

Синтез и люминесцентные свойства водорастворимых нанобиокomпозитных квантовых точек CdSe/полисахарид*

М. В. Лесничая,^{а*} Р. Ю. Шендрик,^б А. Н. Сапожников,^б Б. Г. Сухов,^а Б. А. Трофимов^а

^аИркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1.

Факс: (3952) 41 9346. E-mail: mlesnichaya@mail.ru

^бИркутский институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

Факс: (3952) 42 7050

Водорастворимые нанобиокomпозитные квантовые точки CdSe получены с использованием стабилизирующего потенциала природных биологически активных полисахаридов галактоманнана и κ-каррагинана. С помощью комплекса физико-химических методов установлена двухфазная аморфно-кристаллическая структура полученных нанокomпозитов, определен размерный диапазон (4.8–6.9 нм) формирующихся частиц CdSe, а также показано, что водные растворы данных нанокomпозитов характеризуются наличием фотолюминесценции в двух спектральных областях — 410–450 и 510–580 нм.

Ключевые слова: квантовые точки, нанобиокomпозиты, люминесценция, галактоманнан, каррагинан.

Среди существующих методов повышения чувствительности и качественного уровня визуализации биообъектов особо следует отметить использование в биомедицинских приложениях квантовых точек (КТ) — полупроводниковых нанокристаллов с размером в диапазоне 2–10 нм^{1–6}. Основные преимущества КТ перед органическими флуоресцентными материалами заключаются в наличии люминесценции в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолета до ближней инфракрасной области) и возможности направленного регулирования их оптических свойств посредством варьирования состава, формы, лигандного окружения и размера квантовых точек, а также типа их кристаллической решетки^{7–9}.

На сегодняшний день наиболее изученными остаются КТ CdSe. Они используются в качестве люминесцентных биомаркеров, люминофоров для светоизлучающих диодов, оптоэлектронных компонентов транзисторов и солнечных батарей^{10–14}. При этом определяющим фактором возможности биомедицинского применения КТ является их водорастворимость и биосовместимость. Нерастворимость CdSe в воде и их высокая токсичность лимитирует их применение в биологических системах. Поэтому чрезвычайно актуальной остается проблема направленной гидрофилизации КТ CdSe и перевода их в биодоступную форму^{15–17}. Подобный перевод осуществим с использованием в качестве покрываю-

щих агентов водорастворимых, нетоксичных галактозосодержащих полисахаридов — галактоманнана (ГМ) и κ-каррагинана (κ-КГ), хорошо зарекомендовавших себя в качестве стабилизаторов наночастиц различной природы^{18–20}. Полисахариды ГМ и κ-КГ являются ключевыми компонентами клеток растений семейств *Fabaceae*, *Gigartinaceae* и *Tichocarpaceae* и обладают комплексом специфических биологических свойств: мембранотропностью²¹, антикоагулянтной²² и иммуномодулирующей^{23,24} активностью, что обуславливает перспективность разработки на их основе препаратов для биомедицины.

Цель настоящей работы — направленный синтез водорастворимых нанобиокomпозитных флуоресцентных квантовых точек CdSe, стабилизированных полисахаридными матрицами галактоманнана и κ-каррагинана.

Экспериментальная часть

Химические реагенты Cd(MeCOO)₂, Se, Na₂SO₃ и ZnCl₂ («Реахим», Россия), а также галактоманнан (ММ 2300 кДа) и κ-каррагинан (ММ 1800 кДа) («СР Kelco», Дания) использованы без дополнительной очистки.

Синтез нанобиокomпозитных квантовых точек CdSe/полисахарид (общая методика). К 40 мл 1.25%-ного раствора ГМ (κ-КГ) при непрерывном перемешивании и комнатной температуре добавили 5–15 мл 0.05 М раствора ацетата кадмия и по истечении 15 мин прилили к полученному однородному раствору 5–15 мл 0.05 М водного раствора Na₂SeSO₃, предварительно синтезированного из порошка Se и Na₂SO₃ по известной методике²⁵. Полученную реакционную смесь выдержали при комнатной температуре и интенсивном пере-

* Посвящается 60-летию Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук.

мешивании в течение 15 мин, после чего нагрели на водяной бане (60 °С) в течение 15 мин. Появление желто-оранжевой окраски реакционной среды свидетельствовало о формировании наночастиц CdSe. Контроль над процессом синтеза КТ осуществляли спектрофотометрически по изменению поглощения реакционной среды. Выделение и очистку наноконструкций производили осаждением в 4-кратный избыток ацетона.

Галактоманнан: ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3434 (O—H); 2925 (C—H); 1638 (HOH); 1200—1000 (C—C, C—O); 870 и 811 (β -маннопиранозные остатки).

κ -Каррагинан: ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3560, 3422 (O—H); 2970, 2942, 2913 (C—H); 1200—1000 (C—O); 910, 771 (β -гликозидные связи пиранозного цикла); 1638 (HOH); 850 (SO_3).

Методика измерений. Регистрацию ИК-спектров осуществляли на ИК-фурье-спектрометре «Bruker VERTEX 70». Спектры оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра для 0.04%-ных водных растворов наноконструкций регистрировали относительно дистиллированной воды на спектрофотометре «Perkin Elmer Lambda 35». Рентгенодифракционный анализ (РДА) проводили на дифрактометре «Bruker D8 ADVANCE», оснащенном зеркалом Геббеля, с Cu-излучением в режиме Locked Coupled, с экспозицией 1 с для фазового анализа и 3 с для расчета параметра ячейки и размера области когерентного рассеивания (ОКР). Спектры возбуждения и люминесценции измерены на спектрофлуориметре «Perkin Elmer LS-55» при комнатной температуре. Квантовый выход вычисляли методом сравнения интегральной интенсивности люминесценции с раствором родамина 6G в этаноле ($C_M = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ квантовый выход $\Phi_r = 0.94$). Расчет абсолютного квантового выхода проводили по формуле:

$$\Phi_x = (F_x/F_r) \cdot (A_r/A_x) \cdot (n_x/n_r)^2 \cdot \Phi_r, \quad (1)$$

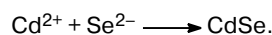
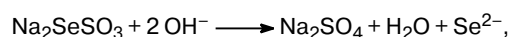
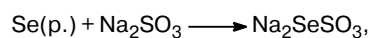
где F_x и F_r — интегрированные интенсивности спектров люминесценции растворов, содержащих квантовые точки, и раствора родамина; A_x и A_r — оптическая плотность в полосе возбуждения, n_x и n_r — показатели преломления исследуемого раствора и раствора родамина соответственно²⁶.

Обсуждение полученных результатов

По своей структуре макромолекула используемого в работе ГМ представляет собой 1→4-связанную β -D-полиманнопиранозидную цепь с единичными боковыми ответвлениями 1→6-связанной α -D-галактопиранозы, а κ -КГ — это водорастворимый сульфатированный полисахарид, макромолекула которого состоит из регулярно чередующихся остатков 3-O-замещенной β -D-галактопиранозы, с заместителем в виде сульфогруппы в положении 4, и 4-O-замещенной 3,6-ангидро- α -D-галактопиранозы^{27,28}.

Синтез водорастворимых CdSe-содержащих наноконструкций с включением неорганической фазы 3.0—14.4% осуществляли в водной среде с использованием ГМ и κ -КГ в качестве стабилизирующих матриц. Формирование КТ CdSe происходило *in situ* в объеме полисахаридной матрицы в результате ионообменного взаимодействия ацетата кадмия с селенид-ионами. В качестве селенирующего агента использовали предварительно полученный

из кристаллического порошкового селена (Se(p.)) селеносульфат натрия, диссоциирующий в водно-щелочной среде с выделением селенид-ионов. При этом данные процессы описываются следующими схемами:



Так, после внесения в водный раствор ГМ или κ -КГ и ацетата кадмия аликвоты реакционной смеси с селенид-анионами происходит их очень быстрое взаимодействие с образованием молекул CdSe и их последующей коалесценцией в наночастицы. Формирование наночастиц CdSe сопровождается изменением цвета реакционной смеси с увеличением продолжительности синтеза с бесцветной до насыщенно-оранжевой и красно-оранжевой. Пассивация энергонасыщенной поверхности наночастиц CdSe и обеспечение их агрегативной устойчивости происходит вследствие адсорбции полисахаридных макромолекул на поверхность наночастиц (стерическая стабилизация), а также вследствие электростатической стабилизации поверхности наночастицы высокополярными функциональными группами макромолекул полисахаридов (гидроксильными, карбонильными, сульфогруппами в κ -КГ)²⁹. При этом формируется единая гибридная устойчивая водорастворимая система наноядро—CdSe/оболочка—полисахаридная матрица. Ранее проведенные исследования на примере синтеза наночастиц Ag^0 , Au^0 , Pd^0 в полисахаридной матрице арабиногалактана³⁰ (также являющегося природным водорастворимым галактозосодержащим полисахаридом) показали, что полученные наноконструкты формируются в виде единичных или димеризованных наночастиц, окруженных полисахаридной оболочкой толщиной 70—130 нм. Измерение ζ -потенциала данных коллоидных растворов позволило подтвердить существенную роль функциональных групп полисахарида в стабилизации наночастиц. В нашем случае, наиболее вероятно, макромолекулы ГМ и κ -КГ в связи со схожестью состава и строения макромолекул ведут себя аналогично арабиногалактановой матрице. Следствием этого является формирование наноконструктов, представляющих собой единичные КТ CdSe, окруженные оболочкой из макромолекул ГМ и κ -КГ, стерически и электростатически взаимодействующих с поверхностью КТ.

Количественное содержание халькогенидных наночастиц в составе наноконструктов варьировали изменением соотношения полисахарид/ Cd^{2+} / Se^{2-} .

Согласно данным РДА полученные наноконструкты CdSe/ГМ и CdSe/ κ -КГ имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру. Дифрактограммы CdSe/ГМ и CdSe/ κ -КГ характеризуются наличием гало аморфной фазы полисахарида в облас-

ти $2\theta = 5-20^\circ$ и уширенных рефлексов при 25 и 42° , предположительно относящихся к плоскостям (111) и (220) кубической решетки CdSe типа сфалерит (рис. 1). Средний размер нанокристаллитов CdSe, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера, составляет 5 нм.

Спектры оптического поглощения наноконкомпозитов с КТ CdSe характеризуются наличием единичной широкой полосы поглощения в области $435-575$ нм, вероятно, соответствующей межзонным экситонным оптическим переходам в нанокристаллитах CdSe³¹. При этом увеличение времени реакции сопровождается смещением края фундаментального поглощения в красную область (рис. 2). Такое смещение, наблюдаемое также в случае увеличения соотношения CdSe/полисахарид, вероятно, связано с увеличением среднего размера квантовой точки в системах, насыщенных ионами Cd^{2+} и Se^{2-} , и как следствие, уменьшением ширины запрещенной зоны нанокристаллитов. Уширение полосы поглощения может быть обусловлено высокой степенью полидисперсности получаемых КТ CdSe. Кроме того, согласно работе³¹ уширение полосы поглощения пропорционально сдвигу этого перехода относительно ширины запрещенной зоны объемного материала. Так, сдвиг максимума полос поглощения в спектрах полученных КТ CdSe в область $2.85-2.15$ эВ относительно ширины запрещенной зоны объемного образца CdSe (1.74 эВ) может наряду с полидисперсностью вносить свой вклад в их общее уширение.

Если считать, что все полученные нами КТ CdSe имеют сферическую форму, можно оценить их размер, полагая, что ширина запрещенной зоны сферической квантовой точки E_g^{nano} связана с ее радиусом r следующим образом³²:

$$E_g^{nano} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{8m_0r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0r}. \quad (2)$$

где E_g^{bulk} — запрещенная зона кристаллического полупроводника, m_e^* и m_h^* — эффективные массы электрона и дырки в полупроводнике ($0.13m_0$ и $0.45m_0$ соответственно, m_0 — масса электрона)³³. Величину

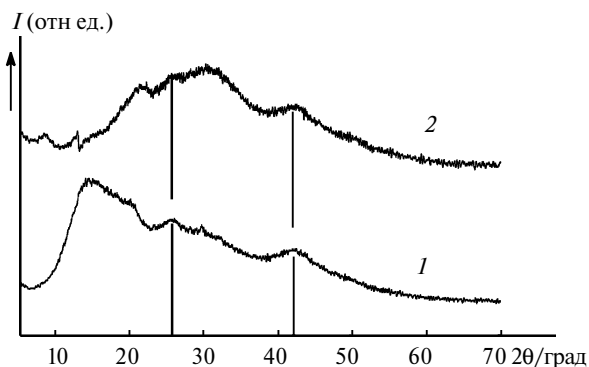


Рис. 1. Дифрактограммы CdSe-содержащих наноконкомпозитов: 1 — CdSe/ГМ (6.3% CdSe) и 2 — CdSe/κ-КГ (6.0% CdSe).

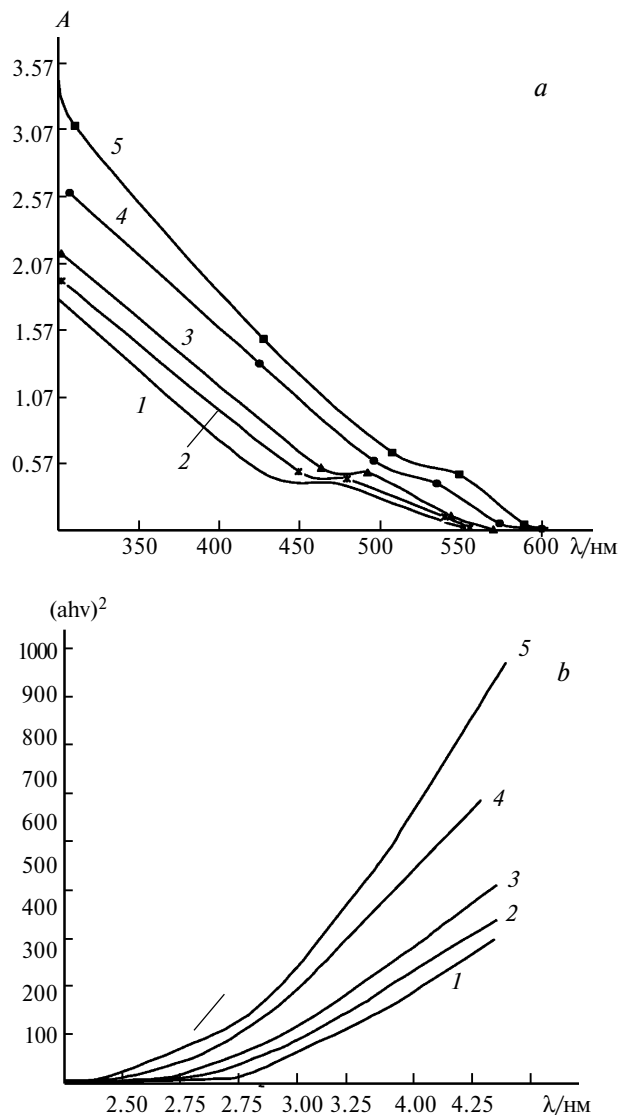


Рис. 2. (а) Изменение спектров поглощения 0.04%-ных водных растворов нанобиоконкомпозитных квантовых точек CdSe/ГМ (6.3% CdSe) во время синтеза; (б) спектры поглощения 0.04%-ных водных растворов нанобиоконкомпозитных квантовых точек CdSe/ГМ (6.3% CdSe, в координатах Тauc plot) для определения энергии запрещенной зоны. Продолжительность синтеза: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 6 (4) и 10 мин (5).

запрещенной зоны квантовой точки получали из спектров поглощения (энергия края фундаментального поглощения) представленных в координатах, предложенных в работе³⁴ (рис. 3). Второй член в выражении (2) — электрон и дырка в потенциальной яме (сферическая квантовая точка), третий член — кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой с учетом экранировки кристаллическим полем. Из этого выражения радиус частицы рассчитывали по следующей формуле:

$$r = \frac{-\left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right) + \sqrt{\left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^2 + (E_g^{nano} - E_g^{bulk}) \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)}}{2(E_g^{nano} - E_g^{bulk})}. \quad (3)$$

Средний диаметр формирующихся КТ CdSe, определенный с использованием уравнения (3), возрастает с увеличением продолжительности синтеза нанокomпозитов от 4.8 до 6.9 нм (см. рис. 3). При этом наименьший средний размер кристаллитов 4.8 нм характерен для нанокomпозитов на основе ГМ. Средний диаметр КТ CdSe в к-КГ составлял 5.3 нм при малой продолжительности синтеза и достигал 6.9 нм при ее увеличении (см. рис. 3). Полученные расчетные размерные значения для формирующихся КТ CdSe хорошо согласуются с размерами, определенными рентгенографически.

Наблюдаемое различие динамики роста КТ CdSe в полисахаридных матрицах ГМ и к-КГ, вероятно, обусловлено отличием функционального состава данных полисахаридов, а также диффузионных параметров процесса вследствие разности молекулярно-массовых характеристик полисахаридов и их стабилизирующей способности. Так, более высокая молекулярная масса ГМ и вязкость его водных растворов по сравнению с к-КГ затрудняет диффузию предшественников в полисахаридной матрице, обуславливая тем самым медленное увеличение размеров наночастиц. Кроме того, большое количество электронодонорных заместителей (гидроксильные группы) в макромолекулах ГМ способствует более эффективной стабилизации, пассивируя имеющиеся дефекты поверхности наночастиц (нескомпенсированные ионы Cd^{2+}), предотвращая их дальнейший рост и агломерацию, в то время как невысокая вязкость водных растворов к-КГ (при температуре синтеза 60 °C) определяет быстрое взаимодействие селенид-анионов с катионами переходных металлов и последующий быстрый рост частиц. Кроме того, ранее в работе³⁵ на примерах синтеза наночастиц золота и серебра в матрицах ГМ и к-КГ также было продемонстрировано различие стабилизирующей способности данных полисахаридов и формирование наночастиц Ag^0 и Au^0 меньшего размера в матрице ГМ, что хорошо согласуется с представленными выше результатами.

Установлено, что все полученные нанокomпозиты CdSe/ГМ и CdSe/к-КГ обладают выраженной

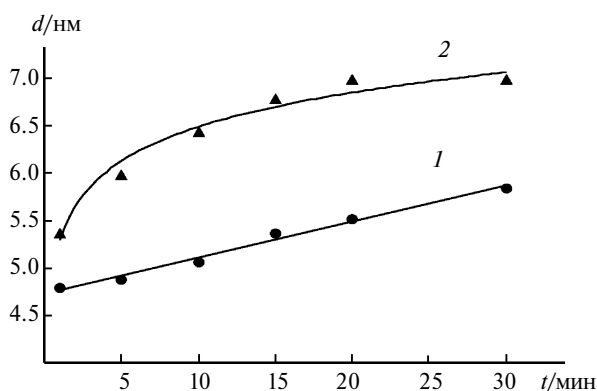


Рис. 3. Зависимость размера (d) квантовых точек CdSe от продолжительности синтеза и типа стабилизирующей матрицы (1 — CdSe/ГМ, 2 — CdSe/к-КГ).

фотолюминесценцией в видимой области спектра, при этом положение максимумов люминесценции и их интенсивность определяются условиями синтеза, количеством CdSe и типом полисахарида. Установлено, что наносистемы CdSe/ГМ характеризуются наличием двух максимумов люминесценции в области 410–420 и 510–550 нм, соответственно (рис. 4, а). При этом первый коротковолновый максимум люминесценции, наиболее вероятно, обусловлен свечением входящих в состав природного ГМ люминесцирующих примесных соединений, в частности флавоноидов, вследствие образования природных гликоконъюгатов флавоноидов и полисахаридов в процессе роста растений^{36,37}, так как для водного раствора, используемого в работе ГМ, также обнаружена фотолюминесценция в области 415 нм. Второй длинноволновый максимум, предположительно, обусловлен свечением формирующихся КТ CdSe. При этом увеличение количественного содержания CdSe с 6.3 до 11.3 и 14.4% сопровождается красным сдвигом максимума люминес-

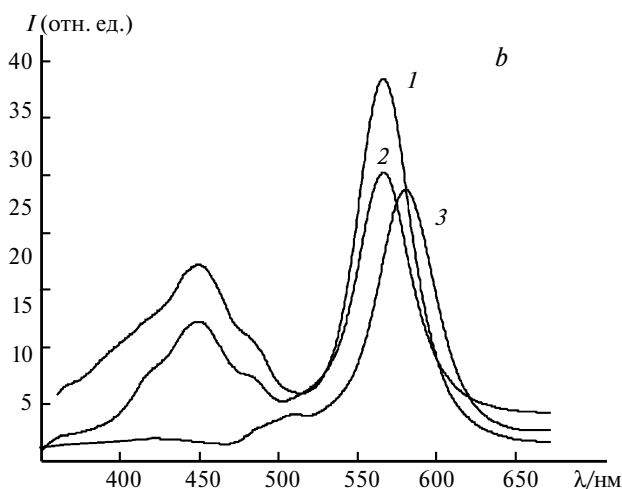
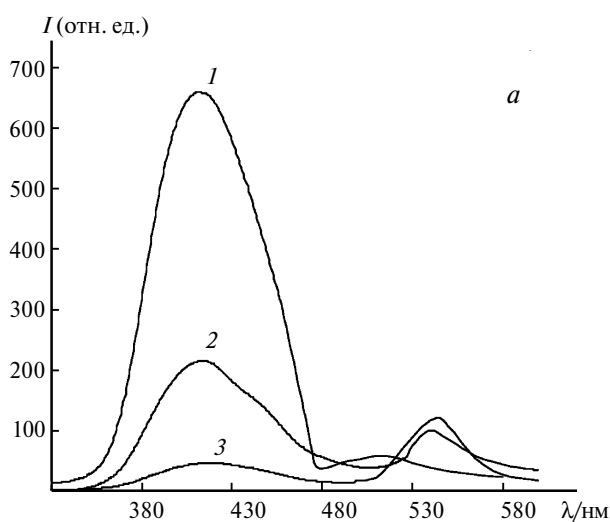


Рис. 4. (а) Спектры фотолюминесценции нанокomпозитов CdSe/ГМ ($\lambda_{\text{возб}} = 294$ нм) с содержанием CdSe 6.3 (1), 11.3 (2) и 14.4% (3). (б) Спектры люминесценции CdSe/к-КГ ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм) с содержанием КТ CdSe 3.1 (1), 6.0 (2) и 8.0% (3).

ценции первого пика с 410 до 415 и 420 нм соответственно и снижением интенсивности данных пиков в 21 раз, а также одновременным красным сдвигом с 512 до 540 и 548 нм второго максимума и нарастанием его интенсивности в три раза. Такое наблюдаемое существенное снижение интенсивности коротковолнового максимума, вероятно, происходит вследствие элиминирования части флавоноидов в процессе синтеза и выделения наноконкомпозитов.

Красный сдвиг длинноволновой полосы свечения и рост ее интенсивности в образцах с увеличенным временем синтеза и высоким содержанием КТ CdSe, предположительно, может быть обусловлен повышением степени дефектности нанокристалла (рекомбинациями донорно-акцепторных пар), усиливающейся во времени в Cd²⁺- и Se²⁻-насыщенных системах³⁸. При этом донором выступает ион кадмия, ушедший в междоузлие, а акцептором — вакансия кадмия, которая образовалась в узле. Полученные наноконкомпозиты с малым содержанием CdSe содержат малодефектные нанокристаллы с экситонным типом свечения, люминесцирующие в области больших энергий, тогда как с увеличением концентрации CdSe дефектность таких кристаллитов растет, что приводит к росту интенсивности длинноволновой полосы и ее красному сдвигу.

Для наноконкомпозитов CdSe/к-КГ с содержанием КТ 3.1 и 6.0% также наблюдались два низкоинтенсивных асимметричных максимума фотолюминесценции (рис. 4, *b*). Первый коротковолновый максимум в области 450 нм, наиболее вероятно, обусловлен свечением включенных в состав к-КГ примесных остатков фотосинтетических пигментов красных водорослей — фикобилипротеинов³⁹. Длинноволновый максимум люминесценции располагается в области 560—580 нм, при этом его положение и интенсивность находятся в зависимости от содержания CdSe и, вероятно, размера КТ. Подобная зависимость, предположительно, указывает на то, что имеющиеся максимумы в данной области обусловлены фотолюминесценцией КТ CdSe. При этом увеличение количественного содержания CdSe в составе наноконкомпозитов с 3.1 до 6.0 и 8.0% сопровождается красным сдвигом максимумов свечения с 560 до 567 и 580 нм соответственно, предположительно, вследствие увеличения среднего размера формирующихся КТ CdSe. Кроме того, наблюдаемое снижение интенсивности фотолюминесценции в образцах с большим содержанием CdSe, вероятно, обусловлено концентрационным тушением люминесценции и менее выраженным свечением КТ крупного размера. Следует отметить, что в образце наноконкомпозита CdSe/к-КГ (8.0% CdSe) практически отсутствует первое коротковолновое свечение, вероятно, вследствие удаления примесных остатков пигментов из состава полисахарида в процессе синтеза и выделения наноконкомпозитов. Свечение образцов наноконкомпозитов CdSe/к-КГ в более длинноволновой области по сравнению с CdSe/ГМ в со-

вокупности с данными РДА и размерами КТ, вычисленными из спектров поглощения, может свидетельствовать о формировании в матрице к-КГ наночастиц CdSe более крупного размера по сравнению с матрицей ГМ. Это, вероятно, связано с различным стабилизирующим потенциалом данных полисахаридов вследствие особенностей их химического строения, обсуждаемых выше. Кроме того, в наноконкомпозитах CdSe/к-КГ интенсивность флуоресценции КТ CdSe была ниже (до трех раз), чем в наноконкомпозитах на основе ГМ. Данное явление, предположительно, может быть обусловлено более высокой интенсивностью свечения КТ малых размеров, являющихся преимущественной составляющей наноконкомпозитов с 5%-ным содержанием CdSe и практически отсутствующих в наноконкомпозитах на основе к-КГ с высоким содержанием CdSe. Наибольшее (42%) значение квантового выхода фотолюминесценции наблюдалось для наноконкомпозита CdSe/ГМ с содержанием CdSe 6.3%, тогда как наименьшее (11%) — для образца с максимальным содержанием КТ.

Согласно данным ИК-спектроскопии, ГМ и к-КГ не претерпевают каких-либо изменений, преимущественно сохраняя свою биополимерную структуру и обуславливая тем самым водорастворимость и биосовместимость получаемых на их основе наноконкомпозитных КТ CdSe. Все полученные образцы хорошо растворяются в воде и обладают длительной (до трех месяцев) агрегативной устойчивостью.

Таким образом, с использованием стабилизирующего потенциала доступных природных полисахаридов ГМ и к-КГ нами впервые синтезированы водорастворимые нанобиоконкомпозитные КТ CdSe. С использованием данных РДА и оптической спектроскопии в видимой области спектра нами определен средний размер полученных КТ, составляющий 4.8—6.9 нм. Установлена возможность направленного изменения их оптических свойств посредством варьирования продолжительности процесса и количественного соотношения CdSe/полисахарид. Водные растворы полученных материалов характеризуются длительной агрегативной устойчивостью, а также выраженной фотолюминесценцией в двух спектральных областях — 410—450 и 510—580 нм. Установлено, что первый коротковолновый максимум, наиболее вероятно, обусловлен свечением присутствующих в составе природных полисахаридов остатков флавоноидов и фикобилиэритринов, в то время как длинноволновый максимум, предположительно, — люминесценцией КТ CdSe.

В процессе работы было использовано научное оборудование Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00623 мол_а).

Список литературы

1. B. Kairdolf, A. Smith, T. Stokes, M. Wang, A. Young, S. Nie, *Ann. Rev. Anal. Chem.*, 2013, **6**, 143.
2. M. Zhao, E. Zeng, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 171.
3. G. Obaid, M. Broekgaarden, A. Bulin, H. Huang, J. Kuriakose, J. Liu, T. Hasan, *Nanoscale*, 2016, **8**, 12471.
4. G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 23, 12732.
5. М. А. Звайгзне, И. Л. Мартынов, П. С. Самохвалов, И. Р. Набиев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, 2568 [M. A. Zvaigzne, I. L. Martynov, P. S. Samokhvalov, I. R. Nabiev, *Russ. Chem. Bull. (Ent. Ed.)*, 2016, **65**, 2568].
6. В. Б. Цветков, А. А. Штиль, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 2269 [V. B. Tsvetkov, A. A. Shtil, *Russ. Chem. Bull. (Ent. Ed.)*, 2015, **64**, 2568].
7. S. Thomas, C. Chen, M. Date, Y. Wang, H. Tsai, Z. Wang, Y. Chu, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 60643.
8. M. Tomasulo, I. Yildiz, F. Raymo, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3853.
9. Ю. Г. Галяметдинов, Р. Р. Шамилов, А. Л. Степанов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, 2773 [Yu. G. Galyametdinov, R. R. Shamilov, A. L. Stepanov, *Russ. Chem. Bull. (Ent. Ed.)*, 2016, **65**, 2773].
10. A. Kumar, B. Huy, B. Kumar, J. Kim, V. Dao, H. Choi, Y. Lee, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 1957.
11. J. Jung, Y. Yoon, Z. Lin, *Nanoscale*, 2016, **8**, 8887.
12. M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, A. Credi, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5728.
13. L. Jing, S. V. Kershaw, Y. Li, X. Huang, Y. Li, A. L. Rogach, M. Gao, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10623.
14. М. Г. Спиринов, С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, 1902 [M. G. Spirin, S. B. Brichkin, V. F. Razumov, *Russ. Chem. Bull. (Ent. Ed.)*, 2016, **65**, 1902].
15. J. Zhou, Y. Yang, C.-Y. Zhang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11669.
16. J. Yao, M. Yang, Y. Duan, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 6130.
17. D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389.
18. М. В. Лесничая, Г. П. Александрова, Л. П. Феоктистова, А. Н. Сапожников, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов, *Докл. АН*, 2011, **440**, 639 [M. V. Lesnichaya, G. P. Aleksandrova, L. P. Feoktistova, A. N. Sapozhnikov, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2011, **440**, 282].
19. Г. П. Александрова, М. В. Лесничая, Ю. А. Мячин, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов, *Докл. АН*, 2011, **439**, 198 [G. P. Aleksandrova, M. V. Lesnichaya, M. Yu. Myachin, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2011, **439**, 187].
20. М. В. Лесничая, Б. Г. Сухов, А. Н. Сапожников, Л. А. Сафронова, О. В. Евсеенко, В. М. Иляш, В. С. Подгорский, Б. А. Трофимов, *Докл. АН*, 2014, **457**, 546 [M. V. Lesnichaya, B. G. Sukhov, A. N. Sapozhnikov, L. A. Safronova, O. V. Evseenko, V. M. Ilyash, V. S. Podgorskii, B. A. Trofimov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2014, **457**, 144].
21. Г. Г. Кривцов, Р. И. Жданов, *Вопросы медицинской химии*, 2000, **46**, 3, 246.
22. Н. Н. Дрозд, Г. Е. Банникова, В. А. Макаров, В. П. Варламов, *Экспериментальная и клиническая фармакология*, 2000, **69**, 6, 51.
23. И. М. Ермак, В. Н. Давыдова, Д. Л. Аминин, А. О. Барабанова, Е. В. Соколова, Р. Н. Богданович, А. М. Полякова, Т. Ф. Соловьева, *Тихоокеанский медицинский журнал*, 2009, № 3, 40.
24. С. А. Витязева, Т. П. Старовойтова, В. И. Дубровина, Ж. А. Коновалова, *Бюл. Восточно-Сибирского науч. центра Сибирского отделения Рос. академии мед. наук*, 2012, **87**, 103.
25. Y. Gao, Q. Zhang, Q. Gao, Y. Tian, W. Zhou, L. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **115**, 724.
26. С. А. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam—London—New York, 1968, 544 pp.
27. М. В. Лесничая, Г. П. Александрова, Б. Г. Сухов, А. В. Рокхин, *Chem. Nat. Compd.*, 2013, **49**, 405.
28. В. Е. Васильковский, Г. П. Смирнова, А. С. Шашков, А. И. Усов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1163 [V. E. Vaskovsky, G. P. Sirmirnova, A. S. Shashkov, A. I. Usov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, **64**, 1163].
29. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах*, Химия, Москва, 2000, 672 с.
30. E. R. Gasilova, A. A. Toropova, S. V. Bushin, A. K. Khripunov, L. A. Grischenko, G. P. Aleksandrova, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 4204.
31. V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6112.
32. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4403.
33. M. C. Bawendi, A. R. Kortan, M. Steigerwals, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7282.
34. J. Таус, *Mater. Res. Bull.*, 1968, **3**, 39.
35. М. В. Лесничая, Дис. канд. хим. наук, Иркутский ин-т химии СО РАН, Иркутск, 2011, 135 с.
36. Y. Huang, A. S. Gelb, E. Dodds, *Curr. Metabolomics*, 2013, **1**, 291.
37. C.-Z. Lin, M. Hu, A.-Z. Wu, C.-C. Zhu, *J. Pharm. Anal.*, 2014, **4**, 392.
38. U. Philipose, S. Yang, T. Xu, H. E. Ruda, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 063103.
39. А. О. Кравченко, Дис. канд. хим. наук, Тихоокеанский ин-т биоорганической химии им. Г. Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток, 2015, 135 с.

Поступила в редакцию 13 февраля 2017;
после доработки — 19 июня 2017