группам, соответственно.

В работе [29] УКТ были получены взаимодействием лимонной кислоты с различными аминами (этилендиамин, мочевина, *п*-фенилендиамин, *н*-гептиламин) в гидротермальных условиях. Помимо природы амина, варьировались следующие параметры синтеза: соотношение компонентов, pH раствора (использование в качестве прекурсора лимонной кислоты или цитрата натрия), температура

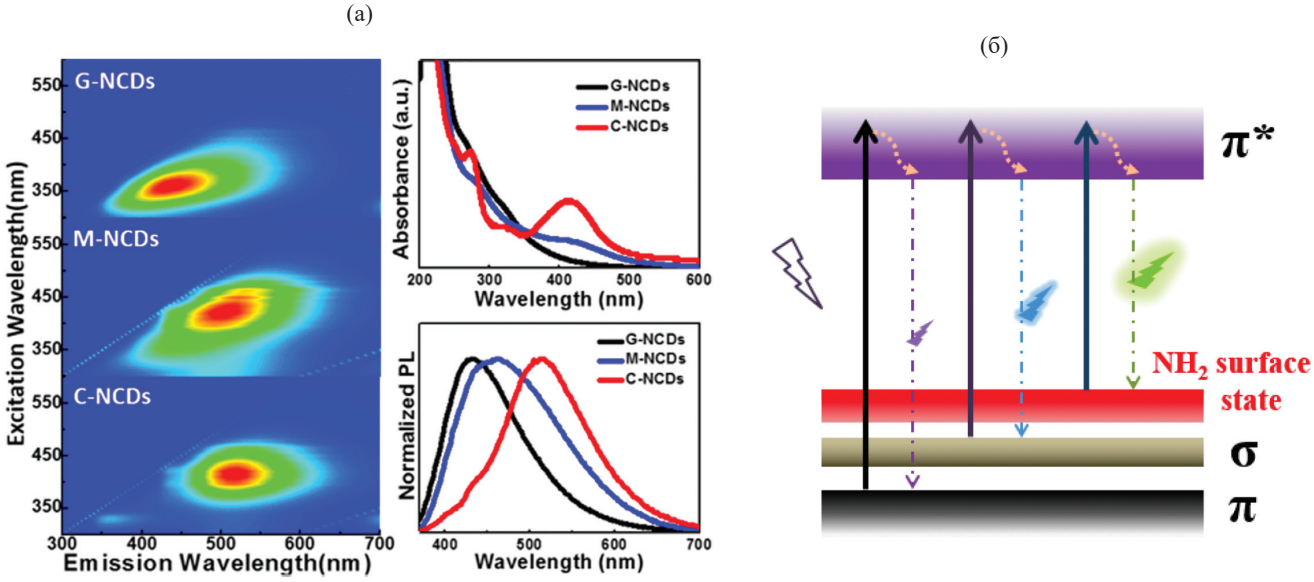


Рис. 9. Оптические свойства УКТ на основе гликолевой (G-NCDs), яблочной (M-NCDs) и лимонной (C-NCDs) кислот (а) и схема строения молекулярных орбиталей этих УКТ (б). Воспроизведено из [87].

синтеза. Наивысший квантовый выход (Φ_f 80.6%) был достигнут в случае системы лимонная кислота–этилендиамин при соотношении компонентов 1:4 и температуре гидротермальной обработки 200°C. Авторы предложили объяснение наблюдаемых закономерностей на основе схемы конденсации карбоновой кислоты с амином в ПТ, последующая карбонизация которых в гидротермальных условиях приводит к образованию УКТ (рис. 10).

Рассмотрение приведенных примеров показывает, что N-допирование УТ является эффективным способом повышения квантового выхода их флуоресценции и управления другими фотофизическими свойствами (ширина запрещенной зоны, положение полос испускания, чувствительность к pH и др.).

Совместное допирование УТ. Интересной возможностью управления свойствами УТ является их совместная модификация несколькими видами гетероатомов одновременно. В рамках данного обзора невозможно рассмотреть все описанные в литературе сочетания гетероатомов, изменяющих свойства УТ [67]. Ограничимся в качестве примера лишь случаем совместного S,N-допирования УТ.

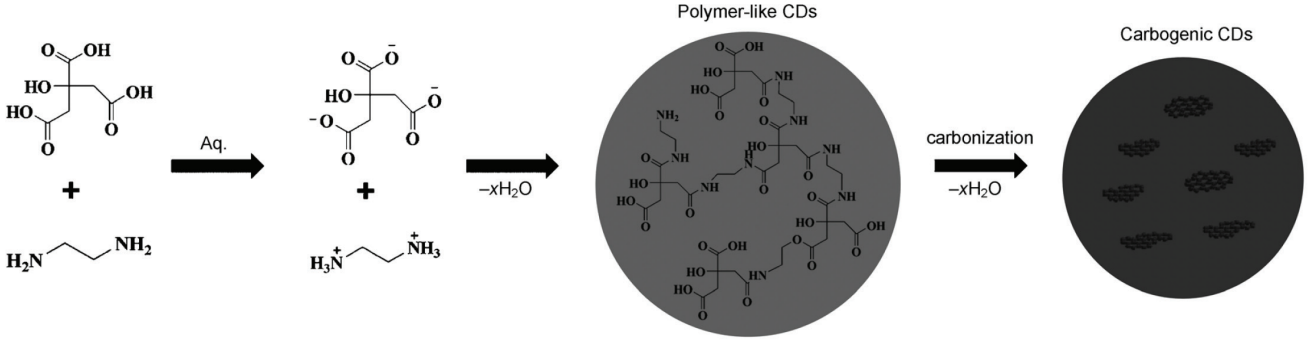


Рис. 10. Схема взаимодействия лимонной кислоты с амином с образованием ПТ и УКТ. Воспроизведено из [29].

В работе [88] S,N-допированные УКТ получены микроволновой обработкой (700 Вт, 5 мин) водного раствора смеси лимонной кислоты, мочевины и тиосульфата натрия. Полученные УКТ были очищены центрифугированием; средний размер частиц после очистки составил около 2.5 нм. УКТ обладали флуоресценцией (Φ_f 7% при λ_{ex} 350 нм, $\lambda_{em,max}$ 444 нм). Гидротермальная обработка (6 ч, 200°C) смеси тиомочевины, мочевины и цитрата натрия позволила получить УКТ размером около 2.5 нм, присутствие азота и серы в которых было доказано методом РФЭС [89]. УКТ, очищенные диализом, обнаруживали выраженный максимум в спектре поглощения при 320 нм, а также флуоресценцию, возбуждаемую светом λ_{ex} 311 нм ($\lambda_{em,max}$ 421 нм, Φ_f 16%).

В некоторых работах указывается, что совместное S,N-допирование может приводить к образованию УКТ с исключительно сильной синей флуоресценцией: например, гидротермальной обработкой α-липоевой кислоты и этилендиамина (1–19 ч, 250°C; Φ_f 54.4%) [90]; микроволновой обработкой водного раствора смеси лимонной кислоты и L-цистеина (700 Вт, 40 с; Φ_f 78%) [91]; сольвотермальной обработкой *м*-фенилендиамина и концентрированной серной кислоты в этаноле (10 ч, 200°C; Φ_f 43%) [92]. Несмотря на указанное в этих работах применение диализа, полнота очистки УКТ вызывает некоторое сомнение. Например, в последней работе указана продолжительность диализа 24 ч, что недостаточно для исчерпывающей очистки УТ от низкомолекулярных примесей [13, 14, 42].

Интересно отметить также немногочисленные примеры получения УКТ (предположительно, S,N-допированных) на основе лимонной кислоты и тиомочевины: гидротермальной обработкой (160°C, 4 ч [93] или 6 ч [94]). Несмотря на очевидную привлекательность из-за аналогии с более изученной реакцией лимонной кислоты с мочевиной, этот способ пока не получил широкого распространения. Наши исследования показали, что в условиях сольвотермальной обработки смеси лимонной кислоты с тиомочевиной (ДМФА, 160°C, 8 ч) УТ не допируются серой вследствие более низкой реакционной способности тиомочевины по сравнению с мочевиной [14].

Рассмотренные примеры подтверждают, что допирование УТ гетероатомами может придать им необычные фотофизические и функциональные свойства, интересные для практических приложений. Особый интерес для биомедицинских и фотохимических приложений имеют УТ, флуоресценция которых возбуждается видимым светом (особенно излучающие свет с длиной волны 600–700 нм при длине волны возбуждения около 550 нм, так как именно такое сочетание соответствует диапазону пропускания биологических тканей [95, 96]). Как показано выше при рассмотрении механизмов флуоресценции УТ, такая комбинация возбуждение–испускание характерна для молекулярных состояний УТ. Наиболее общим методом получения подходящих флуорофоров является взаимодействие многоосновных органических кислот (в первую очередь, лимонной или яблочной) с азотсодержащими веществами, такими как мочевина, изомерные фенилендиамины, диэтилентриамин и др. [57]. Рассмотрим далее имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии мочевины и родственных соединений с лимонной кислотой.

7. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ И АМИНОВ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

Взаимодействие лимонной кислоты с мочевиной, приводящее к образованию УТ, может быть осуществлено в воде и других полярных растворителях (этанол, ДМФА) или без растворителя (пиролиз сухой смеси) [97].

Рассмотрим вначале взаимодействие лимонной кислоты и мочевины при нагревании в отсутствие растворителя. Лимонная кислота в отсутствие мочевины дегидратируется до изомерных аконитовых кислот, а дальнейший пиролиз приводит к циклическим ангидридам аконитовой, цитраконовой и итаконовой кислот [98]. Так как разложение мочевины при пиролизе начинается чуть выше ее температуры плавления (при 150–170°C) [99], дегидратация лимонной кислоты – около 180°C [98], а химические реакции в их смеси начинают наблюдаться уже при 130°C (причем смеси лимонной кислоты с мочевиной состава 4:1–2:1 по массе являются эвтектическими, с температурой плавления 95–100°C) [22], можно предположить, что взаимодействие их функциональных групп протекает легче, чем пиролиз индивидуальных компонентов. Первые стадии реакции заключаются во взаимодействии

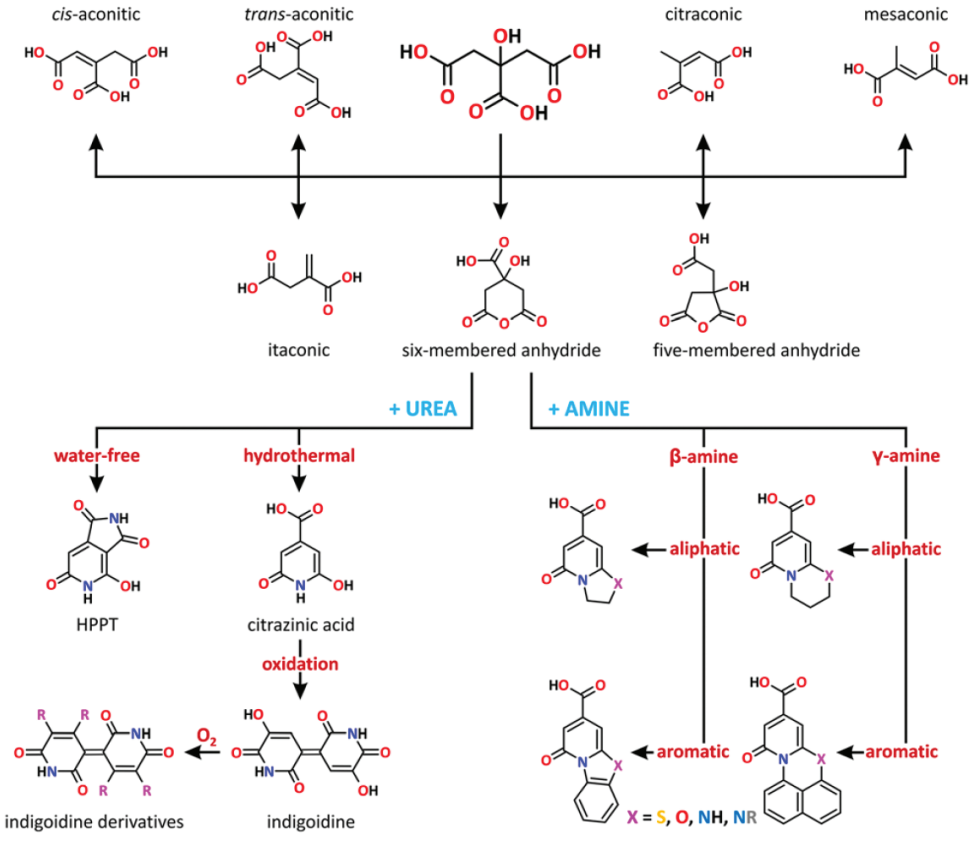


Рис. 11. Основные реакции, протекающие при термолизе лимонной кислоты и ее смесей с различными азотсодержащими веществами. Воспроизведено из [100].

карбоксильных групп лимонной кислоты с амидными группами мочевины и/или аммиаком и другими аминосодержащими продуктами, образующимися при пиролизе мочевины [99]. Простейшие реакции, которые могут протекать при нагревании лимонной кислоты и ее смесей с различными азотсодержащими веществами, представлены на рис. 11.

В работе [101], посвященной изучению цитразиновой (2,6-диоксипиридин-4-карбоновой) кислоты, показано, что нагревание смеси лимонной кислоты и мочевины (1:3 по молям) при температуре 155–160°C приводит к образованию амида цитразиновой кислоты с выходом около 25%, а его дальнейший кислотный гидролиз приводит к цитразиновой кислоте. Именно этот структурный фрагмент (и его производные) считается ответственным за молекулярные состояния, обеспечивающие флуоресценцию УТ на основе лимонной кислоты и аминов, возбуждаемой видимым светом (см. рис. 6, [65]). Интересно, что еще в 1893 г. авторы [101] отмечали, что в продукте пиролиза смеси мочевины и лимонной кислоты после осаждения цитразинамида и его отфильтровывания остается «небольшое количество гуминоподобного вещества, растворимого в сильных щелочах с образованием зеленовато-красного сильно флуоресцирующего раствора».

Изучение продуктов пиролиза смеси лимонной кислоты и мочевины (1:3 по молям) в течение 20 мин показало, что при температуре ≥130°C наблюдается образование желтого продукта, обладающего интенсивной синей флуоресценцией (длина волны возбуждения 365 нм) [22]. Реакционная смесь содержит большое количество исходных веществ (данные ЯМР); их конверсия становится полной лишь при температуре выше 150°C, при этом продукт обладает зеленой флуоресценцией. Только при

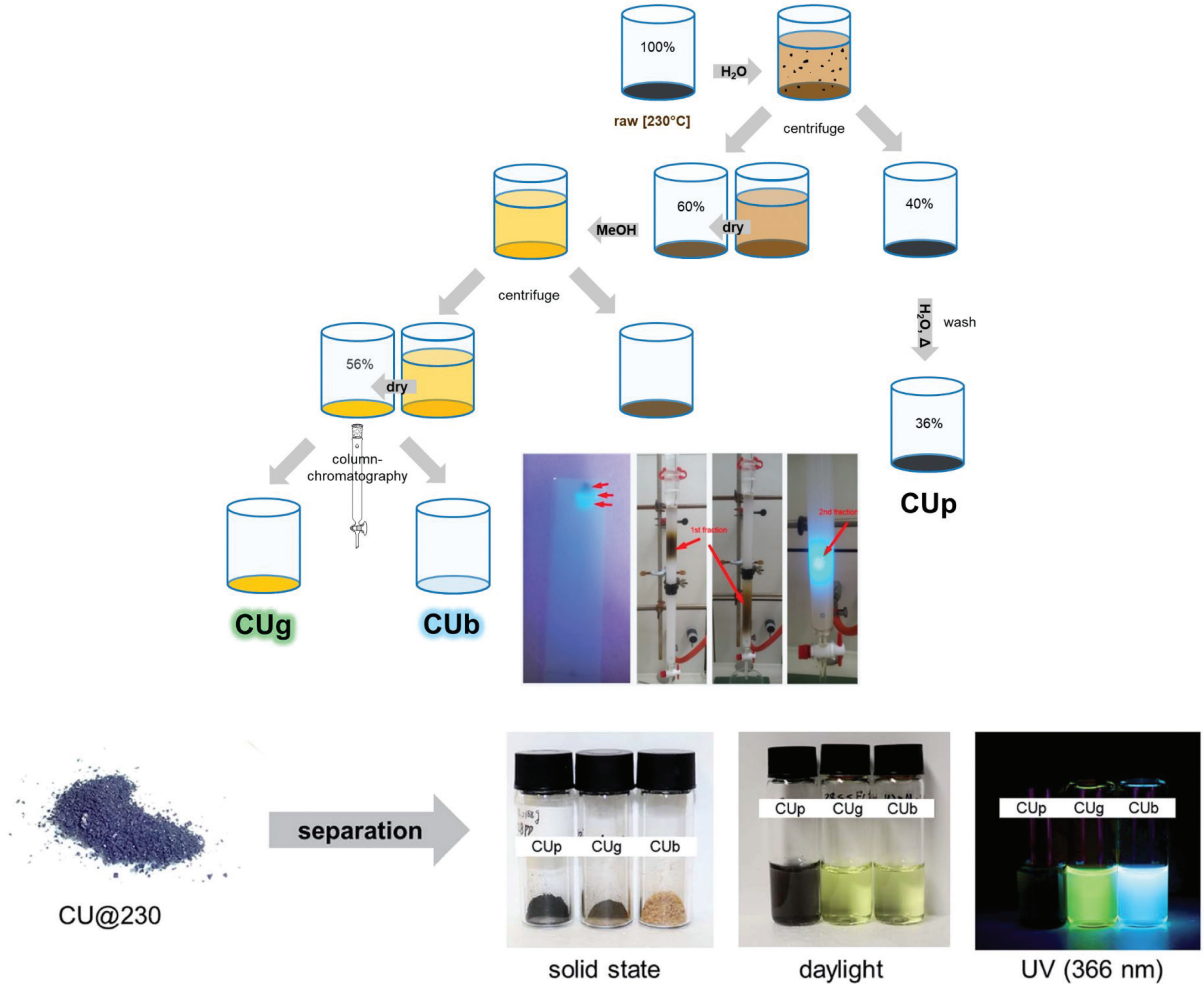


Рис. 12. Разделение продуктов взаимодействия лимонной кислоты и мочевины в массе при 230°C и внешний вид выделенных фракций. Воспроизведено из [22].

температуре выше 190°C в реакции образуются коллоидные частицы.

Анализ оптических свойств реакционных смесей после пиролиза показывает, что они содержат не менее трех видов продуктов, характеризующихся полосами поглощения при 250–300 нм (набор полос), 325–335 и 405–410 нм (индивидуальные широкие полосы), а также полосами испускания с $\lambda_{em,max}$ при 395, 440 и 525 нм. Соотношение этих типов продуктов изменяется в зависимости от температуры; например, нагревание при 230°C приводит к смеси, содержащей все три продукта. Разделение этой смеси осаждением, экстракцией и колоночной хроматографией позволило выделить три продукта: CUp, CUg и CUb (рис. 12), которые были идентифицированы следующим образом:

- CUg – 4-гидрокси-1*H*-пирроло[3,4-*c*]пиридин-1,3,6(2*H*,5*H*)-трион (HPPT), эффективный фотостабильный флуорофор (Φ_f 27% в воде, 70% в метаноле);
- CUb – смесь олигомерных мочевин, производных биурета и меламина, низкая термическая устойчивость которых говорит об их возможном образовании при охлаждении реакционной смеси;
- CUp – черный порошок, после тщательного промывания водой (отделение примеси CUg) не проявляющий флуоресцентных свойств. Его диспергирование в щелочной среде или в основных растворителях (ДМСО, ДМФА) дает окрашенную

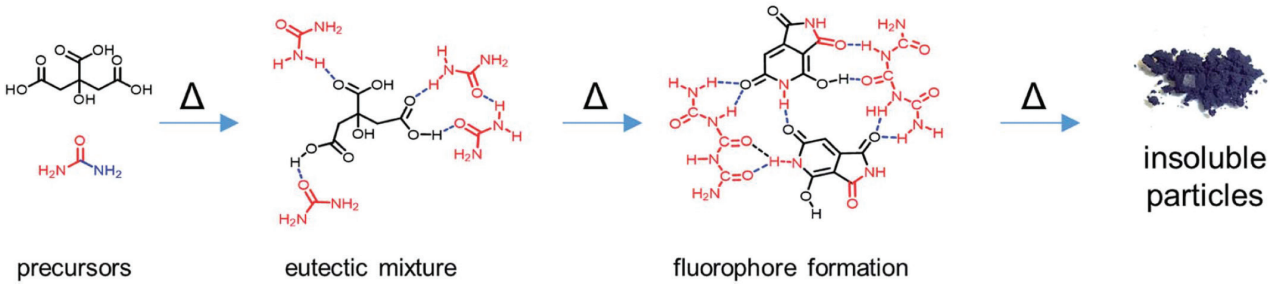


Рис. 13. Схема взаимодействия лимонной кислоты и мочевины в отсутствие растворителя при нагревании. Воспроизведено из [22].

дисперсию, проявляющую сравнительно слабые флуоресцентные свойства ($\lambda_{em,max}$ 463 нм при λ_{ex} 350 нм). В CUp обнаружены наночастицы размером 2–7 нм с графитовым ядром, склонные к агрегации при повышении концентрации; флуоресценция при этом ослабляется. Эти частицы содержат функциональные группы OH, C=O, C–N и C=N, участвующие в образовании сильных водородных связей.

По результатам работы [22] была предложена следующая схема пиролиза смеси мочевины и лимонной кислоты (рис. 13).

К аналогичному выводу относительно природы продуктов взаимодействия лимонной кислоты с мочевиной (1:10 по молям) при нагревании в открытом сосуде пришли и авторы работы [102]. Реакция была проведена при температуре 140°C, то есть в условиях низкой конверсии исходных веществ и без образования коллоидных продуктов по данным [22], но исчерпывающий диализ через мембрану с порогом отсечения 1000 Да позволил выделить, наряду с находящимся в диализате HPPT, продукт, обладающий аналогичными, но менее выраженными оптическими свойствами (квантовый выход флуоресценции около 6%), не проникающий через поры диализного мешка. Выход этого продукта составил примерно 10% от выхода HPPT (около 8% от массы исходной смеси прекурсоров). Хроматографический анализ показал, что в нем отсутствуют свободные молекулярные флуорофоры, и он представляет собой смесь крупных «полимерных цепей, полимерных кластеров и углеродных ядер», то есть наночастиц, с которыми соединены флуорофорные фрагменты. Влиянием наночастиц и объясняется некоторое отклонение свойств полученной коллоидной фракции от свойств индивидуального HPPT.

В той же работе [102] были проанализированы свойства продуктов обработки смеси лимонной кислоты и мочевины (1:10 по молям) в гидротермальных условиях (4 ч, 160–180°C). В этих условиях соотношение низкомолекулярных и коллоидных продуктов сильно изменилось: выход коллоидной фракции после диализа составил лишь 3% от массы низкомолекулярной фракции (около 2% от массы исходной смеси прекурсоров). Спектральные свойства продуктов оказались близки к цитразиновой кислоте. Высказано предположение, что при проведении процесса в открытом сосуде испарение воды способствует превращению цитразиновой кислоты в HPPT, а в гидротермальных условиях такое превращение невозможно.

Как отмечалось выше, оптические свойства продуктов термолиза смеси лимонной кислоты и мочевины зависят не только от присутствия растворителя, но и от его природы [97, 103, 104]. В недавнем обзоре [100] обобщены имеющиеся в литературе сведения о строении флуорофоров, отвечающих за молекулярные состояния УТ на основе лимонной кислоты и мочевины или различных аминов, а также об условиях их образования.

Источники синей и зеленой флуоресценции УТ наиболее хорошо изучены – это упомянутые выше HPPT, цитразиновая кислота, ее амид и другие производные 2-пиридона, например 5-оксо-1,2,3,5-тетрагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-7-карбоновая кислота (IPCA) и 5-оксо-2,3-дигидро-5*H*-[1,3]оксазоло[3,2-*a*]пиридин-7-карбоновая кислота. Основные неразрешенные вопросы связаны с состоянием

этих флуорофоров (изолированные молекулярные фрагменты или их агрегаты) и их локализацией в образце (молекулы, адсорбированные на поверхности, ковалентно связанные с УТ или включенные в структуру ядра фрагменты). Образование агрегатов за счет стекинга ароматических фрагментов (молекул флуорофора и поверхности УТ) может объяснять некоторые закономерности их флуоресценции, а именно сдвиги полос поглощения и испускания УТ, а также увеличение эффективности флуоресценции по сравнению со свободным молекулярным флуорофором [105]. Вопрос о локализации флуорофорных фрагментов в системе обсуждается в работе [106], в которой при анализе фотофизических свойств УТ на основе лимонной кислоты и мочевины были рассмотрены варианты нахождения хромофорных групп и сделан вывод о том, что синие излучательные центры (цитразиновая кислота) находятся в жесткой матрице (ядре УТ), тогда как зеленые флуорофоры расположены на внешней части УТ. Включение фрагмента цитразиновой кислоты в ядро возможно за счет π–π стекинга с зародышем ядра УТ на ранних стадиях синтеза и последующей ковалентной пришивки на поздних стадиях карбонизации.

Механизмы возникновения красной и ИК флуоресценции УТ на основе лимонной кислоты и аминов, как и молекулярная структура соответствующих флуорофоров, менее изучены [100]. Длинноволновые полосы поглощения и испускания наблюдаются лишь в продуктах реакции лимонной кислоты с соединениями, содержащими незамещенные амидные группы. Так, полосы поглощения при длине волны >600 нм наблюдались в образцах, полученных с первичными амидами (мочевина и формамид), полосы поглощения при длине волны >500 нм характерны для продуктов реакций с участием вторичных амидов (*N*,*N*,*N*′-триметилмочевина и *N*-метилформамид), а для продуктов реакций третичных амидов (*N*,*N*,*N*′,*N*′-тетраметилмочевина и диметилформамид) полосы поглощения при длине волны >500 нм отсутствовали. Следует отметить, что проявление красной флуоресценции УТ зависит от температуры синтеза: повышение температуры реакции между лимонной кислотой и формамидом или мочевиной выше 260°C приводит к исчезновению полос поглощения при >500 нм, что объясняется разложением молекулярных флуорофоров [6].

Таким образом, во время синтеза N-допированных УТ на основе лимонной кислоты молекулярные флуорофоры могут служить зародышами УТ. Как правило, при низких температурах синтеза в продуктах преобладают молекулярные флуорофоры, а повышение температуры приводит к карбонизации. Первоначально образующиеся молекулярные флуорофоры либо частично разлагаются и служат зародышами графитоподобных структур, либо полностью разлагаются и не принимают участия в образовании УТ. Второй сценарий предполагает ковалентное или нековалентное связывание молекулярных флуорофоров с карбонизованными или полимерными продуктами.

8. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Наличие на поверхности УТ разнообразных функциональных групп обеспечивает возможность их связывания с различными аналитами, включая ионы тяжелых металлов, пестициды, отравляющие вещества и т. д. Изменение состояния поверхностных групп может менять характеристики флуоресценции (положение полосы испускания и/или ее интенсивность). Эти свойства легли в основу применения УТ для качественного и количественного определения различных веществ в растворах и воздухе. Примеры определения ионов тяжелых металлов (Hg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} и др.) описаны в обзорах [107, 108], а возможности аналитического определения антибиотиков (тетрациклин, окситетрациклин, ампициллин, хлортетрациклин и др.), лекарственных средств (метотрексат, фосфакол), инсектицидов и пестицидов (дихлофос, грифосат, хлорпирифос), а также других органических веществ (например, трибутилолово, куркумин, тринитротолуол) – в обзорах [109, 110]. Общие механизмы изменения флуоресценции УТ при аналитическом определении (ферстеровский перенос энергии, эффект внутреннего фильтра, фотоиндуцированный перенос электрона, динамическое и статическое тушение) рассмотрены в обзоре [2].

Активно развиваются и другие применения УТ: разработка светоизлучающих диодов, солнечных батарей и фотоэлементов, флуоресцентных чернил для маркирования материалов и защиты от подделок [67, 111]; направленная доставка лекарств и генного материала в клетки, биовизуализация,

тераностика и фотодинамическая терапия [4, 53, 67, 112]; разработка антибактериальных и антиоксидантных агентов [112]; фотокатализ, в том числе для удаления загрязнений и токсичных веществ [3, 113, 114]; разработка электрохимических сенсоров [4]. Эти применения основаны на общих свойствах УТ, таких как способность образовывать стабильные дисперсии в водных средах, нетоксичность, легкость введения дополнительных функциональных групп и, конечно, способность к флуоресценции. Рассмотрим некоторые наиболее интересные примеры таких приложений.

В работе [115] УКТ были получены окислением полиэтиленимина под действием концентрированной азотной кислоты. Оказалось, что их флуоресценция чувствительна к pH окружающей среды, причем отклик на изменение кислотности обратим. При инкубации с клетками HeLa продемонстрировано, что полученные УКТ обладают низкой цитотоксичностью и легко проникают через клеточную мембрану, что позволяет использовать их в качестве зонда для локального определения pH внутриклеточной среды и визуализировать распределение клеток в препарате.

УКТ, полученные пиролизом глицерина в матрице мезопористого оксида кремния, были использованы в качестве носителя противоракового препарата (доксорубицина) [116]. Полученные УКТ обладали разной флуоресценцией в зависимости от локализации в клетках HeLa (синяя в цитоплазме и красная в ядре), а собственная флуоресценция доксорубицина позволила наблюдать за кинетикой его высвобождения в различных участках клетки *in situ*.

Отжиг наносфер на основе сополимера стирола и глицидилметакрилата при 200, 300 и 400°C в инертной атмосфере привел к получению УКТ, излучающих синий, оранжевый и белый свет, соответственно, при возбуждении ультрафиолетом с одной и той же длиной волны (365 нм), причем квантовый выход флуоресценции достигал 47% [117]. Эти УКТ предлагается использовать в трехцветных светодиодных устройствах.

Электрохимическая абляция графита с последующим окислением концентрированной азотной кислотой [118] позволила получить УКТ, водная дисперсия которых давала тонкую прочную пленку на поверхности стекла после высушивания. Оказалось, что электропроводность пленки чувствительна к влажности воздуха, что позволило изготовить простой и надежный датчик для измерения влажности газов. Его чувствительность определяется большой удельной площадью поверхности пленки УКТ.

Интересный пример «многозадачных» УКТ описан в работе [119]. Совместное B,N-допирование в условиях гидротермального синтеза из цитрата натрия, мочевины и борной кислоты привело к образованию УКТ, интенсивность флуоресценции которых оказалась чувствительной к pH, температуре и присутствию ионов железа(II) и железа(III), но не зависящей от присутствия других ионов тяжелых металлов в сопоставимых концентрациях и от ионной силы (до 1 моль/л хлорида натрия). Было продемонстрировано использование полученных УКТ для определения железа в реальных объектах (кровь и фармацевтический препарат).

Интересный пример применения флуоресцентных чернил на основе УКТ, полученных гидротермальной обработкой смеси лимонной кислоты и этилендиамина приведен в работе [120]. Было показано, что изменение температуры синтеза с 200 до 220°C приводит к заметному изменению времени жизни флуоресценции (от 7.9 до 13.2 нм в водной дисперсии и от 4.4 до 6.1–6.6 нм в высушенной пленке), при этом другие спектральные характеристики образцов (длины волн возбуждения и испускания, квантовый выход флуоресценции) не зависят от температуры синтеза. Это позволило разработать методику защиты от подделок, используя матричную печать с двумя независимыми каналами кодирования графической информации: по интенсивности флуоресценции и по времени жизни флуоресценции, что повышает стойкость защиты. Отметим в этой связи, что измерение времени жизни флуоресценции дает также и ценную в фундаментальном отношении информацию о строении УКТ, дополняющую данные других экспериментальных методов [121].

Рассмотрение этих примеров показывает, что благодаря разнообразию состава и структуры, а также оптических и функциональных свойств УТ могут найти широкое применение во многих областях науки и техники.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные точки представляют собой широкий класс разнообразных наноразмерных объектов. Их

общее свойство – эффективная и настраиваемая флуоресценция, а дополнительными преимуществами по сравнению с неорганическими квантовыми точками являются биосовместимость, устойчивость в полярных средах и простота синтеза из различных доступных прекурсоров.

Одним из наиболее интересных применений УТ является селективное определение тяжелых металлов по изменению сигнала флуоресценции. Особый интерес для биомедицинских и фотокаталитических приложений представляют УТ, обладающие красной и инфракрасной флуоресценцией при возбуждении видимым светом. Такие УТ могут быть получены взаимодействием многоосновных органических кислот с азотсодержащими веществами, особенно первичными аминами и амидами. На результат синтеза влияют природа растворителя, температура и продолжительность синтеза, концентрация прекурсоров и другие факторы.

Наиболее перспективным подходом к направленному синтезу УТ с заданными характеристиками является сочетание механистического подхода (изучение модельных реакций, отражающих ключевые стадии получения УТ) и современных методов анализа данных (построение регрессионных моделей и искусственных нейронных сетей). Хотя к настоящему времени накоплен колоссальный объем экспериментальных данных о биологических и фотофизических свойствах УТ, разнообразие методов синтеза и отсутствие унифицированной процедуры выделения и очистки продуктов затрудняют оптимизацию условий получения УТ с заданными характеристиками.

Самым удобным, универсальным и гибким способом получения УТ является сольвотермальный синтез, а для выделения и очистки УТ лучше всего подходят диализ, центрифугирование и фильтрование.

Таким образом, изучение взаимосвязи условий получения и свойств УТ несомненно является актуальной задачей. Для практического применения УТ требуется разработка методик их получения с высоким выходом.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-20144).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. N 40. P. 12736. doi 10.1021/ja040082h
2. *Hu J., Sun Y., Aryee A.A., Qu L., Zhang K., Li Z.* // Anal. Chim. Acta. 2022. Vol. 1209. P. 338885. doi 10.1016/j.aca.2021.338885
3. *Facure M.H.M., Schneider R., Mercante L.A., Correa D.S.* // Environ. Sci.: Nano. 2020. Vol. 7. N 12. P. 3710. doi 10.1039/d0en00787k
4. *Mansuriya B.D., Altintas Z.* // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. N 10. P. 2525. doi 10.3390/nano11102525.
5. *Cui J., Panfil Y.E., Koley S., Shamalia D., Waiskopf N., Remennik S., Popov I., Oded M., Banin U.* // Nat. Commun. 2019. Vol. 10. N 1. P. 5401. doi 10.1038/s41467-019-13349-1
6. *Liang W., Wang P., Meziani M.J., Ge L., Yang L., Patel A.K., Morgan S.O., Sun, Y.-P.* // Nanoscale Adv. 2021. Vol. 3. N 14. P. 4186–4195. doi 10.1039/d1na00286d
7. *Liang W., Ge L., Hou X., Ren X., Yang L., Bunker C.E., Overton C.M., Wang P., Sun Y.-P.* // C. 2019. Vol. 5. N 4. P. 70. doi 10.3390/c5040070
8. *Essner J.B., Kist J.A., Polo-Parada L., Baker G.A.* // Chem. Mater. 2018. Vol. 30. N 6. P. 1878. doi 10.1021/acs.chemmater.7b04446
9. *Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., Meziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G., Yang H., Kose M.E., Chen B., Veca L. M., Xie S.-Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 24. P. 7756. doi 10.1021/ja062677d
10. *Pan D., Zhang J., Li Z., Wu M.* // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. N 6. P. 734. doi 10.1002/adma.200902825
11. *Zhu S., Song Y., Zhao X., Shao J., Zhang J., Yang B.* // Nano Res. 2015. Vol. 8. N 2. P. 355. doi 10.1007/s12274-014-0644-3
12. *Karpushkin E.A., Bugerya A.A., Lopatina L.I., Sergeyev V.G.* // Rev. Adv. Chem. 2023. Vol. 12. N 4, P. 195. doi 10.1134/S2634827622600220
13. *Karpushkin E.A., Mesnyankina E.A., Tagirova M.R., Zaborova O.V., Sergeyev V.G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 10. P. 2042. doi 10.1134/s1070363222100188
14. *Karpushkin E., Kharochkina E., Mesnyankina E., Zaborova O., Sergeyev V.* // Physchem. 2023. Vol. 3. N 1. P. 92. doi 10.3390/physchem3010008
15. *Hu S.-L., Niu K.-Y., Sun J., Yang J., Zhao N.-Q., Du X.-W.* // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 484. doi 10.1039/B812943F

16. *Li X., Wang H., Shimizu Y., Pyatenko A., Kawaguchi K., Koshizaki N.* // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. N. 3. P. 932. doi 10.1039/c0cc03552a
17. *Peng H., Travas-Sejdic J.* // Chem. Mater. 2009. Vol. 21. N 23. P. 5563. doi 10.1021/cm901593y.
18. *Zhou J., Booker C., Li R., Zhou X., Sham T.-K., Sun X., Ding, Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 4. P. 744. doi 10.1021/ja0669070
19. *Zhuo S., Shao M., Lee S.-T.* // ACS Nano. 2012. Vol. 6. N 2. P. 1059. doi 10.1021/nn2040395
20. *Chen B., Li F., Li S., Weng W., Guo H., Guo T., Zhang X., Chen Y., Huang T., Hong X., You S., Lin Y., Zeng K., Chen S.* // Nanoscale. 2013. Vol. 5. N 5. P. 1967. doi 10.1039/c2nr32675b
21. *Ma C.-B., Zhu Z.-T., Wang H.-X., Huang X., Zhang X., Qi X., Zhang H.-L., Zhu Y., Deng X., Peng Y., Han Y., Zhang H.* // Nanoscale. 2015. Vol. 7. N 22. P. 10162. doi 10.1039/c5nr01757b
22. *Strauss V., Wang H., Delacroix S., Ledendecker M., Wessig P.* // Chem. Sci. 2020. Vol. 11. N 31. P. 8256. doi 10.1039/d0sc01605e
23. *Golon A., Kuhnert N.* // J. Agric. Food Chem. 2012. Vol. 60. N 12. P. 3266. doi 10.1021/jf204807z
24. *Zhu H., Wang X., Li Y., Wang Z., Yang F., Yang X.* // Chem. Commun. 2009. Vol. 34. P. 5118. doi 10.1039/b907612c
25. *Zhai X., Zhang P., Liu C., Bai T., Li W., Dai L., Liu W.* // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. N 64. P. 7955. doi 10.1039/c2cc33869f
26. *Yang Z.-C., Wang M., Yong A.M., Wong S.Y., Zhang X.-H., Tan H., Chang A.Y., Li X., Wang J.* // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. N 42. P. 11615. doi 10.1039/c1cc14860e
27. *Cailotto S., Amadio E., Facchin M., Selva M., Pontoglio E., Rizzolio F., Riello P., Toffoli G., Benedetti A., Perosa A.* // ACS Med. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. N 8. P. 832. doi 10.1021/acsmedchemlett.8b00240
28. *Deng Y., Zhou Y., Li Q., Qian J.* // Anal. Methods. 2021. Vol. 13. N 33. P. 3685. doi 10.1039/d1ay00885d
29. *Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., Yang B.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. N 14. P. 3953. doi 10.1002/anie.201300519
30. *Khan W.U., Wang D., Zhang W., Tang Z., Ma X., Ding X., Du S., Wang Y.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. N 1. P. 14866. doi 10.1038/s41598-017-15054-9
31. *Yang Y., Cui J., Zheng M., Hu C., Tan S., Xiao Y., Yang Q., Liu Y.* // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. N 3. P. 380. doi 10.1039/c1cc15678k
32. *Gu J., Wang W., Zhang Q., Meng Z., Jia X, Xi K.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 15589. doi 10.1039/C3RA41654B
33. *Liang Q., Ma W., Shi Y., Li Z., Yang X.* // Carbon. 2013. Vol. 60. P. 421. doi 10.1016/j.carbon.2013.04.055
34. *De B., Karak N.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 8286. doi 10.1039/C3RA00088E
35. *Msto R.K., Othman H.O., Al-Hashimi B.R., Salahuddin Ali D., Hassan D.H., Hassan A.Q., Smaoui S.* // J. Food Qual. 2023. Vol. 2023. P. 5555608. doi 10.1155/2023/5555608
36. *He Q., Yu Y., Wang J., Suo X., Liu Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. Vol. 60. N 12. P. 4552. doi 10.1021/acs.iecr.0c06280
37. *Boukhvalov D.W., Osipov V.Y.* // Crystals. 2023. Vol. 13. N 5. P. 716. doi 10.3390/cryst13050716
38. *Senanayake R.D., Yao X., Froehlich C.E., Cahill M.S., Sheldon T.R., McIntire M., Haynes C.L., Hernandez R.* // J. Chem. Inf. Model. 2022. Vol. 62. N 23. P. 5918. doi 10.1021/acs.jcim.2c01007
39. *Poerschmann J., Weiner B., Koehler R., Kopinke F.-D.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. Vol. 5. N 8. P. 6420. doi 10.1021/acssuschemeng.7b00276
40. *Papaioannou N., Marinovic A., Yoshizawa N., Goode A.E., Fay M., Khlobystov A., Titirici M.-M., Sapelkin A.* // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. N 1. P. 6559. doi 10.1038/s41598-018-25012-8
41. *Li S., Liang F., Wang J., Zhang H., Zhang S.* // Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. N 10. P. 2648. doi 10.1016/j.apt.2017.07.017
42. *Chen C.-Y., Tsai Y.-H., Chang C.-W.* // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 16. P. 6153. doi 10.1039/c9nj00434c
43. *Kalaiyarasan G., Joseph J., Kumar P.* // ACS Omega. 2020. Vol. 5. N 35. P. 22278. doi 10.1021/acsomega.0c02627
44. *Hu Q., Gong X., Liu L., Choi M.M.F.* // J. Nanomater. 2017. Vol. 2017. P. 1804178. doi 10.1155/2017/1804178
45. *Pandey S., Mewada A., Oza G., Thakur M., Mishra N., Sharon M., Sharon M.* // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2013. Vol. 5. N 7. P. 775. doi 10.1166/nnl.2013.1617
46. *Liu L., Xu Z.* // Anal. Methods. 2019. Vol. 11. N 6. P. 760. doi 10.1039/c8ay02660b
47. *Kokorina A.A., Bakal A.A., Shpuntova D.V., Kostritskiy A.Y., Beloglazova N.V., De Saeger S., Sukhorukov G.B., Sapelkin A.V., Goryacheva I.Y.* // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. N 1. P. 14665. doi 10.1038/s41598-019-50922-6
48. *Carbonaro C.M., Corpino R., Salis M., Mocci F., Thakkar S.V., Olla C., Ricci P.C.* // C. 2019. Vol. 5. N 4. P. 60. doi 10.3390/c5040060
49. *Mintz K.J., Zhou Y., Leblanc R.M.* // Nanoscale. 2019. Vol. 11. N 11. P. 4634. doi 10.1039/c8nr10059d
50. *Li L., Dong T.* // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6. N 60. P. 7944. doi 10.1039/c7tc05878k
51. *Zhi B., Yao X., Cui Y., Orr G., Haynes C.L.* // Nanoscale. 2019. Vol. 11. N 43. P. 20411. doi 10.1039/c9nr05028k
52. *Qu D., Zheng M., Zhang L., Zhao H., Xie Z., Jing X., Haddad R.E., Fan H., Sun Z.* // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. N 1. P. 5294. doi 10.1038/srep05294
53. *Koutsogiannis P., Thomou E., Stamatis H., Gournis D., Rudolf P.* // Adv. Phys.: X. 2020. Vol. 5. N 1. P. 1758592. doi 10.1080/23746149.2020.1758592

54. *Parker C.A., Rees W.T.* // Analyst. 1960. Vol. 85. N. 1013. P. 587. doi 10.1039/an9608500587
55. *Brouwer A.M.* // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. N 12. P. 2213. doi 10.1351/pac-rep-10-09-31
56. *Rurack K.* Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I / Ed. U. Resch-Genger. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. P. 101. doi 10.1007/4243_2008_019.
57. *Hallaji Z., Bagheri Z., Kalji S.-O., Ermis E., Ranjbar B.* // FlatChem. 2021. Vol. 29. P. 100271. doi 10.1016/j.flatc.2021.100271
58. *Bhunia S.K., Saha A., Maity A.R., Ray S.C., Jana N.R.* // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. N 1. P. 1473. doi 10.1038/srep01473
59. *Li H., He X., Kang Z., Huang H., Liu Y., Liu J., Lian S., Tsang C.H.A., Yang X., Lee S.-T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. N 26. P. 4430. doi 10.1002/anie.200906154
60. *Sharma A., Gadly T., Neogy S., Ghosh S.K., Kumbhakar M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. Vol. 8. N 5. P. 1044. doi 10.1021/acs.jpclett.7b00170
61. *Zhi B., Cui Y., Wang S., Frank B.P., Williams D.N., Brown R.P., Melby E.S., Hamers R.J., Rosenzweig Z., Fairbrother D.H., Orr G., Haynes C.L.* // ACS Nano. 2018. Vol. 12. N 6. P. 5741. doi 10.1021/acsnano.8b01619
62. *Yuan F., Wang Z., Li X., Li Y., Tan Z., Fan L., Yang S.* // Adv. Mater. 2017. Vol. 29. N 3. P. 1604436. doi 10.1002/adma.201604436
63. *Ding H., Li X.-H., Chen X.-B., Wei J.-S., Li X.-B., Xiong H.-M.* // J. Appl. Phys. 2020. Vol. 127. N 23. P. 231101. doi 10.1063/1.5143819
64. *Ding H., Yu S.-B., Wei J.-S., Xiong H.-M.* // ACS Nano. 2016. Vol. 10. N 1. P. 484. doi 10.1021/acsnano.5b05406
65. *Schneider J., Reckmeier C.J., Xiong Y., von Seckendorff M., Susha A.S., Kasák P., Rogach A.L.* // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. N 3. P. 2014. doi 10.1021/acs.jpcc.6b12519
66. *Pontes S.M.A., Rodrigues V.S.F., Carneiro S.V., Oliveira J.J.P., Moura T.A., Paschoal A.R., Antunes R.A., Oliveira D.R., de Oliveira J.R., Fechine L.M.U.D., Mazzetto S.E., Fechine P.B.A., Clemente C. da S.* // Nano-Struct. Nano-Objects. 2022. Vol. 32. P. 100917. doi 10.1016/j.nanoso.2022.100917
67. *Kandasamy G.* // C. 2019. Vol. 5. N 2. P. 24. doi 10.3390/c5020024
68. *Shan X., Chai L., Ma J., Qian Z., Chen J., Feng H.* // Analyst. 2014. Vol. 139. N 10. P. 2322. doi 10.1039/c3an02222f
69. *Bourlinos A.B., Trivizas G., Karakassides M.A., Baikousi M., Kouloumpis A., Gournis D., Bakandritsos A., Hola K., Kozak O., Zboril R., Papagiannouli I., Aloukos P., Couris S.* // Carbon. 2015. Vol. 83. P. 173. doi 10.1016/j.carbon.2014.11.032
70. *Jana J., Ganguly M., Chandrakumar Kuttay R.S., Rao G.M., Pal T.* // Langmuir. 2017. Vol. 33. N 2. P. 573. doi 10.1021/acs.langmuir.6b04100
71. *Jia Y., Hu Y., Li Y., Zeng Q., Jiang X., Cheng Z.* // Mikrochim. Acta. 2019. Vol. 186. N 2. P. 84. doi 10.1007/s00604-018-3196-5
72. *Zuo G., Xie A., Li J., Su T., Pan X., Dong W.* // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. N 47. P. 26558. doi 10.1021/acs.jpcc.7b10179
73. *Zhou J., Shan X., Ma J., Gu Y., Qian Z., Chen J., Feng H.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 5465. doi 10.1039/C3RA45294H
74. *Sarkar S., Das K., Ghosh M., Das P.K.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 81. P. 65913. doi 10.1039/c5ra09905f
75. *Shi D., Yan F., Zheng T., Wang Y., Zhou X., Chen L.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 119. P. 98492. doi 10.1039/c5ra18800h
76. *Wang W., Li Y., Cheng L., Cao Z., Liu W.* // J. Mater. Chem. B. 2014. Vol. 2. N 1. P. 46. doi 10.1039/c3tb21370f
77. *Chandra S., Patra P., Pathan S.H., Roy S., Mitra S., Layek A., Bhar R., Pramanik P., Goswami A.* // J. Mater. Chem. B. 2013. Vol. 1. N 18. P. 2375. doi 10.1039/c3tb00583f
78. *Xu Q., Pu P., Zhao J., Dong C., Gao C., Chen Y., Chen J., Liu Y., Zhou H.* // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. N 2. P. 542. doi 10.1039/c4ta05483k
79. *Travlou N.A., Secor J., Bandosz T.J.* // Carbon. 2017. Vol. 114. P. 544. doi 10.1016/j.carbon.2016.12.035
80. *Naik V.M., Gunjal D.B., Gore A.H., Pawar S.P., Mahanwar S.T., Anbhule P.V., Kolekar G.B.* // Diamond Relat. Mater. 2018. Vol. 88. P. 262. doi 10.1016/j.diamond.2018.07.018
81. *Wu F., Yang M., Zhang H., Zhu S., Zhu X., Wang K.* // Opt. Mater. 2018. Vol. 77. P. 258. doi 10.1016/j.optmat.2018.01.048
82. *Liu S., Tian J., Wang L., Zhang Y., Qin X., Luo Y., Asiri A.M., Al-Youbi A.O., Sun X.* // Adv. Mater. 2012. Vol. 24. N 15. P. 2037. doi 10.1002/adma.201200164
83. *Dey S., Chithaiah P., Belawadi S., Biswas K., Rao C.N.R.* // J. Mater. Res. 2014. Vol. 29. N 3. P. 383. doi 10.1557/jmr.2013.295
84. *Wang L., Yin Y., Jain A., Zhou H.S.* // Langmuir. 2014. Vol. 30. N 47. P. 14270. doi 10.1021/la5031813
85. *Niu J., Gao H.* // J. Lumin. 2014. Vol. 149. P. 159. doi 10.1016/j.jlumin.2014.01.026
86. *Hu R., Li L., Jin W.J.* // Carbon. 2017. Vol. 111. P. 133. doi 10.1016/j.carbon.2016.09.038
87. *Wang H., Gao P., Wang Y., Guo J., Zhang K.-Q., Du D., Dai X., Zou G.* // APL Mater. 2015. Vol. 3. N 8. P. 086102. doi 10.1063/1.4928028
88. *Simões E.F.C., Leitão J.M.M., Esteves da Silva J.C.G.* // Anal. Chim. Acta. 2017. Vol. 960. P. 117. doi 10.1016/j.aca.2017.01.007
89. *Wang J., Xiang X., Milcovich G., Chen J., Chen C., Feng J., Hudson S.P., Weng X., Ruan Y.* // J. Mol. Recognit. 2019. Vol. 32. N. 2. P. e2761. doi 10.1002/jmr.2761
90. *Ding H., Wei J.-S., Xiong H.-M.* // Nanoscale. 2014. Vol. 6. N 22. P. 13817. doi 10.1039/c4nr04267k

91. *Anjana R.R., Anjali Devi J.S., Jayasree M., Aparna R.S., Aswathy B., Praveen G.L., Lekha G.M., Sony G.* // Mikrochim. Acta. 2017. Vol. 185. N 1. P. 11. doi 10.1007/s00604-017-2574-8
92. *Zhou W., Zhuang J., Li W., Hu C., Lei B., Liu Y.* // J. Mater. Chem. C. 2017. Vol. 5. N 32. P. 8014. doi 10.1039/c7tc01819c
93. *Qu D., Zheng M., Du P., Zhou Y., Zhang L., Li D., Tan H., Zhao Z., Xie Z., Sun Z.* // Nanoscale. 2013. Vol. 5. N 24. P. 12272. doi 10.1039/c3nr04402e
94. *Xing X., Huang L., Zhao S., Xiao J., Lan M.* // Microchem. J. 2020. Vol. 157. P. 105065. doi 10.1016/j.microc.2020.105065
95. *Liu J., Li R., Yang B.* // ACS Cent. Sci. 2020. Vol. 6. N 12. P. 2179. doi 10.1021/acscentsci.0c01306
96. *Qu S., Wang X., Lu Q., Liu X., Wang L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. Vol. 51. N 49. P. 12215. doi 10.1002/anie.201206791.
97. *Song X., Guo Q., Cai Z., Qiu J., Dong G.* // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. N. 14. P. 17387. doi 10.1016/j.ceramint.2019.05.299
98. *Wyrzykowski D., Hebanowska E., Nowak-Wiczk G., Makowski M., Chmurzyński L.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. Vol. 104. N 2. P. 731. doi 10.1007/s10973-010-1015-2
99. *Wang D., Dong N., Niu Y. Hui S.* // J. Chem. 2019. Vol. 2019. P. 6853638. doi 10.1155/2019/6853638
100. *Kasprzyk W., Świergosz T., Romańczyk P.P., Feldmann J., Stolarczyk J.K.* // Nanoscale. 2022. Vol. 14. N 39. P. 14368. doi 10.1039/d2nr03176k
101. *Sell W.J., Easterfield T.H.* // J. Chem. Soc. 1893. Vol. 63. P. 1035. doi 10.1039/ct8936301035.
102. *Kasprzyk W., Świergosz T., Bednarz S., Walas K., Bashmakova N.V., Bogdał D.* // Nanoscale. 2018. Vol. 10. N 29. P. 13889. doi 10.1039/c8nr03602k
103. *La Ferla B., Vercelli B.* // Nanomaterials. 2023. Vol. 13. N 10. P. 1635. doi 10.3390/nano13101635
104. *Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A., Miruschenko M.D., Dadadzhanov D.R., Feferman D., Zhang B., Qu S., Ushakova E.V.* // J. Phys. Chem. Lett. 2023. Vol. 14. P. 11522. doi 10.1021/acs.jpclett.3c02837
105. *Demchenko A.* // C. 2019. Vol. 5. N 4. P. 71. doi 10.3390/c5040071
106. *Bhuyan R., Bramhaiah K., Bhattacharyya S.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. Vol. 605. P. 364. doi 10.1016/j.jcis.2021.07.119
107. *Gao X., Du C., Zhuang Z., Chen W.* // J. Mater. Chem. (C). 2016. Vol. 4. N 29. P. 6927. doi 10.1039/c6tc02055k
108. *Batool M., Junaid H.M., Tabassum S., Kanwal F., Abid K., Fatima Z., Shah A. T.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 2022. Vol. 52. N 4. P. 756. doi 10.1080/10408347.2020.1824117
109. *Chu H.-W., Unnikrishnan B., Anand A., Lin Y.-W., Huang C.-C.* // J. Food Drug Anal. 2020. Vol. 28. N. 4. P. 539. doi 10.38212/2224-6614.1269
110. *Kaur I., Batra V., Kumar Reddy Bogireddy N., Torres Landa S.D., Agarwal V.* // Food Chem. 2023. Vol. 406. P. 135029. doi 10.1016/j.foodchem.2022.135029
111. *Vallan L., Imahori H.* // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. Vol. 4. N 9. P. 4231. doi 10.1021/acsaelm.2c01021
112. *Tajik S., Dourandish Z., Zhang K., Beitollahi H., Van Le Q., Jang H.W., Shokouhimehr M.* // RSC Adv. 2020. Vol. 10. N 26. P. 15406. doi 10.1039/d0ra00799d
113. *Jung H., Sapner V.S., Adhikari A., Sathe B.R., Patel R.* // Front. Chem. 2022. Vol. 10. P. 881495. doi 10.3389/fchem.2022.881495
114. *Akbar K., Moretti E., Vomiero A.* // Adv. Opt. Mater. 2021. Vol. 9. N 17. P. 2100532. doi 10.1002/adom.202100532
115. *Shen L., Zhang L., Chen M., Chen X., Wang J.* // Carbon. 2013. Vol. 55. P. 343. doi 10.1016/j.carbon.2012.12.074
116. *Lai C.-W., Hsia Y.-H., Peng Y.-K., Chou P.-T.* // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 14403. doi 10.1039/C2JM32206D
117. *Guo X., Wang C.-F., Yu Z.-Y., Chen L., Chen S.* // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. N 21. P. 2692. doi 10.1039/c2cc17769b
118. *Zhang X., Ming H., Liu R., Han X., Kang Z., Liu Y., Zhang Y.* // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. N 2. P. 790. doi 10.1016/j.materresbull.2012.11.056
119. *Mohammed L.J., Omer K.M.* // Sci. Rep. 2020. Vol. 10. N 1. P. 3028. doi 10.1038/s41598-020-59958-5
120. *Kalytchuk S., Wang Yu, Poláková K., Zbořil R.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10. P. 29902. doi 10.1021/acsami.8b11663
121. *Zheng C., An X., Gong J.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 41. P. 32319. doi 10.1039/c5ra01986a

Carbon Nanodots: Preparation, Properties, Application (A Review)

E. A. Karpushkin[a],*, E. S. Kharochkina[a], L. I. Lopatina[a], and V. G. Sergeev[a]

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
**e-mail: eukarr@gmail.com*

Received December 23, 2023; revised January 26, 2024; accepted February 25, 2024

Carbon nanodots are a special class of nanoparticles with a size of 1 nm, consisting mainly of carbon and having pronounced fluorescent properties. They have been discovered 20 years ago, and since then have found numerous applications as fluorescent sensors, photocatalysts, fluorescent inks, etc., which has led to the rapid development of methods for their production and study. This review summarizes modern ideas about the synthesis, isolation, optical properties and application of carbon nanodots. The main directions for further research in this area are formulated.

Keywords: carbon nanoparticles, hydrothermal synthesis, citric acid, urea, doping, fluorescence