

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **233884**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413503**

(22) Data zgłoszenia: **11.08.2015**

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania rozpraszalnych w wodzie kropek kwantowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.02.2017 BUP 04/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Wrocławski, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAKUB CICHOS, Oława, PL

MIROSLAW KARBOWIAK, Wrocław, PL

PL 233884 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania rozpraszalnych w wodzie kropek kwantowych typu rdzeń/powłoka stabilizowanych warstwą hydrofilowych ligandów powierzchniowych, gdzie rdzeń stanowi nanokryształ PbS, powłokę warstwa CdS a ligandy powierzchniowe to ditiokarbaminiany otrzymane w wyniku reakcji aminokwasów i dwusiarczku węgla, przy jednoczesnym zachowaniu fotoluminescencji.

W ostatnich latach technika obrazowania fluorescencyjnego w zakresie NIR rozwinęła się w metodę umożliwiającą obrazowanie *in vitro/in vivo* struktur biologicznych. Tkanki biologiczne są transparentne w największym stopniu w zakresie 700–900 nm (zakres NIR-I), jednak ostatnio wykazano, że przy wykorzystaniu kropek kwantowych (QDs) do obrazowania *in vivo* jeszcze korzystniejszym zakresem, ze względu na zredukowane rozpraszanie fotonów, głębszą penetrację tkanek i znacznie poprawiony stosunek sygnału do szumu, jest zakres spektralny od 1000 do 1400 nm (NIR-II). Kropki kwantowe PbS należą do grupy fluoroforów wykazujących najbardziej obiecujące właściwości jako emitery z zakresu NIR-II.

Istotnym czynnikiem ograniczającym wykorzystanie kropek kwantowych, w tym PbS, w naukach biologicznych jest to, że najbardziej skuteczne metody syntezy prowadzą do otrzymania QDs z powierzchnią stabilizowaną ligandami hydrofobowymi. Takie QDs są dyspergowalne w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak chloroform czy toluen, ale nie w wodzie. Dlatego dla zastosowań biologicznych konieczne jest uzyskanie hydrofilowej powierzchni QDs, wprowadzając jednocześnie reaktywne grupy funkcyjne, które będą mogły być następnie wykorzystane do sprzęgania QDs z różnymi (bio)molekułami, w celu nadania im bio-funkcjonalności.

W dotychczasowej literaturze naukowej można znaleźć jedynie kilka doniesień na temat modyfikacji powierzchni chalcogenków ołowiu, mającej na celu uzyskanie trwałych roztworów koloidalnych QDs w mediach polarnych. Strategią najczęściej stosowaną w celu przekształcenia hydrofobowych nanocząstek w nanocząstki dyspergowalne w wodzie jest wymiana oryginalnych hydrofobowych ligandów na powierzchni NCs na ligandy hydrofilowe, jak np. kwas 11-merkaptoundekanowy, czy fosforan PEG-u. Inna strategia obejmuje interkalację amfifilowego liganda do np. kwasu oleinowego obecnego na powierzchni NCs.

Znane z opisu US6251303 półprzewodniki nanokrystaliczne (kropki kwantowe) rozpuszczalne w wodzie uzyskano dzięki zastosowaniu hydrofilowych grup przyłączonych do powierzchni kropki kwantowej. Związki pełniące rolę ligandów są tzw. związkami dwu- i trójkleszczowymi, czyli posiadają dwie lub trzy grupy wiążące się z powierzchnią kropki kwantowej. Częścią hydrofilową ligandów mogą być grupy takie jak kwasy karboksylowe, karboksylany, sulfoniany, wodorotlenki, alkoholany, sole amonowe, fosforany. Rdzeń nanokryształów może być zbudowany z materiałów półprzewodnikowych takich jak PbS, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlS, AlP, AlAs, AlSb, PbSe, Ge, Si oraz ich mieszaniny. Powłoką kropek kwantowych może być CdS, ZnS, ZnSe, CdSe, GaN oraz chalcogenki magnezu.

Patent WO2014089743 opisuje wytwarzanie nanokrystalicznych kropek kwantowych za pomocą kationowego lub anionowego prekursora. Metoda polega na strącaniu i izolowaniu strąconych kropek kwantowych. Rdzeniem mogą być związki takie jak: PbS, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, GaSe, InN, InP, InAs, InSb, TiN, TiP, TiAs, TiSb, PbSe, PbTe lub ich mieszaniny. Powłokę mogą tworzyć związki takie jak: $Zn_xCd_{1-x}S$, $Mg_xCd_{1-x}S$, $CaxCd_{1-x}S$, $SrxCd_{1-x}S$, $BaxCd_{1-x}S$, $HgxCd_{1-x}S$, $ScxCd_{1-x}S$, $AlxCd_{1-x}S$, $GaxCd_{1-x}S$, $InxCd_{1-x}S$, $MnxCd_{1-x}S$, $FexCd_{1-x}S$, $NixCd_{1-x}S$, $CuxCd_{1-x}S$, $MoxCd_{1-x}S$, $PdxCd_{1-x}S$, $AgxCd_{1-x}S$, $PtxCd_{1-x}S$, $AuxCd_{1-x}S$, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, MgS, MgSe, MgTe, HgS, HgSe, HgTe, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TiN, TiP, TiAs, TiSb lub ich mieszaniny.

Patent WO2010043053 opisuje rozpuszczalne w wodzie fotoluminescencyjne kropki kwantowe posiadające powierzchniowo dostępne grupy karboksylowe, grupy aminowe lub obie. Kropki kwantowe pokrywane są hydrofilowymi ligandami zawierającymi jednodomenowe przeciwciała.

Nanokryształy CdSe/ZnS pokrywane są również warstwami zawierającymi hydrofilowe ligandy takie jak lizyna, arginina, prolina, walina, alanina, glicyna.

Patent CN101805606 opisuje sposób na przygotowanie monodispersyjnych kropek kwantowych za pomocą ditiokarbaminianu srebra, jako prekursora do ich uzyskania. Ostatecznym produktem są kropki kwantowe Ag:S.

Jednakże metody te nie pozwalają uzyskać w pełni zadawalającej stabilności w buforach biologicznych, a co gorsza, we wszystkich przypadkach obserwowano znaczny spadek intensywności fotoluminescencji.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania kropek kwantowych PbS/CdS, które po rozproszeniu w roztworach wodnych tworzą stabilne roztwory koloidalne, zachowując jednocześnie swoje właściwości fotoluminescencyjne. W celu wytworzenia kropek kwantowych PbS/CdS rozpraszalnych w wodzie wykonuje się wymianę ligandów powierzchniowych z kwasu oleinowego na ditiokarbaminiany, otrzymywane *in situ* w wyniku reakcji aminokwasów z dwusiarczkiem węgla.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania rozpraszalnych w wodzie kropek kwantowych typu rdzeń/powłoka stabilizowanych warstwą hydrofitowych ligandów powierzchniowych, gdzie rdzeń stanowi nanokryształ PbS, powłokę warstwa CdS a ligandy powierzchniowe to ditiokarbaminiany otrzymane w wyniku reakcji aminokwasów i dwusiarczku węgla, przy jednoczesnym zachowaniu fotoluminescencji, charakteryzujący się tym, że do emulsji otrzymanej poprzez dodanie stechiometrycznej ilości dwusiarczku węgla do wodnego roztworu aminokwasu z grupy: lizyna, walina, prolina, glicyna, arginina, alanina, beta-alanina o stężeniu w zakresie od 0,01 mol/dm³ do stężenia ograniczonego rozpuszczalnością aminokwasu w wodzie dodaje się chloroformowy roztwór nanokryształów PbS/CdS o stężeniu w przedziale od 0 do 100 mg/cm³, posiadających na powierzchni kwas oleinowy lub inny tego typu ligand umożliwiający ich rozproszenie w rozpuszczalnikach organicznych, w takiej ilości, że stosunek objętościowy roztworu nanokryształów PbS/CdS w chloroformie do emulsji mieści się w zakresie od 1:10 do 10:1, a następnie tak otrzymaną mieszaninę miesza się intensywnie przez co najmniej 20 godzin, po czym rozdziela się fazy, przy czym górną, wodną fazę stanowiącą roztwór nanokryształów PbS/CdS/DTC-reszta aminokwasowa, poddaje się oczyszczaniu.

Korzystnie sposób według charakteryzuje się tym, że w emulsji, którą stanowi wodny roztwór aminokwasu i dwusiarczku węgla zachodzi reakcja powstawania ditiokarbaminianu.

Korzystnie sposób charakteryzuje się tym, że oczyszczanie prowadzi się przez odwirowanie wodnej fazy stanowiącej roztwór PbS/CdS/DTC-reszta aminokwasowa, po czym do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje kolejny raz i odwirowany osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody, po czym ponownie wytrąca acetonem.

Korzystnie sposób charakteryzuje się tym, że po odwirowaniu osad przemywa się acetonem i rozprasza się w wodzie destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

Korzystnie sposób charakteryzuje się tym, że otrzymuje się nanokryształ PbS/CdS/DTC-reszta aminokwasowa o rozmiarze od 4 do 20 nm.

Prekursorem do wytwarzania kropek kwantowych PbS/CdS rozpraszalnych w wodzie mogą być kropki PbS otrzymane metodami opisanymi w literaturze, które wykorzystują kwas oleinowy jako ligand powierzchniowy.

Kropki kwantowe wykorzystywane w niżej przedstawionych przykładach zostały otrzymane zmodyfikowaną metodą opisaną przez [Hines, M. A.; Scholes, G. D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1844–1849.] (przykład 1).

W celu pasywacji powierzchni kropek kwantowych pokrywa się ich powierzchnię warstwą CdS. Pokrycie warstwą CdS jest niezbędne do przeprowadzenia kropek kwantowych do roztworu wodnego z wykorzystaniem ditiokarbaminianów. Może być w tym celu wykorzystana dowolna metoda opisana w literaturze przedmiotu. W przedstawionym niżej przykładzie kropki kwantowe PbS/CdS otrzymano zmodyfikowaną metodą opisaną przez Pietryga i wsp. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 4879–4885 9 4879) (przykład 2).

W celu wytworzenia kropek kwantowych PbS/CdS rozpraszalnych w wodzie wykonuje się wymianę ligandów powierzchniowych z kwasu oleinowego na ditiokarbaminiany, które otrzymywane są w wyniku reakcji aminokwasów z dwusiarczkiem węgla.

Wynalazek został bliżej zaprezentowany w poniższych przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia potencjał zeta zmierzony dla próbki PbS/CdS-DTC-Lys w buforze PBS, fig. 2 przedstawia widmo EDS kropek kwantowych PbS/CdS, fig. 3 przedstawia widma emisji i absorpcji roztworów kropek kwantowych PbS (A), PbS/CdS (B) oraz zdjęcia TEM i rozkłady wielkości PbS (C) i PbS/CdS (D), fig. 4 przedstawia rozkład wielkości kropek kwantowych PbS (roztwór w heksanie) otrzymany metodą dynamicznego rozpraszania światła, przy czym średni rozmiar cząstek wynosi 6,7 nm, fig. 5 przedstawia rozkład wielkości kropek kwantowych PbS/CdS (roztwór w heksanie) otrzymany me-

tołą dynamicznego rozpraszania światła, przy czym średni rozmiar cząstek wynosi 6,8 nm, fig. 6 przedstawia widmo ^1H NMR zarejestrowane dla próbki PbS/CdS-DTC-Lys, fig. 7 przedstawia widmo ^{13}C NMR zarejestrowane dla próbki PbS/CdS-DTC-Lys, fig. 8 przedstawia zdjęcie TEM próbki PbS/CdS-DTC-Lys, fig. 9 przedstawia rozkład wielkości kropek kwantowych PbS/CdS-DTC-Lys (roztwór wodny) otrzymany metodą dynamicznego rozpraszania światła, przy czym średni rozmiar cząstek 8,6 nm, fig. 10 przedstawia widma emisji i absorpcji kropek kwantowych PbS/CdS-DTC-Lys zarejestrowane w roztworze wodnym, fig. 11 przedstawia widmo emisji przed (heksan) i po (H_2O) procedurze wymiany liganda na powierzchni kropek PbS/CdS z wykorzystaniem ditiokarbaminianu lizyny.

P r z y k ł a d 1: *Synteza kropek kwantowych PbS według znanej metody opracowanej przez M. A. Hines i wsp.*

W trójszyjnej kolbie kulistej zaopatrzonej w termometr, kran umożliwiający podłączenie do linii próżniowej oraz silikonową septę umieszcza się 1,0 mmol (223,2 mg) tlenku ołowiu (II) (PbO), 2,5 mmol ($0,79\text{ cm}^3$) kwasu oleinowego oraz $12,5\text{ cm}^3$ oktadec-1-enu. Kolbę ogrzewa się na mieszadle magnetycznym ciągle mieszając do 250°C do momentu całkowitego rozтворzenia PbO . Po tym czasie kolbę schładza się do temperatury 120°C i usuwa się wodę oraz tlen z mieszaniny pod obniżonym ciśnieniem, okresowo wypełniając kolbę azotem. Po 60 min odgazowywania przez septę wstrzykuje się szybko roztwór bis(trimetylosililo)siarczku ($0,5\text{ mmol}$, $105\text{ }\mu\text{l}$) w 1 cm^3 oktadec-1-enu. Po 5 minutach kolbę usuwa się znad źródła ciepła i pozwala na naturalne schłodzenie.

Kropki kwantowe oczyszcza się przez przemycie mieszaniny poreakcyjnej metanolem (2x), wytrącenie nanocząstek mieszaniną acetonu i etanolu (1:1), rozproszenie w toluenie i kolejne wytrącenie mieszaniną acetonu i etanolu (2:1). Po odwirowaniu osad rozprasza się w toluenie (8 cm^3) otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 2: *Synteza kropek kwantowych typu rdzeń/powłoka PbS/CdS wg. metody opracowanej przez Pietryga i wsp.*

W naczyniu Schlenka umieszcza się $0,457\text{ g}$ CdO , 3 cm^3 kwasu oleinowego oraz 8 cm^3 eteru difenylowego ogrzewa się do 250°C w atmosferze azotu do momentu całkowitego rozтворzenia się CdO . Po tym czasie naczynie schładza się do 120°C i z mieszaniny usuwa się tlen i wodę pod obniżonym ciśnieniem okresowo napełniając naczynie azotem. Otrzymuje się w ten sposób roztwór oleinianu kadmu.

W trójszyjnej kolbie kulistej zaopatrzonej w termometr, kapilarę umożliwiającą przepuszczanie gazu obojętnego przez roztwór oraz chłodnicę zwrotną umieszcza się 4 cm^3 roztworu kropek kwantowych PbS w toluenie, otrzymanych w poprzednim etapie i ogrzewa go do 100°C jednocześnie mieszając i przepuszczając przezeń azot. Po godzinie roztwór oleinianu kadmu przenosi się do kolby z PbS i całość ogrzewa w temperaturze 100°C przez 45 min. Po tym okresie kolbę schładza się przez zanurzenie w zimnej wodzie, roztwór przemycy się dwukrotnie metanolem a kropki wytrąca się mieszaniną acetonu i etanolu (1:1). Kropki rozprasza się w chloroformie i wytrąca ponownie mieszaniną acetonu i etanolu (2:1). Osad po odwirowaniu rozprasza się w 10 cm^3 chloroformu otrzymując roztwór koloidalny (roztwór B).

P r z y k ł a d 3. *Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-Lys sposobem według wynalazku*

W fiolce umieszcza się 1 cm^3 roztworu lizyny o stężeniu $0,7\text{ M}$. Do fiolki wstrzykuje się następnie $0,7\text{ mmol}$ ($34,6\text{ }\mu\text{l}$) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm^3 roztworu PbS/CdS ($0,1\text{ cm}^3$ roztworu B + $0,9\text{ cm}^3\text{ CHCl}_3$). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS-DTC-Lys i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonem. Po odwirowaniu osad przemycy się raz jeszcze acetonem i rozprasza w 1 cm^3 wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 4. *Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-Arg*

W fiolce umieszcza się 1 cm^3 roztworu argininy o stężeniu $0,7\text{ M}$. Do fiolki wstrzykuje się następnie $0,7\text{ mmol}$ ($34,6\text{ }\mu\text{l}$) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm^3 roztworu PbS/CdS ($0,1\text{ cm}^3$ roztworu B + $0,9\text{ cm}^3\text{ CHCl}_3$). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS/DTC-Arg i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonem. Po odwirowaniu osad przemywa się raz jeszcze acetonem i rozprasza w 1 cm³ wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 5. Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-Pro

W fiolce umieszcza się 1 cm³ roztworu proliny o stężeniu 0,7 M. Do fiolki wstrzykuje się następnie 0,7 mmol (34,6 μl) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm³ roztworu PbS/CdS (0,1 cm³ roztworu B + 9 cm³ CHCl₃). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS/DTC-Pro i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonem. Po odwirowaniu osad przemywa się raz jeszcze acetonem i rozprasza w 1 cm³ wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 6. Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-Val

W fiolce umieszcza się 2 cm³ nasyconego roztworu waliny. Do fiolki wstrzykuje się następnie 0,43 mmol (21,2 μl) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm³ roztworu PbS/CdS (0,1 cm³ roztworu B + 0,9 cm³ CHCl₃). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS/DTC-Val i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonem. Po odwirowaniu osad przemywa się raz jeszcze acetonem i rozprasza w 1 cm³ wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 7. Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-Gly

W fiolce umieszcza się 1 cm³ roztworu glicyny o stężeniu 0,7 M. Do fiolki wstrzykuje się następnie 0,7 mmol (34,6 μl) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm³ roztworu PbS/CdS (0,1 cm³ roztworu B + 0,9 cm³ CHCl₃). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS/DTC-Gly i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonem. Po odwirowaniu osad przemywa się raz jeszcze acetonem i rozprasza w 1 cm³ wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 8. Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-Ala

W fiolce umieszcza się 1 cm³ roztworu alaniny o stężeniu 0,7 M. Do fiolki wstrzykuje się następnie 0,7 mmol (34,6 μl) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm³ roztworu PbS/CdS (0,1 cm³ roztworu B + 0,9 cm³ CHCl₃). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS/DTC-Ala i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonem. Po odwirowaniu osad przemywa się raz jeszcze acetonem i rozprasza w 1 cm³ wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

P r z y k ł a d 9. Otrzymywanie PbS/CdS@DTC-β-Ala

W fiolce umieszcza się 1 cm³ roztworu beta-alaniny o stężeniu 0,7 M. Do fiolki wstrzykuje się następnie 0,7 mmol (34,6 μl) dwusiarczku węgla a fiolkę poddaje działaniu ultradźwięków (10 min). Do powstałej emulsji dodaje się następnie 1 cm³ roztworu PbS/CdS (0,1 cm³ roztworu B + 0,9 cm³ CHCl₃). Po szczelnym zamknięciu, fiolkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym a jej zawartość miesza intensywnie przez 24 godziny.

Po tym okresie wyłącza się mieszanie i po rozdzieleniu faz oddziela się górną, wodną fazę stanowiącą roztwór PbS/CdS/DTC- β -Ala i umieszcza ją w probówce do wirowania. Do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje a następnie osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody i ponownie wytrąca acetonom. Po odwirowaniu osad przemywa się raz jeszcze acetonom i rozprasza w 1 cm³ wody destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.

W celu określenia, który z aminokwasów pozwala na otrzymanie stabilnych roztworów koloidalnych przeprowadzono serię eksperymentów (Przykłady 3-9), w których zmieniany był jedynie rodzaj aminokwasu. Największą trwałością charakteryzują się roztwory koloidalne otrzymane z wykorzystaniem ditiokarbaminianu lizyny. Wykorzystanie tego ligandu pozwala na otrzymanie roztworu koloidalnego trwałego co najmniej przez 3 miesiące. W tym czasie, nie zaobserwowano wypadania kropek z roztworu w postaci osadu ani zmętnienia. W przypadku pozostałych aminokwasów tj. prolina, arginina i walina, pozwalają na otrzymanie roztworów wodnych, które stają się jednak opalizujące już po upływie 24–72 godzin.

Widmo EDS (spektroskopia z rozproszeniem energii) zarejestrowane za pomocą mikroanalyzera EDAX zainstalowanego w transmisyjnym mikroskopie elektronowym FEI Tecnai G² 20 X-TWIN (dla kropek kwantowych PbS/CdS (fig. 2), dowodzi obecności kadmu w cząsteczkach. Przesunięcie pasm emisji i absorpcji w stronę fal krótszych, widoczne na fig. 3 potwierdza zmniejszenie rozmiaru cząstek PbS. Fig. 3 przedstawia widma emisji i absorpcji roztworów kropek kwantowych PbS (A), PbS/CdS (B) oraz zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) i rozkłady wielkości PbS (C) i PbS/CdS (D).

Fakty te w połączeniu z praktycznie niezmienionym rozmiarem nanocząstek (fig. 4 oraz fig. 5), potwierdzają jednoznacznie otrzymanie struktury PbS/CdS typu rdzeń-powłoka.

Dla PbS/CdS-DTC-Lys przeprowadzony został pomiar ¹H NMR oraz ¹³C NMR. W widmie ¹H NMR (fig. 6) zarejestrowanym dla próbki PbS/CdS-DTC-Lys widoczne są piki charakterystyczne dla cząsteczki lizyny.

W widmie węglowym (fig. 7), obecność 3 sygnałów w zakresie 170–190 ppm wskazuje jednoznacznie na występowanie - obok węgla grupy karboksylowej - węgla ugrupowania ditiokarbaminowego. Dwa dodatkowe sygnały powiązać należy z węglami CS₂⁻ powstałymi w reakcji dwusiarczku węgla z jedną z dwóch grup aminowych obecnych w cząsteczce lizyny. Pozostałe sygnały charakterystyczne są dla cząsteczki lizyny. Potwierdza to obecność na powierzchni kropek kwantowych ligandów ditiokarbaminowych.

Obraz na fig. 8, przedstawiający zdjęcie TEM kropek kwantowych PbS/CdS/DTC-Lys, wskazuje na brak aglomeracji kropek kwantowych w roztworze wodnym. Fakt ten potwierdzony jest także pomiarami przeprowadzonymi z wykorzystaniem dynamicznego rozpraszania światła (DLS), w wyniku których uzyskuje się jedynie pojedynczy pik pochodzący od obiektów o średnim rozmiarze 8.6 nm (fig. 9).

Fig. 10 przedstawia widma emisji i absorpcji kropek kwantowych PbS/CdS-DTC-Lys w roztworze wodnym. Położenia maksimów emisji (fig. 11) oraz absorpcji po wymianie liganda na DTC-Lys pozostają niezmienione względem próbki wyjściowej (PbS/CdS).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpraszalnych w wodzie kropek kwantowych typu rdzeń/powłoka stabilizowanych warstwą hydrofilowych ligandów powierzchniowych, gdzie rdzeń stanowią nanokryształy PbS, powłokę warstwa CdS a ligandy powierzchniowe to ditiokarbaminiany otrzymane w wyniku reakcji aminokwasów i dwusiarczku węgla, przy jednoczesnym zachowaniu fotoluminescencji, **znamienny tym**, że do emulsji otrzymanej poprzez dodanie stechiometrycznej ilości dwusiarczku węgla do wodnego roztworu aminokwasu z grupy: lizyna, walina, prolina, glicyna, arginina, alanina, beta-alanina o stężeniu w zakresie od 0,01 mol/dm³ do stężenia ograniczonego rozpuszczalnością aminokwasu w wodzie dodaje się chloroformowy roztwór nanokryształów PbS/CdS o stężeniu w przedziale od 0 do 100 mg/cm³, posiadających na powierzchni kwas oleinowy lub inny tego typu ligand umożliwiający ich rozproszenie w rozpuszczalnikach organicznych, w takiej ilości, że stosunek objętościowy roztworu nanokryształów PbS/CdS w chloroformie do emulsji mieści się w zakresie od 1:10 do 10:1, a następnie tak otrzymaną mieszaninę miesza się intensywnie przez co najmniej 20 godzin, po czym oddziela się fazy, przy czym górną, wodną fazę stanowiącą roztwór nanokryształów PbS/CdS/DTC-reszta aminokwasowa, poddaje się oczyszczaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w emulsji, którą stanowi wodny roztwór aminokwasu i dwusiarczku węgla zachodzi reakcja powstawania ditiokarbaminianu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oczyszczanie prowadzi się przez odwirowanie wodnej fazy stanowiącej roztwór PbS/CdS/DTC-reszta aminokwasowa, po czym do roztworu dodaje się aceton do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia, odwirowuje kolejny raz i odwirowany osad rozpuszcza się w minimalnej ilości wody, po czym ponownie wytrąca acetonem.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po odwirowaniu osad przemywa się acetonem i rozprasza się w wodzie destylowanej otrzymując roztwór koloidalny.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymuje się nanokryształy PbS/CdS/DTC-reszta aminokwasowa o rozmiarze od 4 do 20 nm.

Rysunki

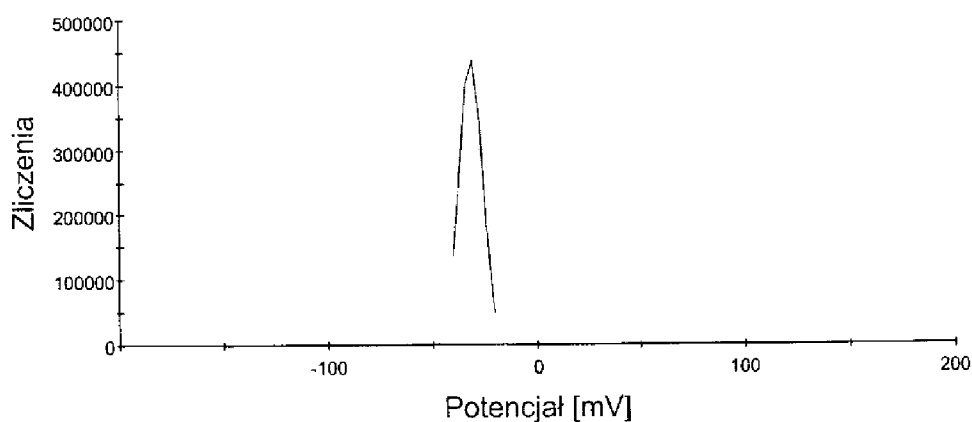


Fig. 1

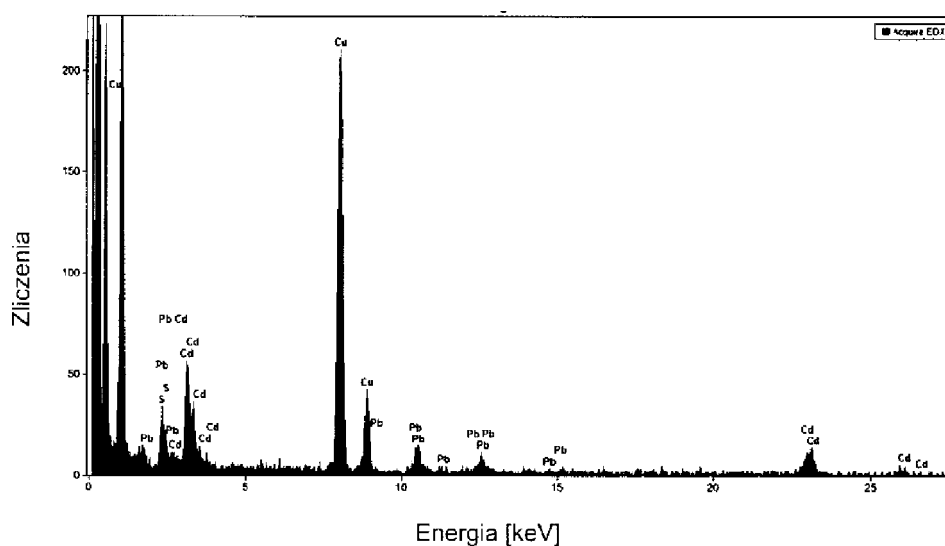


Fig. 2

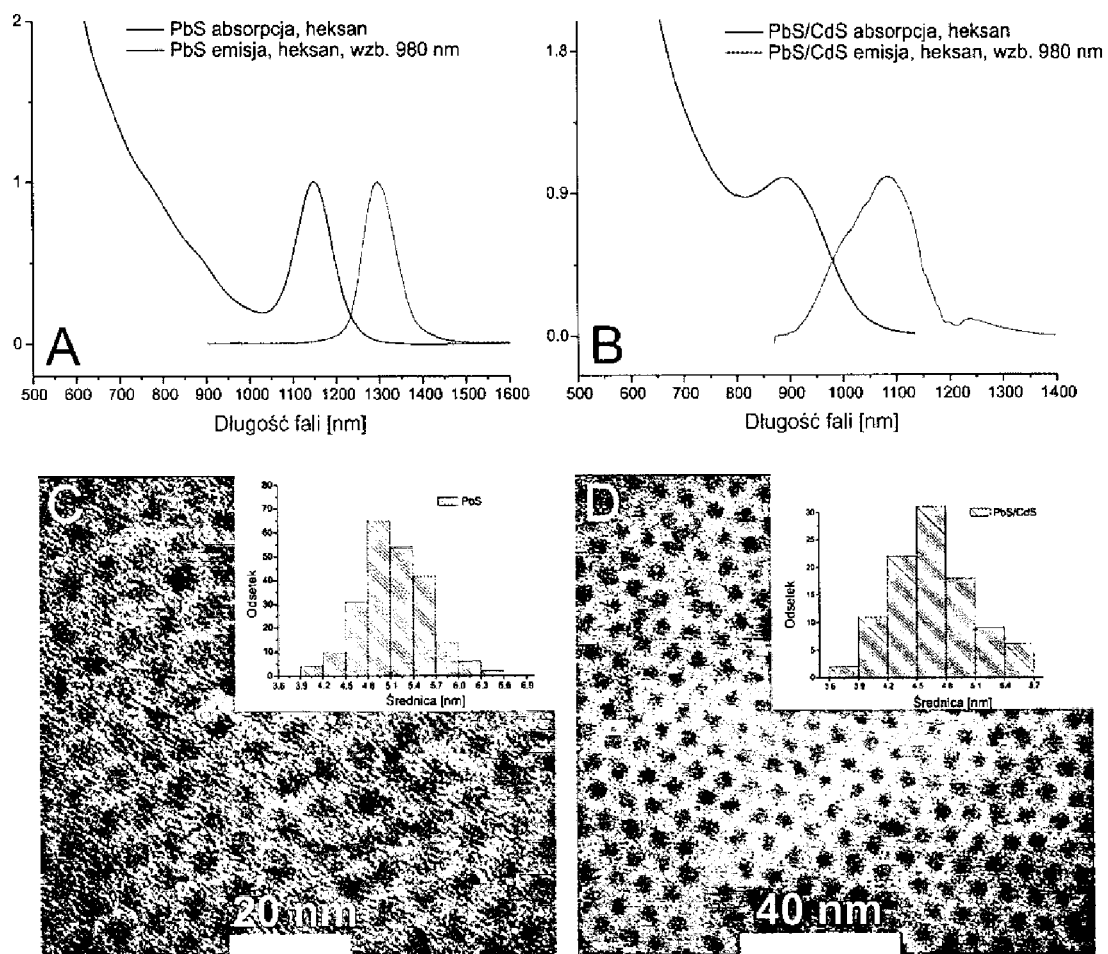


Fig. 3

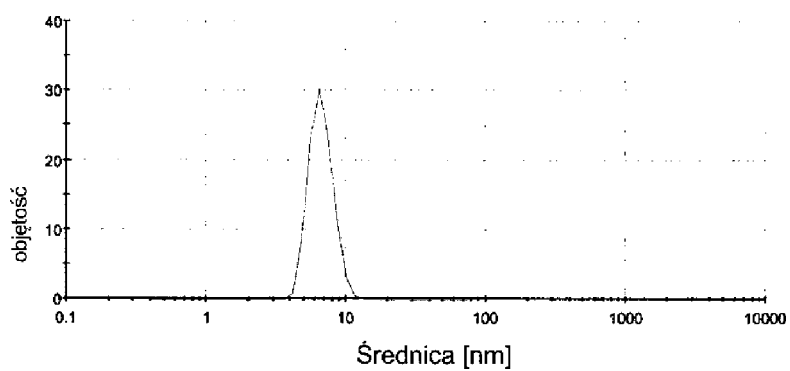


Fig. 4

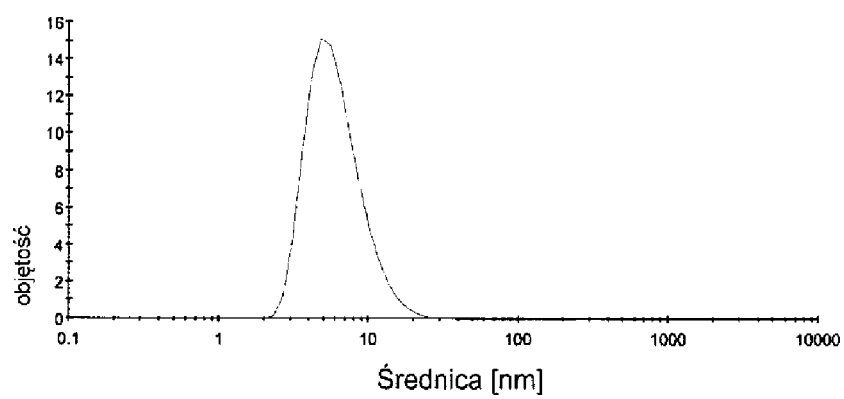


Fig. 5

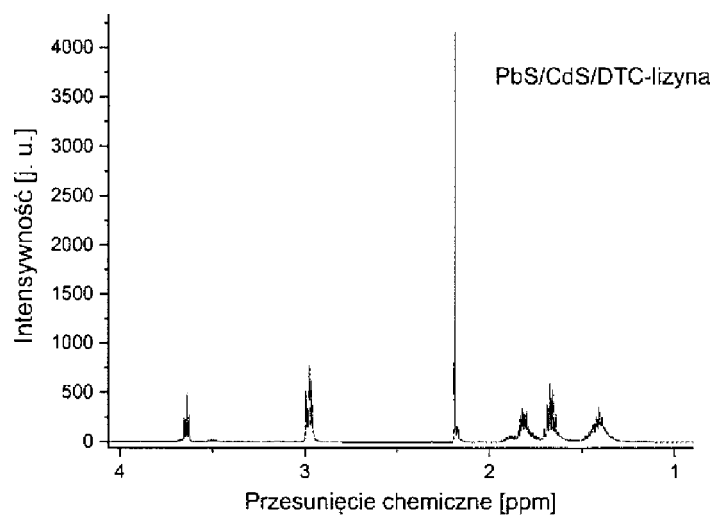


Fig. 6

PbS/CdS/DTC-lizyna

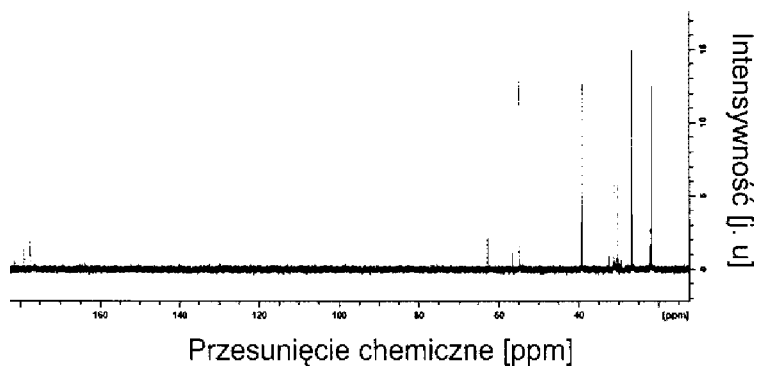


Fig. 7

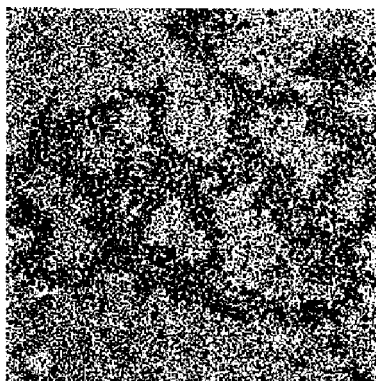


Fig. 8

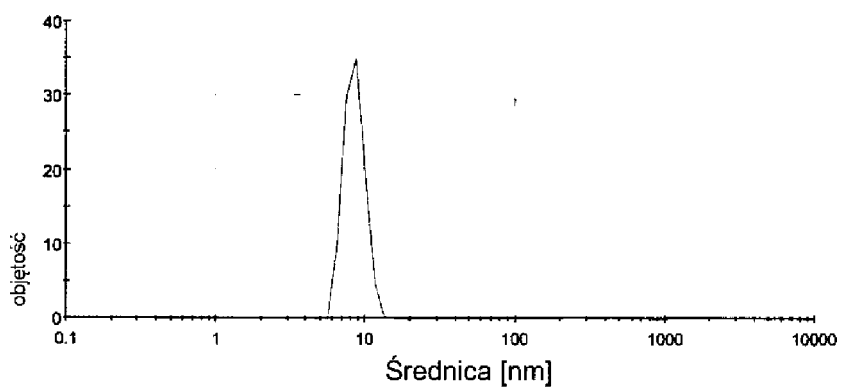


Fig. 9

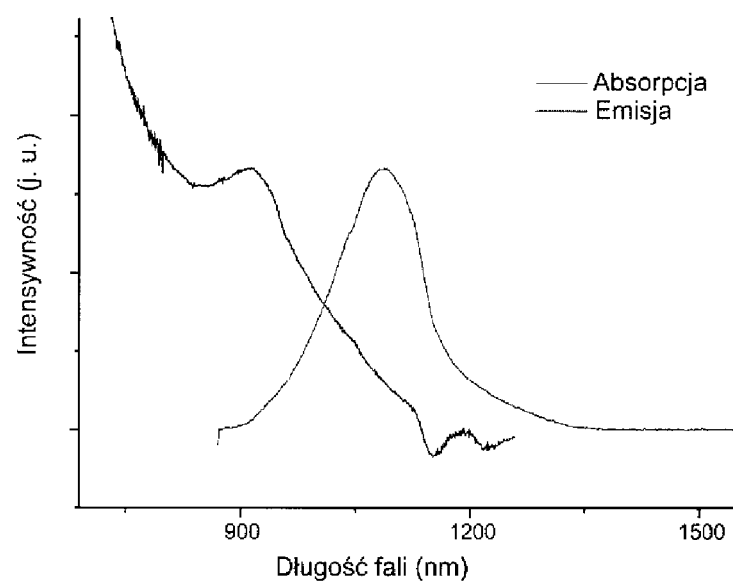


Fig. 10

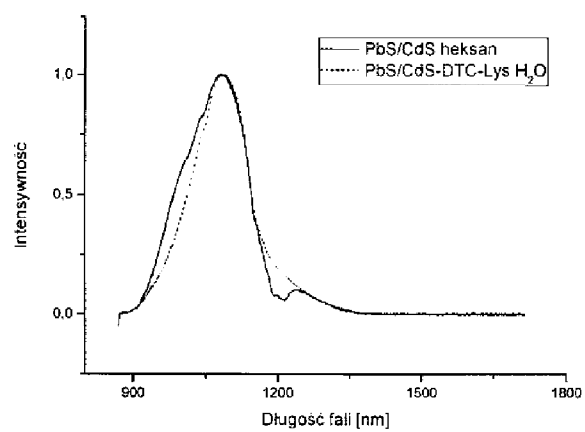


Fig. 11

