

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© А. Г. Белых<sup>1</sup>, Ю. И. Друзь<sup>1</sup>, В. И. Михайлов<sup>1</sup>, П. А. Ситников<sup>1</sup>,  
М. А. Торлопов<sup>1</sup>, О. Г. Шевченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,  
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

<sup>2</sup> Институт биологии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,  
167982, г. Сыктывкар, ГСП-2, ул. Коммунистическая, д. 28  
E-mail: anna407@rambler.ru

Поступила в Редакцию 20 сентября 2024 г.

После доработки 15 октября 2024 г.

Принята к публикации 7 ноября 2024 г.

*Флуоресцирующие наносистемы, содержащие углеродные квантовые точки (УКТ), получены одностадийным гидротермальным методом с использованием двух типов нанокристаллической целлюлозы (НКЦ): частиц с составом поверхности, близким к нативной целлюлозе (Н-НКЦ), и частиц с сульфатированной поверхностью (С-НКЦ). Наносистемы были охарактеризованы с помощью ультрафиолетовой спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, анализа динамического светорассеяния и флуоресцентной микроскопии.  $\zeta$ -Потенциал золь составляет от  $-9.4$  до  $-22.4$  мВ для УКТ/Н-НКЦ и  $-18.3$  мВ для УКТ/С-НКЦ. Золи углеродных наночастиц имеют ярко-синее свечение при воздействии ультрафиолетового излучения и необычную флуоресценцию, не зависящую от возбуждения, с квантовым выходом излучения  $8.70\%$  для УКТ/Н-НКЦ и  $0.84\%$  для УКТ/С-НКЦ. Полученные наноматериалы проявляют высокую антирадикальную активность в тесте с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.*

Ключевые слова: углеродные квантовые точки; нанокристаллическая целлюлоза; флуоресценция; квантовый выход; гидротермальный синтез; антирадикальная активность

DOI: 10.31857/S0044461824050062; EDN: KGATSK

Углеродные квантовые точки (УКТ) — новый класс наноматериалов с возможностью использования в медицине, оптоэлектронике, системах очистки воды. Различные авторы отмечают их высокую люминесценцию, диспергируемость, высокую тепловую и оптическую фотостабильность, легкую функционализацию поверхности и удовлетворительную биосовместимость [см., например, 1]. Они являются полупроводниковыми частицами, размер которых, как правило, не превышает 20 нм, ядро которых состоит

из  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, а поверхность содержит органические функциональные группы: аминные, эпоксидные, карбонильные, альдегидные и гидроксильные. Качественное и количественное содержание функциональных групп зависит от исходного химического состава прекурсора, метода синтеза и влияет на люминесцентные свойства углеродных квантовых точек [2, 3]. В зависимости от сырья, используемого для получения, углеродные квантовые точки могут обладать различной биологи-

ческой активностью, включая антиоксидантную [4]. В частности, сообщается об антирадикальной активности углеродных квантовых точек, что может быть обусловлено наличием дефектов и неспаренных электронов на их поверхности [4–8].

На поверхности углеродных точек (особенно окисленных) может содержаться большое количество кислородсодержащих функциональных групп: в зависимости от вида синтеза содержание кислорода в окисленных углеродных квантовых точках составляет от 5 до 50% массы [9]. ИК-спектры окисленных углеродных квантовых точек обычно содержат полосы поглощения гидроксильных, карбонильных и эфирных (включая эпоксидные) групп. Именно наличие поверхностных функциональных групп открывает путь к функционализации и поверхностной пассивации углеродных точек путем взаимодействия с различными органическими и неорганическими (включая полимерные и биологические) материалами [10, 11].

Используемые прекурсоры и методы получения влияют на квантовый выход, размер частиц и флуоресцентные свойства углеродных точек. Одно из отличительных оптических свойств углеродных квантовых точек по сравнению с обычными полупроводниковыми квантовыми точками — это их настраиваемое излучение флуоресценции (длина волны излучения углеродных квантовых точек смещается в красную сторону с увеличением длины волны возбуждения, и излучение флуоресценции легко регулируется) [12].

Гидротермальный метод является одним из самых простых процессов синтеза углеродных наночастиц с высоким квантовым выходом [13, 14]. Для получения углеродных квантовых точек предложены различные полисахариды, включая альгиновую кислоту, хитозан, крахмал, хитин, целлюлозу, гиалуроновую кислоту, ксилан, пектин [15]. Наличие дефектов в структуре углеродных точек определяет их фотолюминесцентные свойства. Кроме того, было показано, что использование поверхностных пассиваторов и введение гетероатомов в качестве легирующих добавок улучшает и помогает регулировать свойства фотолюминесценции этих наноматериалов [16].

Нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) для получения углеродных квантовых точек можно рассматривать одновременно и как источник углерода из возобновляемого растительного сырья, и как вещество, структура и подходы к химической модификации которого достаточно широко изучены. В существующих исследованиях использовалась нанокристаллическая целлюлоза, полученная путем кислотного гидролиза микрокристаллической целлюлозы серной кислотой (сульфа-

тированная нанокристаллическая целлюлоза), сопровождающегося этерификацией поверхности нанокристаллов с образованием сульфатных групп. Количество сульфатных групп на поверхности нанокристаллической целлюлозы существенно зависит от природы исходного сырья (хлопок, эвкалипт и пр.) и технологических параметров кислотной обработки [17]. Указанные факторы оказывают существенное влияние на люминесцентные свойства углеродных квантовых точек, получаемых из сульфатированной нанокристаллической целлюлозы, и не позволяют проводить их контролируемый синтез с воспроизводимыми параметрами. Решением данной проблемы может быть использование оригинального метода выделения нанокристаллической целлюлозы с химической структурой поверхности, близкой к нативной [18].

Цель работы — получение углеродных квантовых точек из нанокристаллической целлюлозы и оценка их флуоресцентных свойств и антирадикальной активности.

### Экспериментальная часть

Сульфатированную нанокристаллическую целлюлозу (С-НКЦ) получали кислотным гидролизом микрокристаллической хлопковой целлюлозы (МКЦ-Анكير, ЗАО «Эвалар») в соответствии с методикой, приведенной в работе [19]. Нанокристаллическую целлюлозу с составом поверхности, близким к нативной целлюлозе (Н-НКЦ), получали методом контролируемого сольволиза целлюлозы в системе уксусная кислота (х.ч., АО «Вектон»)/октанол-1 (кат. номер W280003-1KG-K, Sigma-Aldrich) (1:9 об%) в присутствии вольфрамфосфорной кислоты  $H_3PW_{12}O_{40}$  (х.ч., АО «Вектон») (0.1–1.0 мол%). Содержание ацетатных поверхностных групп составляет 13.5 на 100 ангидроглюкозных звеньев. Концентрации полученных зольей нанокристаллической целлюлозы составили  $0.0175 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Степень кристалличности (СК) целлюлозы определяли модифицированным методом Руланда по формуле

$$СК = (I - I_{ам})/I, \quad (1)$$

где  $I$  — суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами,  $I_{ам}$  — интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой образца [18].

На рентгенограмме нанокристаллической целлюлозы присутствуют характеристические пики (1–10), (110), (200) и (004) кристаллографических плоскостей моноклинной решетки  $I\beta$  целлюлозы при  $2\theta = 14.8^\circ, 16.5^\circ, 22.6^\circ, 34.1^\circ$  соответственно. Степень кристалличности образцов

нанокристаллической целлюлозы 91.9% [рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD-6000)]. В качестве сравнения использовались углеродные точки, полученные из лимонной кислоты ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , х.ч., ООО «РусХим») [20].

Флуоресцентные системы, содержащие углеродные квантовые точки, были получены из зольей нанокристаллической целлюлозы методом гидротермальной карбонизации. Синтез проводили при  $200^\circ C$  с варьированием концентрации прекурсора при 80%-ном заполнении тefлонового вкладыша автоклава из нержавеющей стали. Для удаления побочных и непрореагировавших продуктов реакции после гидротермального синтеза растворы углеродных точек были очищены с помощью центрифугирования и диализа. Центрифугирование проводилось при скорости  $12\,000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$  в течение 20 мин (центрифуга лабораторная медицинская ЦЛн-16 Xiangzhi Centrifuge). Полученные после удаления осадка системы имеют светло-желтый цвет в видимой области спектра, а при воздействии ультрафиолетового излучения демонстрируют яркое синее свечение. Микроволновой синтез проводили с использованием микроволновой системы «Меркурий» (ООО «Спецтехнологии») в различных режимах (давление от 1500 до 2500 кПа, температура от 200 до  $225^\circ C$ ) в течение 10 мин. Системы, содержащие углеродные квантовые точки, были охарактеризованы с помощью ультрафиолетовой спектроскопии (Solar PB2201, ЗАО «Солар»), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Prestige 21, Shimadzu) и флуоресцентной микроскопии («Флуорат-02-Панорама», ООО «Люмэкс»). Гидродинамический диаметр и  $\zeta$ -потенциал наночастиц определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света соответственно с использованием лазерного анализатора наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Все измерения повторяли не менее 3 раз. ИК-Фурье-спектры получали в диапазоне частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили методом прессования дисков с KBr. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне длин волн  $200\text{--}700\text{ нм}$  в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре. Квантовый выход углеродных квантовых точек определяли с использованием сульфата хинина (кат. номер Q0200000, Sigma-Aldrich) в качестве эталона [0.1 М водный раствор  $H_2SO_4$  (х.ч., ТД «ЭКОС-1»)] по уравнению

$$\Phi = \Phi_{ct} (I/I_{ct})(\eta/\eta_{ct})^2, \quad (2)$$

где  $\Phi$  — квантовый выход флуоресценции,  $I$  и  $I_{ct}$  — наклон кривых флуоресценции исследуемого и эта-

лонного соединений,  $\eta_{ct}$  и  $\eta$  — показатели преломления эталонного и исследуемого растворов.  $\Phi_{ct}$  представляет собой известный квантовый выход сульфата хинина в 0.1 М  $H_2SO_4$  (54%) [5]. Поглощение поддерживали ниже 0.1 при длине волны возбуждения 350 нм, чтобы свести к минимуму реабсорбцию.

Антирадикальную активность (АРА) растворов, содержащих углеродные квантовые точки (итоговые концентрации  $3.6\text{--}36\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), оценивали по их способности взаимодействовать со стабильным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (Alfa Aesar) [8]. Стоковые растворы образцов вносили в раствор 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила в метило-вом спирте (марка А, ООО ПКФ «Нижегородхим») (0.0015%), встряхивали и выдерживали в темноте при комнатной температуре 30 мин, поглощение раствора измеряли при  $\lambda = 517\text{ нм}$ . АРА рассчитывали по степени обесцвечивания 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, используя уравнение

$$\text{АРА, \%} = 100 \cdot (1 - At/As), \quad (3)$$

где  $At$  — оптическая плотность пробы, содержащей исследуемое соединение;  $As$  — оптическая плотность контрольной пробы, не содержащей исследуемых соединений. Оптическую плотность определяли с использованием спектрофотометра Thermo Spectronic Genesys 20. В качестве референсного соединения использовали 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту (тролокс, кат. номер 238813, Sigma-Aldrich).

Статистическую обработку данных осуществляли с помощью пакета программ Microsoft Office Excel 2007 и Statistica 6.0. Каждый эксперимент проводили в количестве четырех. Результаты представлены как среднее значение  $\pm$  стандартная ошибка. Статистическую значимость различий оценивали по критерию Манна–Уитни.

## Обсуждение результатов

Для нанокристаллов целлюлозы с поверхностью, близкой к нативной (Н-НКЦ), характерна стержневидная форма со средним размером кристаллов: длина 200 нм, ширина 10 нм (рис. 1). Получены и исследованы образцы, содержащие углеродные квантовые точки из нанокристаллов целлюлозы с поверхностью, близкой к нативной целлюлозе (Н-НКЦ), и частиц с сульфатированной поверхностью (С-НКЦ), с варьированием концентрации прекурсора и температурного режима гидротермального и микроволнового синтеза. Для сравнения были получены углеродные

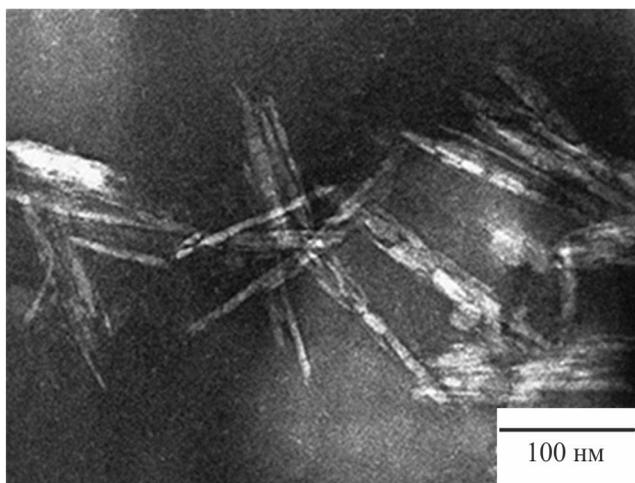


Рис. 1. Микрофотография нативной нанокристаллической целлюлозы.

квантовые точки из лимонной кислоты, которые исследованы и описаны во множестве публикаций [см., например, 20].

Определены гидродинамический диаметр и  $\zeta$ -потенциал систем, содержащих углеродные квантовые точки, полученных из растворов наноцеллюлозы различной концентрации. Наночастиц размером до 10 нм после гидротермального и микроволнового воздействия на золи наноцеллюлозы не выявлено. В случае с лимонной кислотой происходит формиро-

вание частиц со средним размером 0.8–1.2 нм. Золь углеродных квантовых точек из лимонной кислоты имеет небольшой отрицательный  $\zeta$ -потенциал, что согласуется с данными других исследователей, согласно которым углеродные наночастицы из лимонной кислоты, содержащие различные функциональные группы [—ОН, —NH, —SH, C(O)—ОН, C=N, C—N и CS], имеют заряд частиц от –2.9 до –48.0 мВ [21].

При гидротермальной обработке золь сульфатированной и нативной наноцеллюлозы размер полученных углеродных наночастиц находится в пределах размеров исходных нанокристаллов целлюлозы (более 100 нм) независимо от концентрации прекурсора и времени синтеза (см. таблицу). Значение  $\zeta$ -потенциала постепенно снижается при разбавлении исходных золь наноцеллюлозы, что говорит об уменьшении количества карбоксильных групп и более слабом электростатическом отталкивании [22]. При микроволновой обработке нативной наноцеллюлозы также образуются крупные частицы размером более 200 нм. При повышении давления размер частиц увеличивается, а заряд поверхности уменьшается.

В ИК-спектрах образцов нативной наноцеллюлозы присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозных материалов (рис. 2). Широкая полоса в области  $3350\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям групп О—Н, присутствующим в целлюлозе. Полосы в области  $2900$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  характерны для С—Н-групп.

Свойства наносистем с углеродными квантовыми точками из различных прекурсоров

Образец (концентрация, г·мл <sup>-1</sup> )	Режим выдержки, °С/ч	Размер частиц, нм	$\zeta$ -Потенциал, мВ
Сульфатированная наноцеллюлоза (0.0174)	Без обработки	277–389	–55.0
Сульфатированная наноцеллюлоза (0.0174)	200/5	491–586	–18.3
Нативная наноцеллюлоза (0.0175)	Без обработки	220–2112	–20.3
Нативная наноцеллюлоза (0.0175)	200/5	505–536	–12.6
Нативная наноцеллюлоза (0.00175)	Без обработки	65–502	–27.6
Нативная наноцеллюлоза (0.00175)	200/5	77–830	–9.4
Нативная наноцеллюлоза (0.00175)	200/10	274–349	–17.9
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	Без обработки	448–560	–30.1
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	200/5	59–560	–22.4
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	200/10	100–436	–22.3
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	200/10 мин (микроволновой метод)	373–433	–19
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	215/10 мин (микроволновой метод)	215–5200	–10
Нативная наноцеллюлоза (0.000175)	225/10 мин (микроволновой метод)	250–2500	–8.8
Лимонная кислота (0.1)	200/5	0.8–1.2	–2.3

Присутствующая в спектрах всех образцов полоса в области  $1640\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{O—H}$ -связи сорбированной полимером воды. В спектрах порошковой целлюлозы наблюдается полоса в области  $1153\text{ см}^{-1}$ , которой отвечают колебания связи  $\text{C—C}$  углеродного скелета. Для образцов нанокеллюлозы эта полоса смещена в область  $1160\text{ см}^{-1}$ . Полоса с максимумом в области  $1039\text{--}1043\text{ см}^{-1}$  (как в спектрах порошковой целлюлозы, так и в спектрах нанокристаллической целлюлозы) относится к колебаниям связи  $\text{C—O—C}$  пиранозного кольца. Полоса в области  $895\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям гликозидной связи.

ИК-спектры углеродных квантовых точек из нативной и сульфатированной нанокеллюлозы схожи и согласуются с результатами других исследований, в которых для получения углеродных точек из нанокристаллов целлюлозы использовался гидротермальный и микроволновой синтез [23–26]. В спектрах наблюдаются пики, отвечающие за карбонильные и гидроксильные функциональные группы. Пик  $\sim 1710\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентному колебанию связи  $\text{C=O}$  карбонильной группы, он появляется за счет образования гидроксиметилфурфура, который является интермедиатом образования углеродных точек из глюкозы [15]. После термической обработки нанокеллюлозы определяются пики с незначительной интенсивностью при  $895$  и  $1040\text{ см}^{-1}$ , следовательно, в реакционной системе остаются фрагменты нанокристаллической целлюлозы. Появляются пики в области  $1470\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{C=C}$ -связей. Таким образом, можно предположить, что при термической деструкции водных зольей нанокеллюлозы возможно формирование как отдельных углеродных квантовых точек, так и доменных областей на поверхности нанокристалла, обладающих их свойствами (углеродные квантовые домены).

В ИК-спектре углеродных точек, полученных из лимонной кислоты, наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбонильных и гидроксильных функциональных групп (рис. 2). В ИК-спектрах регистрируются широкие полосы при  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  и набор узких полос поглощения в области  $400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , среди которых полосы поглощения, относящиеся к колебаниям  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C=O})$ , к альдегидным группам, валентным  $\text{C=C}$  колебаниям и колебаниям  $\text{OH}$ -групп.

Поглощение углеродных квантовых точек в УФ-видимой области характеризуется пиками в области  $240\text{--}300\text{ нм}$  [17]. Эти пики относятся к  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу ароматических связей и  $n\text{--}\pi^*$ -переходу карбони-

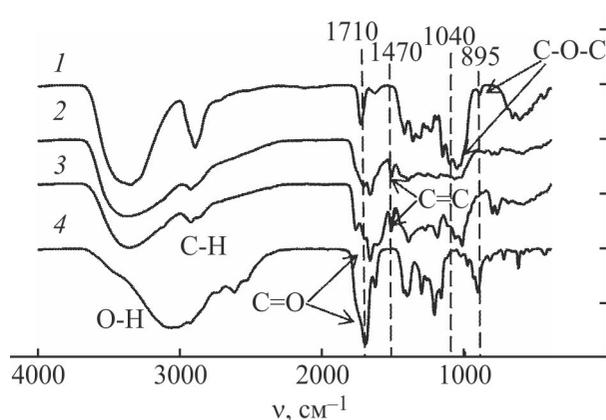


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры.

1 — нативная нанокеллюлоза, 2 — углеродные точки из нативной нанокеллюлозы, 3 — углеродные точки из сульфатированной нанокеллюлозы, 4 — углеродные точки из лимонной кислоты.

ла и других кислородсодержащих соединений [27]. В спектре поглощения углеродных точек из лимонной кислоты присутствуют полосы, характерные для углеродных квантовых точек: полосы поглощения при  $210\text{ нм}$ , которые относятся к  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу  $\text{C=C}$   $sp^2$ -гибридной углеродной системы, а также полосы при  $280\text{ нм}$ , которые приписываются типичному переходу  $n\text{--}\pi^*$  связей  $\text{C=O}$ . В спектрах углеродных квантовых доменов, полученных при термической обработке нанокеллюлозы, также наблюдаются два пика при  $220$  и  $280\text{ нм}$  (рис. 3). Пик при  $220\text{ нм}$  относится к  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходу ароматических связей  $\text{C=C}$  и  $\text{C—C}$  [20]. Пик при  $280\text{ нм}$  относится к  $n\text{--}\pi^*$ -переходу групп  $\text{C=O}$ , образующихся вследствие окисления углеродных наночастиц. Возможно, кислотные центры ( $\text{—SO}_3$  в случае С-НКЦ и  $\text{—COOH}$  у Н-НКЦ) на поверхности нанокеллюлозы частично пиролизуются

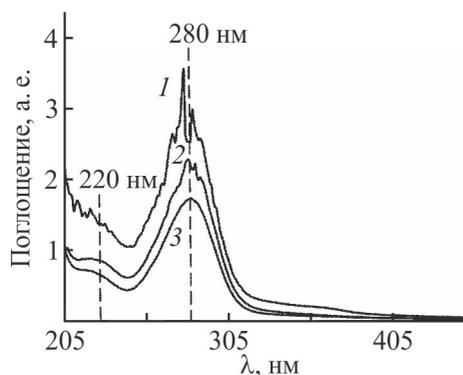


Рис. 3. Спектры поглощения углеродных точек, полученных из: 1 — лимонной кислоты, 2 — сульфатированной нанокеллюлозы, 3 — нативной нанокеллюлозы.

с образованием С=C-связей. После термообработки нанокристаллической целлюлозы уменьшается заряд полученных золей, содержащих углеродные квантовые точки.

В спектрах излучения углеродных точек из лимонной кислоты присутствует пик около 450 нм при возбуждении на длинах волн от 300 до 390 нм (рис. 4, *а*). Максимальный пик эмиссии наблюдается при длине волны возбуждения 390 нм с постепенным уменьшением интенсивности при длинах волн возбуждения от 410 до 450 нм со смещением пика с 450 до 470 нм. Таким образом, в спектрах флуоресценции углеродных точек наблюдаются два типа зависимости от возбуждения: излучение, независимое от возбуждения (300–390 нм), и зависимое от возбуждения (410–450 нм), что ясно указывает на два различных механизма флуоресценции. Почти такая же зависимость длины волны излучения от длины волны возбуждения описана в работе [28], как независимая от возбуждения флуоресценция, связанная с наличием органических флуорофоров.

Спектры флуоресценции углеродных квантовых доменов, полученных из наноцеллюлозы, сходны со спектрами углеродных точек из лимонной кислоты, несмотря на различие в размере частиц (рис. 4). В спектрах флуоресценции углеродных точек, полученных гидротермальным и микроволновым методами из наноцеллюлозы, также фиксируются пики, не зависящие от длины волны возбуждения, в диапазоне от 310 до 370 нм. В спектрах присутствует пик около 440 нм, максимальный пик эмиссии наблюдается при длине волны возбуждения 350 нм. При длине волны возбуждения 390 нм и выше пик эмиссии постепенно смещается с 440 до 460–500 нм, и его интенсивность заметно падает, что свидетельствует о двойной эмиссии, как и в случае углеродных точек из лимонной кислоты. Такое поведение необычно для углеродных квантовых точек [17, 29], но описано в статьях [28, 30, 31]. В случае графеновых точек было высказано предположение, что это можно объяснить однородным распределением частиц по размерам. В то же время показано, что излучение, не зависящее от длины вол-

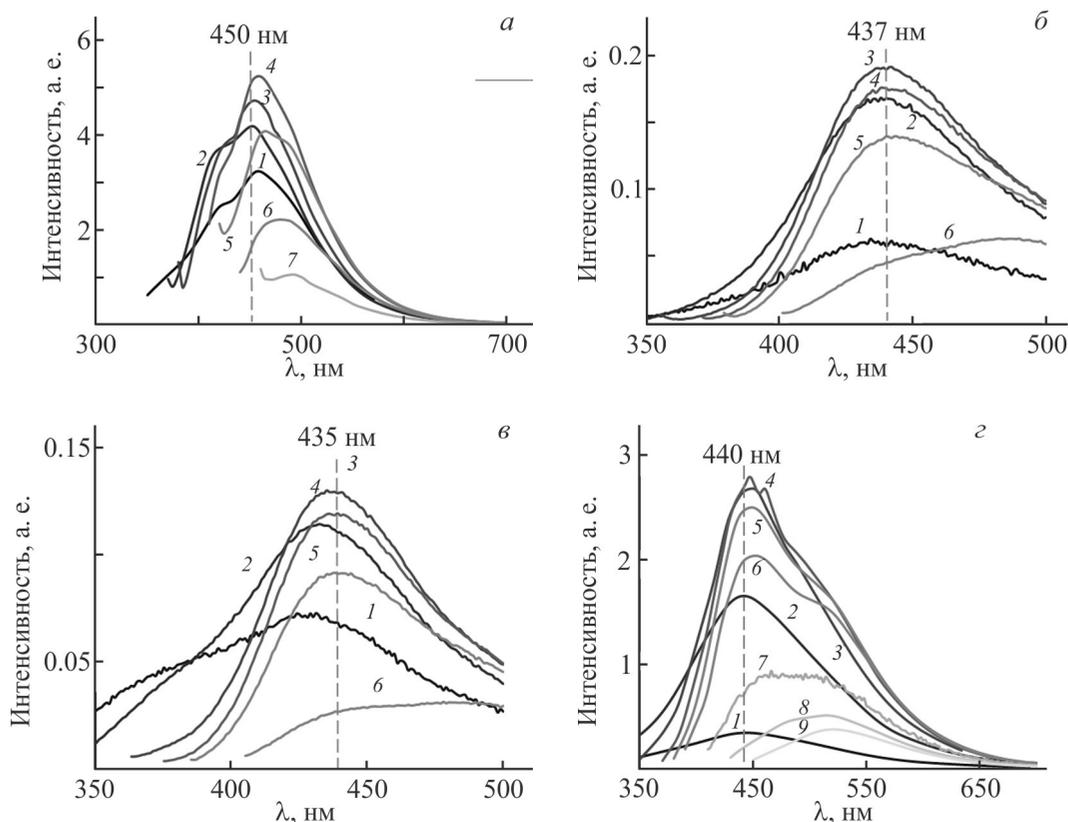


Рис. 4. Спектры флуоресценции углеродных точек, полученных из: *а* — лимонной кислоты при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 300, 2 — 360, 3 — 370, 4 — 390, 5 — 410, 6 — 430, 7 — 450; *б* — нативной целлюлозы (гидротермальный метод) при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 310, 2 — 330, 3 — 350, 4 — 360, 5 — 370, 6 — 390; *в* — сульфатированной наноцеллюлозы (гидротермальный метод) при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 310, 2 — 330, 3 — 350, 4 — 360, 5 — 370, 6 — 390; *г* — нативной целлюлозы (микроволновой метод) при длинах волн возбуждения (нм): 1 — 300, 2 — 310, 3 — 330, 4 — 350, 5 — 360, 6 — 370, 7 — 390, 8 — 410, 9 — 430.

ны возбуждения, позволяет использовать углеродные точки в качестве обычных флуорофоров.

При гидролизе целлюлозы серной кислотой сульфатированию подвергается каждая шестая ОН-группа, или 1 активный центр/нм<sup>2</sup> [32]. Нативная наноцеллюлоза также характеризуется подобным распределением активных кислотно-основных центров [18]. При изобаротермическом воздействии на наноцеллюлозу квантовые эффекты формируются за счет равномерного распределения флуоресцирующих доменов по поверхности нанокристалла. Размер этих доменов сопоставим с размерами углеродных квантовых точек (до 10 нм).

При использовании сульфата хирина (квантовый выход 54%) в качестве эталона был рассчитан квантовый выход углеродных точек из лимонной кислоты, нативной наноцеллюлозы и сульфатированной наноцеллюлозы, равный 35.2, 8.70 и 0.84% соответственно. Полученные результаты согласуются с данными литературы, согласно которым квантовый выход углеродных точек из лимонной кислоты находится в пределах 20–60% [33, 34]. Исходя из полученных данных, а также из анализа литературы, можно предположить, что наблюдаемые квантовые эффекты обусловлены либо сорбированными углеродными точками на поверхности нанокристаллов, образующимися при термоллизе наноцеллюлозы, либо поверхностными доменами, способными к флуоресценции. Углеродные квантовые точки из лимонной кислоты и углеродные квантовые домены, получен-

ные при термической деструкции водных золей нативной наноцеллюлозы, обладают сходными свойствами флуоресценции и показывают похожие ИК- и УФ-спектры, что объясняется идентичным составом функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных точек.

Образцы углеродных точек из наноцеллюлозы обладают способностью нейтрализовать стабильные радикалы 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, однако при концентрации 18 мг·л<sup>-1</sup> антирадикальная активность углеродных точек, полученных из сульфатированной целлюлозы, несколько выше, чем антирадикальная активность углеродных точек из нативной целлюлозы (уровень значимости  $p = 0.021$ ) (рис. 5). Полученные результаты позволяют предполагать наличие высокой антиоксидантной активности у полученных нами образцов как в других тест-системах, так и при введении в организм и обуславливают необходимость дальнейшего более детального изучения.

## Выводы

В работе гидротермальным методом и микроволновым синтезом получены флуоресцентные наноматериалы из нанокристаллической целлюлозы с поверхностью, близкой к нативной. Результаты ИК- и УФ-спектроскопии свидетельствуют о схожести химического строения сформированных квантовых точек с аналогичными, полученными из лимонной кислоты, несмотря на различие в размере частиц. Наноматериалы из нанокристаллической целлюлозы с нативной поверхностью имеют более высокий квантовый выход по сравнению с сульфатированной поверхностью. Образцы углеродных точек из наноцеллюлозы способны нейтрализовать стабильные радикалы 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, что позволяет предположить наличие антирадикальной активности при их введении в организм.

## Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания № 1021051101544-1-1.4.3 и 122040600022-1).

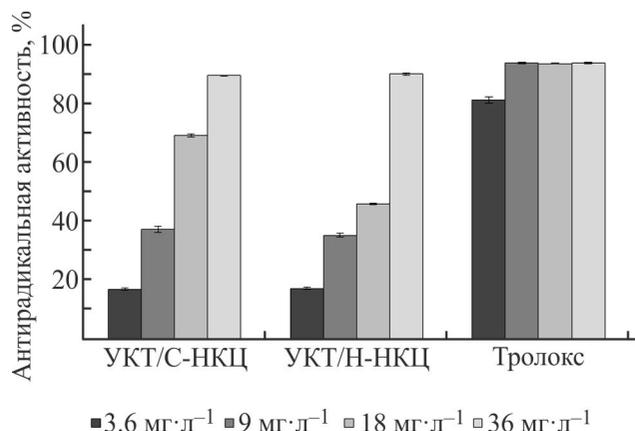


Рис. 5. Сравнительная оценка антирадикальной активности углеродных точек из наноцеллюлозы в концентрации 3.6–36 мг·л<sup>-1</sup> в тесте с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.

УКТ/С-НКЦ — углеродные квантовые точки из сульфатированной наноцеллюлозы, УКТ/Н-НКЦ — углеродные квантовые точки из нативной наноцеллюлозы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

П. А. Ситников, Ю. И. Друзь, А. Г. Белых — выбор методов и подходов к решению поставленной задачи, разработка методики синтеза флуоресцирующих материалов; А. Г. Белых, Ю. И. Друзь — синтез образцов С-НКЦ, гидротермальный и микроволновой синтез углеродных точек из лимонной кислоты и нанокристаллов целлюлозы; М. А. Торлопов — синтез образцов Н-НКЦ и расшифровка их спектров; О. Г. Шевченко — получение спектров флуоресценции и оценка антирадикальной активности; В. И. Михайлов — измерение гидродинамического диаметра наночастиц и  $\zeta$ -потенциала, анализ полученных характеристик; П. А. Ситников, А. Г. Белых, Ю. И. Друзь — анализ данных, полученных с помощью ИК-, УФ-спектроскопии, метода динамического светорассеяния и флуоресцентной микроскопии.

### Информация об авторах

Белых Анна Геннадиевна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6607-0621>

Друзь Юлия Ивановна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0119-5503>

Михайлов Василий Игоревич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1544-6593>

Ситников Петр Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9937-9801>

Торлопов Михаил Анатольевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0991-906X>

Шевченко Оксана Георгиевна, к.б.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5331-3201>

### Список литературы

- [1] *Ozyurt D., Kobaisi M. A., Hocking R. K., Fox B.* Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review // *Carbon Trends*. 2023. V. 12. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100276>
- [2] *Yang G., Wan X., Su Y., Zeng X., Tang J.* Acidophilic S-doped carbon quantum dots derived from cellulose fibers and their fluorescence sensing performance for metal ions in an extremely strong acid environment // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. N 33. P. 12841–12849. <https://doi.org/10.1039/C6TA05943K>
- [3] *Zou W., Ma X., Zheng P.* Preparation and functional study of cellulose/carbon quantum dot composites // *Cellulose*. 2020. V. 27. N 4. P. 2099–2113. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02926-8>
- [4] *Sachdev A., Gopinath P.* Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents // *Analyst*. 2015. V. 140. N 12. P. 4260–4269. <https://doi.org/10.1039/c5an00454c>
- [5] *Bayat A., Masoum S., Hosseini E. S.* Natural plant precursor for the facile and eco-friendly synthesis of carbon nanodots with multifunctional aspects // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 281 P. 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.074>
- [6] *Shen J., Shang S., Chen X., Wang D., Cai Y.* Highly fluorescent N, S-co-doped carbon dots and their potential applications as antioxidants and sensitive probes for Cr (VI) detection // *Sens. Actuators*. 2017. V. 248. P. 92–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.123>
- [7] *Rizzo C., Arcudi F., Đorđević L., Dintcheva N. T., Noto R., D'Anna F., Prato M.* Nitrogen-doped carbon nanodots-ionogels: Preparation, characterization, and radical scavenging activity // *ACS Nano*. 2018. V. 12. P. 1296–1305. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07529>
- [8] *Sevgi K., Tepe B., Sarikurkcu C.* Antioxidant and DNA damage protection potentials of selected phenolic acids // *Food Chem. Toxicol.* 2015. V. 77. P. 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.12.006>
- [9] *Bao H., Liu Y., Li H., Qi W., Sun K.* Luminescence of carbon quantum dots and their application in biochemistry // *Heliyon*. 2023. V. 9. P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20317>
- [10] *Molaei M. J.* A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence // *Talanta*. 2019. V. 196. P. 456–478. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.042>
- [11] *Kumara B. N., Kalimuthu P., Prasad K. S.* Synthesis, properties and potential applications of photoluminescent carbon nanoparticles: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2023. V. 1268. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341430>
- [12] *Rawat P., Nain P., Sharma S., Sharma P. K., Malik V., Majumder S., Verma V. P., Rawat V., Rhyee J. S.* An overview of synthetic methods and applications of photoluminescence properties of carbon quantum dots // *Luminescence*. 2023. V. 38. N 7. P. 845–866. <https://doi.org/10.1002/bio.4255>
- [13] *Kazaryan S. A., Nevolin V. N., Starodubtsev N. F.* Synthesis and study of new luminescent carbon particles with high emission quantum yield // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. V. 10. P. 271–284. <https://doi.org/10.1134/S2075113319020217>
- [14] *Hassanvand Z., Jalali F., Nazari M., Parnianchi F., Santoro C.* Carbon nanodots in electrochemical sensors and biosensors: A review // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8. N 1. P. 15–35. <https://doi.org/10.1002/celec.202001229>

- [15] Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono- and polysaccharides: Synthesis, properties and applications // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. V. 13. N 1. P. 675–693. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.67>
- [16] Choi Y., Zheng X. T., Tan Y. N. Bioinspired carbon dots (biodots): Emerging fluorophores with tailored multiple functionalities for biomedical, agricultural and environmental applications // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2020. V. 5. N 1. P. 67–90. <https://doi.org/10.1039/C9ME00086K>
- [17] da Silva Souza D. R., Caminhas L. D., de Mesquita J. P., Pereira F. V. Luminescent carbon dots obtained from cellulose // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 203. P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.001>
- [18] Torlopov M. A., Udoratina E. V., Martakov I. S., Sitnikov P. A. Cellulose nanocrystals prepared in H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/acetic acid system // *Cellulose.* 2017. V. 24. N 5. P. 2153–2162. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1256-3>
- [19] Boluk Y., Lahiji R., Zhao L., McDermott M. T. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC) // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2011. V. 377. N 1–3. P. 297–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.003>
- [20] Liu H., Zhong X., Pan Q., Zhang Y., Deng W., Zou G., Hou H., Ji X. A review of carbon dots in synthesis strategy // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 498. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215468>
- [21] Suner S. S., Sahiner M., Ayyala R. S., Bhethanabotla V. R., Sahiner N. Versatile fluorescent carbon dots from citric acid and cysteine with antimicrobial, anti-biofilm, antioxidant, and AChE enzyme inhibition capabilities // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. N 6. P. 1705–1717. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02798-x>
- [22] Wang J., Zheng J., Yang Y., Liu X., Qiu J., Tian Y. Tunable full-color solid-state fluorescent carbon dots for light emitting diodes // *Carbon.* 2022. V. 190. P. 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.001>
- [23] Hu D., Lin K. H., Xu Y., Kajiyama M., Neves M. A., Ogawa K., Enomae T. Microwave-assisted synthesis of fluorescent carbon dots from nanocellulose for dual-metal ion-sensor probe: Fe (III) and Mn (II) // *Cellulose.* 2021. V. 28. N 15. P. 9705–9724. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04126-9>
- [24] Shen P., Gao J., Cong J., Liu Z., Li C., Yao J. Synthesis of cellulose-based carbon dots for bioimaging // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. N 7. P. 1314–1317. <https://doi.org/10.1002/slct.201600216>
- [25] Liu Z., Chen M., Guo Y., Zhou J., Shi Q., Sun R. Oxidized nanocellulose facilitates preparing photoluminescent nitrogen-doped fluorescent carbon dots for Fe<sup>3+</sup> ions detection and bioimaging // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 384. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123260>
- [26] Zhu M., Xiong J., Li S., Chen Q. Synthesis of nanocellulose based nitrogen doped carbon quantum dots with high fluorescence quantum yields for multifunctional applications // *Starch-Stärke.* 2023. V. 75. N 11–12. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/star.202300005>
- [27] Rani U. A., Ng L. Y., Ng C. Y., Mahmoudi E. A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 278. P. 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102124>
- [28] Jiang Z., Krysmann M. J., Kelarakis A., Koutnik P., Anzenbacher P., Roland P. J., Ellingson R. Understanding the photoluminescence mechanism of carbon dots // *MRS Adv.* 2017. V. 2. N 51. P. 2927–2934. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.461>
- [29] Zhao Z., Guo Y., Zhang T., Ma J., Li H., Zhou J., Wang Z., Sun R. Preparation of carbon dots from waste cellulose diacetate as a sensor for tetracycline detection and fluorescence ink // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 4289–4298. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.243>
- [30] Chung S., Revia R. A., Zhang M. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy // *Advanced Mater.* 2021. V. 33. N 22. P. 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.201904362>
- [31] Khan S., Verma N. C., Chethana, Nandi C. K. Carbon dots for single-molecule imaging of the nucleolus // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. N 2. P. 483–487. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00175>
- [32] Hu Z., Ballinger S., Pelton R., Cranston E. D. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 439. P. 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.034>
- [33] Schneider J., Reckmeier C. J., Xiong Y., von Seckendorff M., Susha A. S., Kasák P., Rogach A. L. Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. N 3. P. 2014–2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519>
- [34] Meierhofer F., Dissinger F., Weigert F., Jungclaus J., Müller-Caspary K., Waldvogel S. R., Resch-Genger U., Voss T. Citric acid based carbon dots with amine type stabilizers: pH-specific luminescence and quantum yield characteristics // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. N 16. P. 8894–8904. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11732>