

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238480**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429943**

(51) Int. Cl.

C01G 9/02 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) Data zgłoszenia: **15.05.2019**

(54)

Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.11.2020 BUP 24/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.08.2021 WUP 22/21

(73) Uprawniony z patentu:

**NANOXO SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANUSZ LEWIŃSKI, Józefów, PL
MAŁGORZATA WOLSKA-PIETKIEWICZ,
Warszawa, PL
MARIA JĘDRZEJEWSKA, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Magdalena Augustyniak

PL 238480 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku (ZnO NPs) stabilizowanych przez neutralne krótkołańcuchowe ligandy organiczne o charakterze donorowym. Zastosowanie tego typu ligandów ma na celu wytworzenie nieorganiczno-organicznych układów hybrydowych charakteryzujących się jak najcieńszą otoczką organiczną i/lub jak najmniejszą zawartością warstwy stabilizującej na powierzchni ZnO NPs.

Nanokrystaliczny ZnO należy do półprzewodników z grupy II – IV i jest obecnie jednym z najintensywniej badanych oraz mających szerokie zastosowanie nanomateriałów. Wynika to m.in. z unikalnych właściwości fizykochemicznych tego materiału, takich jak: wysoka wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo elektryczne oraz ciekawe właściwości piezoelektryczne i luminescencyjne.^[1] Integralne cechy nanokrystalicznego tlenku cynku są determinowane przez wiele czynników, takich jak: (i) czystość i skład chemiczny otrzymywanego materiału, (ii) struktura krystaliczna, wielkość i kształt nieorganicznego rdzenia oraz (iii) obecność, stopień pokrycia powierzchni i właściwości fizykochemiczne dodatkowej warstwy stabilizującej (organicznej lub nieorganicznej). Wspomniane parametry są natomiast w dużej mierze determinowane poprzez zastosowanie odpowiedniej procedury syntetycznej.

Powszechnie znanych i stosowanych jest obecnie kilka chemicznych metod syntezy ZnO NPs, wśród których można wyróżnić metody mokre i metody suche (tj. mechanochemiczne). Ze względu na charakter prekursora metody chemiczne można podzielić na procedury z wykorzystaniem prekursorów nieorganicznych i metaloorganicznych. Tradycyjną, najprostszą i obecnie najczęściej stosowaną chemiczną metodą nieorganiczną otrzymywania ZnO NPs jest procedura zol-żel, która polega na hydrolytycznym rozkładzie rozpuszczalnych w wodzie i w układach polarnych soli zawierających jony Zn^{2+} oraz stosunkowo proste aniony, takie jak np. azotanowe czy octanowe.^[2] Reakcja przebiega w środowisku zasadowym (np. układ ROH/LiOH) i zazwyczaj w obecności dodatkowych surfaktantów, a procesy hydrolyzy i kondensacji zachodzą niemal równolegle. Ostatecznie właściwości fizykochemiczne finalnego produktu są ściśle uzależnione od parametrów procesu, takich jak, m.in. temperatura, czas, ilość i rodzaj rozpuszczalnika oraz pH roztworu.^[3] Wadami tej metody jest natomiast niska powtarzalność i odtwarzalność procesu syntezy. Ponadto, bardzo szybki etap nukleacji oraz brak możliwości dostatecznej kontroli początkowej fazy wzrostu ZnO NPs znacząco wpływa zarówno na strukturę, jak również na stopień pokrycia powierzchni nanocząstek oraz jednorodność i stabilność warstwy organicznej.

Alternatywą dla klasycznej syntezy nieorganicznej okazała się ścieżka metaloorganiczna. Szczególnie istotna jest metoda opracowana przez zespół Chaudret,^[4] w której stabilne w środowisku organicznym nanocząstki ZnO o kontrolowanej wielkości i kształcie można otrzymać poprzez rozkład $Zn-(c-C_6H_{11})_2$ w temperaturze pokojowej, pod wpływem ekspozycji na warunki wilgotnego powietrza (US 2006/0245998). Dodatkowo, we wspomnianej metodzie niezbędna jest obecność surfaktanta, zwykle w dużym nadmiarze, pełniącego funkcję zarówno stabilizatora powierzchni, jak i modulatora wzrostu oraz rozpuszczalności ZnO NPs. Według wynalazku US 2006/0245998 jako ligandy mogą być wykorzystane cząsteczki organiczne z grupą alkilową zawierającą od 6 do 20 atomów węgla, tj. aminy (szczególnie pierwszorzędowe), kwasy karboksylowe, tiole, związki fosforowe, etery, a jako rozpuszczalniki stosuje się bezwodne rozpuszczalniki organiczne, takie jak THF, toluen, anizol, heptan. Według autorów wynalazku kształt oraz rozmiar ZnO NPs są kontrolowane przez warunki prowadzenia syntezy, którymi są: natura zastosowanego prekursora metaloorganicznego, charakter liganda, rodzaj rozpuszczalnika oraz czas prowadzenia procesu. Natomiast sposób według patentu US 2006/0245998 nie pozwala na otrzymanie w sposób kontrolowany ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu prekursora dialkilocynkowego w rozpuszczalniku organicznym.

W 2012 roku została opisana kolejna metaloorganiczna metoda otrzymywania nanostruktur ZnO stabilizowanych monoanionowymi ligandami karboksylanowymi lub fosfinianowymi. Autorzy wykorzystali w tym celu układ reakcyjny zawierający Et_2Zn oraz wybrane dikarboksylany lub difosfiniany cynku, w odpowiednim stosunku stechiometrycznym, pozwalającym na uniknięcie nadmiaru czynnika stabilizującego w roztworze. Hydrolyzę prowadzono w toluenie, w temperaturze pokojowej, poprzez dodatek roztworu wody w acetonie lub dyfuzję wody z otoczenia o kontrolowanej wilgotności.^[5] W powyższej reakcji otrzymano wysokiej czystości ZnO NPs o strukturze wurcytowej i rozmiarze rdzenia równym 3–4 nm.

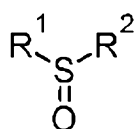
W wyniku badań prowadzonych w zespole Lewińskiego opracowano uniwersalną metodę otrzymywania ZnO NPs z dobrze zabezpieczoną powierzchnią, stabilizowane przez monoanionowe ligandy

organiczne.^[6,7] Głównym założeniem opracowanej procedury jest wykorzystanie kompleksów cynkoorganicznych typu RZn-X (gdzie, X – monoanionowy ligand organiczny, np. RCO_2^- , RCONH^- , R_2PO_2^- , RO^-) jako metaloorganicznych prekursorów, które stanowią zarazem źródło Zn, jak i liganda organicznego, w procesie syntezy ZnO NPs. Zastosowane prekursory RZn-X w swojej strukturze zawierają zarówno (i) ugrupowanie Zn-R reaktywne wobec tlenu i wody (jako źródła tlenu), jak i (ii) zdeprotonowany ligand pomocniczy związany z atomem Zn, który kowalencyjnie połączony z powierzchnią nanocząstki pełni funkcję stabilizującą. Transformacja do ZnO NPs zachodzi w temperaturze pokojowej, w wyniku bezpośredniej, kontrolowanej ekspozycji roztworu prekursora na warunki powietrza. Prowadzi to do powolnego utlenienia i hydrolizy centrów katalitycznych oraz procesów samoorganizacji, w wyniku czego otrzymuje się ZnO NPs stabilizowane monianionowymi formami proliganda macierzystego. Opracowana metoda OSSOM (ang. one-pot self-supporting organometallic approach) pozwala na syntezę stabilnych, niedomieszkowanych innymi metalami struktur krystalicznych wykazujących właściwości luminescencyjne oraz umożliwia uzyskanie nanocząstek o określonej morfologii, kształcie i wielkości.^[6,7]

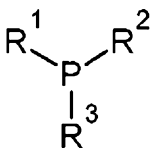
Nanokrystaliczny ZnO posiada stosunkowo aktywną powierzchnię i wykazuje tendencję do agregacji i/lub aglomeracji. Z tego względu istnieje konieczność efektywnej pasywacji i/lub stabilizacji powierzchni ZnO NPs. W tym celu stosuje się modyfikację powierzchni NPs i utworzenie tzw. płaszcza ochronnego zbudowanego ze związków o właściwościach hydrofobowych, hydrofilowych bądź amfifilowych^[8] lub poprzez wytworzenie struktury typu 'core-shell', czyli pokrywanie rdzenia NP cienką warstwą innego związku nieorganicznego (np. ZnS ,^[9] TiO_2 lub SiO_2 ^[10]). Istnieje wiele przykładów związków organicznych, które mogą stabilizować powierzchnię nanocząstek ZnO i pełnić funkcje stabilizujące, wśród których wyróżnić można m.in. polimery,^[11,12] układy ciekłokrystaliczne,^[13] surfaktanty,^[4] kwasy tłuszczowe^[14] i długołańcuchowe alkiloaminy,^[4,15] alkilotiole^[16] oraz tlenki fosfin (np. tlenek trioktylofosfiny, TOPO).^[16,17] Pomimo znacznego zróżnicowania wszystkie powyższe grupy mogą pełnić funkcję neutralnych donorowych L-ligandów (lub funkcję mieszaną L- i anionowych X-ligandów jednocześnie, w zależności od formy w jakiej znajduje się molekula) oddziałujących z powierzchnią ZnO NPs na zasadach chemisorpcji. Cechą charakterystyczną tych związków jest również występowanie w strukturze długich łańcuchów grup alkilowych (C6-C20), co wpływa znacząco na stabilizację powierzchni oraz możliwość regulowania rozpuszczalności nanomateriału poprzez interakcje pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami liganda i/lub molekułami rozpuszczalnika. Zastosowanie L-ligandów nie pozwala natomiast na uzyskanie wystarczającej stabilizacji ze względu na stosunkowo niskie pokrycie powierzchni ZnO NPs.^[18] Ponadto, w celu wykorzystania ZnO NPs do zastosowań np. sensorycznych, wysoka zawartość masy substancji dodatkowych nie jest cechą pożądaną. Natomiast wytworzenie struktury 'core-shell' powoduje znaczne obniżenie rozpuszczalności układu w różnorodnych rozpuszczalnikach. Dlatego opracowanie metody syntezy ultra małych (1–10 nm), stabilnych i zdyspergowanych w roztworze układów hybrydowych o jak najmniejszej zawartości stabilizującej warstwy organicznej jest obecnie przedmiotem powszechnego zainteresowania.

Celem wynalazku było zatem opracowanie sposobu otrzymywania nieorganiczno-organicznych układów hybrydowych charakteryzujących się jak najmniejszą zawartością organicznej warstwy stabilizującej powierzchnię ZnO NPs. Cel ten został osiągnięty poprzez zastosowanie prostych związków organicznych o właściwościach solwatujących i/lub koordynujących jako efektywnych ligandów stabilizujących typu L. Zastosowanie tego rodzaju ligandów nie było dotychczas rozważane.

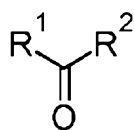
Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku według wynalazku charakteryzuje się tym, że prekursor cynkoorganiczny w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym poddaje się działaniu czynnika utleniającego, przy czym jako prekursor cynkoorganiczny stosuje się związek o wzorze $[\text{R}_2\text{ZnL}_n]_m$, w którym R oznacza grupę alkilową C1-C5, prostą lub rozgałęzioną, benzyłową, fenyłową, mezytylową, cykloheksyłową, a L oznacza niskocząsteczkowy związek organiczny zawierający jedno centrum zasadowe Lewisa, o wzorze 1 lub wzorze 2 lub wzorze 3,



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

gdzie R^1 , R^2 i R^3 oznaczają grupę alkilową C1-C5, prostą lub rozgałęzioną, grupę fenylową, grupę benzylową, toliłową, mezytylową lub winylową, w których dowolny atom wodoru może być podstawiony atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu, n oznacza 0, 1 lub 2, m oznacza liczbę naturalną od 1 do 10.

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się aprotyczne rozpuszczalniki organiczne o właściwościach solwatujących i/lub koordynujących: dimetylosulfotlenek, dibutylosulfotlenek, tetrahydrofuran, dichlorometan, dioksan, acetonitryl, chloroform, toluen, benzen, heksan, aceton oraz inny rozpuszczalnik organiczny nie zawierający grupy hydroksylowej, w którym dobrze rozpuszczalny jest prekursor, oraz mieszaniny takich rozpuszczalników.

Korzystnie, w przypadku, gdy jako L stosuje się związek w postaci cieczy, to pełni on zarówno funkcję liganda L, jak i rozpuszczalnika aprotycznego dla prekursora cynkoorganicznego.

W sposobie według wynalazku można stosować rozpuszczalnik organiczny bezwodny lub zawierający wodę. Korzystnie stężenie wody w rozpuszczalniku nie powinno przekraczać 0,5%. Dodatek wody w rozpuszczalniku organicznym wpływa korzystnie na szybkość formowania się ZnO NPs oraz właściwości fotoluminescencyjne otrzymywanych ZnO NPs i ich dyspersję.

Korzystnie jako czynnik utleniający stosuje się tlen, wodę, powietrze atmosferyczne lub ich mieszaniny.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze od 0°C do 100°C.

Korzystnie reakcję prowadzi się dla stężenia molowego prekursora w rozpuszczalniku organicznym od 0,01 mol/l do 0,4 mol/l.

Korzystnie reakcję prowadzi się w czasie od 24 do 336 godzin.

Korzystnie w celu otrzymania wysokiej jakości ZnO NPs stosuje się proces odmywania nadmiarowego liganda organicznego.

Korzystnie jako rozpuszczalnik do odmywania liganda organicznego stosuje się toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, heksan, dichloroetan, metanol, etanol lub ich mieszaniny.

W sposobie według wynalazku zastosowano związki dialkilocynkowe R_2Zn lub metaloorganiczne związki typu R_2ZnL_n , które mogą występować w formie monomerycznej lub zagregowanej typu $[R_2ZnL_n]_m$. Stosowane prekursory typu R_2ZnL_n zawierają w swojej strukturze dialkilocynkowe fragmenty R_2Zn , które stabilizowane są neutralnymi aprotowymi ligandami o stosunkowo prostej budowie i niskiej masie cząsteczkowej. Zastosowanie takich niskocząsteczkowych związków organicznych, zawierających jedno centrum zasadowe Lewisa, pozwala na wytworzenie nieorganiczno-organicznych układów hybrydowych, charakteryzujących się jak najmniejszą zawartością organicznej warstwy stabilizującej powierzchnię ZnO NPs. Dodatkowo powyższe związki, które występują w ciekłym stanie skupienia i charakteryzują się właściwościami solwatującymi lub/i koordynującymi mogą pełnić dwojaką funkcję: są zarówno środowiskiem reakcji z zastosowaniem związków R_2Zn , jak również, jako ligand organiczny

typu L, efektywnie pasywiają powierzchnię otrzymanych ZnO NPs. Jednocześnie, stosując rozpuszczalnik/ligand o właściwościach koordynujących zrezygnowano z dodatku zewnętrznego czynnika stabilizującego w formie np. długołańcuchowego surfaktanta. W wyniku reakcji prekursora z wodą i tlenem możliwe jest otrzymanie ZnO NPs stabilizowanych krótkołańcuchowymi ligandami organicznymi, wykazujących właściwości luminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Zastosowanie w metodzie metaloorganicznej ligandów o niskiej masie cząsteczkowej jest alternatywą dla długołańcuchowych związków organicznych o właściwościach powierzchniowoczynnych i stabilizujących. Pomiar z zastosowaniem różnorodnych technik analitycznych wykazały obecność nanoobjektów o wielkości rdzenia w granicach kilku nanometrów (2–10 nm) charakteryzujących się (w niektórych przypadkach) tendencją do agregacji w roztworze. W porównaniu do surfaktantów (np. alkiloaminy), niskocząsteczkowe ligandy neutralne o charakterze donorowym wykazują znacznie większe powinowactwo do powierzchni ZnO NPs, co powoduje wzrost stabilności układu przy zachowaniu integralnych właściwości fotofizycznych. W zależności od warunków prowadzenia reakcji: stężenia, czasu, temperatury prowadzenia reakcji, rodzaju użytego rozpuszczalnika, stężenia tlenu oraz wody itd., możliwe jest otrzymanie różnorodnych form nanokrystalicznego tlenku cynku. Sposób według wynalazku pozwala na znaczne uproszczenie układu reakcyjnego i otwiera nowe możliwości w projektowaniu i syntezie materiałów funkcjonalnych opartych na ZnO.

Na rysunku przedstawiono:

- Fig. 1 – Mikrografie wykonane dla ZnO-L1 NPs w trybie SE (a-c) i HR TEM (d-f) (Przykład 1).
 - Fig. 2 – Dyfraktogram ZnO-L1 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 1).
 - Fig. 3 – a) Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L1 NPs; b) zdjęcia roztworu ZnO-L1 NPs w świetle lampy UV (366 nm) oraz w świetle widzialnym (Przykład 1).
 - Fig. 4 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L2 NPs (Przykład 3).
 - Fig. 5 – Dyfraktogram ZnO-L2 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 3).
 - Fig. 6 – Widmo IR ZnO-L2 NPs (Przykład 3).
 - Fig. 7 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L3 NPs (Przykład 4).
 - Fig. 8 – Dyfraktogram ZnO-L3 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 4).
 - Fig. 9 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L4 NPs (Przykład 5).
 - Fig. 10 – Dyfraktogram ZnO-L4 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 5).
 - Fig. 11 – Widmo IR ZnO-L4 NPs (Przykład 5).
 - Fig. 12 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L5 NPs (Przykład 6).
 - Fig. 13 – Dyfraktogram ZnO-L5 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 6).
 - Fig. 14 – Widmo IR ZnO-L5 NPs (Przykład 6).
 - Fig. 15 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L6 NPs (Przykład 7).
 - Fig. 16 – Dyfraktogram ZnO-L6 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 7).
 - Fig. 17 – Widmo IR ZnO-L6 NPs (Przykład 7).
 - Fig. 18 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L7 NPs (Przykład 9).
 - Fig. 19 – Dyfraktogram ZnO-L7 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 9).
 - Fig. 20 – Widmo IR ZnO-L7 NPs (Przykład 9).
 - Fig. 21 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L8 NPs (Przykład 10).
 - Fig. 22 – Dyfraktogram ZnO-L8 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 10).
 - Fig. 23 – Widmo IR ZnO-L8 NPs (Przykład 10).
 - Fig. 24 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L9 NPs (Przykład 11).
 - Fig. 25 – Dyfraktogram ZnO-L9 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 11).
 - Fig. 26 – Widmo IR ZnO-L9 NPs (Przykład 11).
 - Fig. 27 – Unormowane widma absorpcji i emisji ZnO-L10 NPs (Przykład 12).
 - Fig. 28 – Dyfraktogram ZnO-L10 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 12).
 - Fig. 29 – Widmo IR ZnO-L10 NPs (Przykład 12).
 - Fig. 30 – Mikrografie wykonane dla ZnO-L11 NPs w trybie SE (a-b) i HR TEM (c-f) (Przykład 14).
 - Fig. 31 – Mikrografie wykonane dla ZnO-L12 NPs w trybie SE (a-b) i HR TEM (c-f) (Przykład 15).
 - Fig. 32 – Widmo IR ZnO-L13 NPs (Przykład 16).
 - Fig. 33 – Dyfraktogram ZnO-L13 NPs wraz ze wzorcem ZnO typu *bulk* (Przykład 16).
- Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu Et₂Zn w dimetylosulfotlenku (DMSO) na powietrze atmosferyczne.

Do 20 mL dimetylosulfotlenku umieszczonego w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 mL zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający wkroplono 1 mL 2M Et₂Zn (roztwór w heksanie) w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 24 – 48 h w temperaturze otoczenia. Po upływie tego czasu uzyskano zawiesinę wykazującą intensywną żółtą fluorescencję w wyniku wzbudzenia światłem UV. Osad oddzielono metodą wirowania (15 min, 12500 rpm) i otrzymano stabilny roztwór koloidalny. Nanocząstki ZnO można również oczyścić metodą wytrącania za pomocą acetonu z układu post-reakcyjnego, a następnie przemywając otrzymany precypitat 3-krotnie niewielkimi porcjami acetonu. Otrzymany w wyniku kontrolowanej transformacji nanokrystaliczny ZnO (dalej jako ZnO-L1 NPs) scharakteryzowano za pomocą szerokiej gamy technik analitycznych, takich jak: wysokorozdzielcza skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM), proszkowa dyfraktometria rentgenowska (PXRD), analiza dynamicznego rozproszenia światła (DLS), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), spektrofotometria UV-Vis oraz spektrofotometria (PL).

Zdjęcia STEM otrzymanych nanocząstek ZnO wykonane w trybie imersyjnym, rejestrującym sygnał elektronów wtórnych (SE) i pozwalającym na badanie morfologii nanocząstek oraz w trybie umożliwiającej charakterystykę struktury i składu chemicznego w skali atomowej (HR TEM), a także rozkład wielkości nieorganicznego rdzenia ZnO-L1 NPs zaprezentowano na Fig. 1. Na mikrografiach widoczne są agregaty nanokrystalicznego ZnO, zbudowane z pojedynczych quasi-sferycznych nanokrystalitów o rozmiarze rzędu kilku nanometrów (2–7 nm). Badania DLS wykazały, że średnia wielkość asocjacji ZnO-L1 NPs obecnych w roztworze DMSO wynosi ok. 103 nm, a stosunkowo niski współczynnik polidispersji (Pdl = 0,28) wskazuje na wysokie podobieństwo, niemal jednakowy kształt oraz wąski rozkład wielkości średnicy hydrodynamicznej otrzymanych nanostruktur. Poza wielkością, bardzo ważną cechą NPs jest ich skład chemiczny oraz struktura krystaliczna rdzenia. Na podstawie PXRD (Fig. 2) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L1 NPs. Analiza metodą FTIR pozwoliła na określenie sposobu koordynacji L-liganda w postaci DMSO do powierzchni ZnO NPs. Obecność silnego pasma przy 1017 cm⁻¹ jest charakterystyczna dla drgań zginających wiązania S=O i świadczy o koordynacji DMSO do powierzchni nieorganicznego rdzenia ZnO przez atom tlenu. Ponadto, pasmo leżące przy 3404 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania O-H. Położenie pasma grupy hydroksylowej w Zn(OH)₂ jest analogiczne, tj. 3384 cm⁻¹. Zatem na powierzchni nieorganicznego rdzenia znajdują się nie tylko skoordynowane cząsteczki DMSO, ale również ugrupowania Zn-OH, będące wynikiem reakcji związku dialkylcynekowego z wodą obecną w powietrzu. Na podstawie położenia i kształtu pasma grupy OH można wnioskować, że w układzie pomiędzy grupą Zn-OH a molekułą DMSO występują wiązania wodorowe. ZnO-L1 NPs wykazują właściwości fotoluminescencyjne zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze (Fig. 3). Widma absorpcji i emisji koloidalnego roztworu ZnO-L1 NPs w DMSO przedstawiono na Fig. 3a. W rejonie 290 – 370 nm widoczne jest szerokie pasmo absorpcji z maksimum położonym przy długości fali równej 330 nm. Natomiast relatywnie szerokie pasmo emisji (o szerokości półwłokowej (FWHM) równej ok. 135 nm) występuje w obszarze zielonym ($\lambda_{em} = 531$ nm) (Fig. 3a).

P r z y k ł a d 2

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu Me₂Zn w DMSO na powietrze atmosferyczne.

Do 20 mL dimetylosulfotlenku umieszczonego w kolbie kulistej o pojemności 50 mL zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający wkroplono 1 mL 2M Me₂Zn (roztwór w heksanie) w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 7 dni w temperaturze otoczenia. Przygotowane w ten sposób nanocząstki ZnO wykazują właściwości fizykochemiczne analogiczne do ZnO-L1 NPs.

P r z y k ł a d 3

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu iPr₂Zn w DMSO na powietrze atmosferyczne.

Do 20 mL dimetylosulfotlenku umieszczonego w kolbie kulistej o pojemności 50 mL zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający wkroplono 1 mL 1 M iPr₂Zn (roztwór w toluenie). Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L2 wykazują właściwości fotoluminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Widma absorpcji i emisji ZnO-L2 NPs zdyspergowanych w DMSO przedstawiono na Fig. 4. Otrzymany układ charakteryzuje się występowaniem wyraźnie zarysowanego pasma absorpcji z maksimum położonym przy długości fali równej 345 nm. oraz stosunkowo szerokim pasmem emisji z maksimum położonym przy 531 nm (Fig. 4). Na podstawie PXRD (Fig. 5)

potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L2 NPs. Natomiast obecność ugrupowań pasywujących, czyli skoordynowanych do powierzchni rdzenia ZnO cząsteczek DMSO potwierdzono metodą FTIR (Fig. 6).

Przykład 4

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu Et_2Zn w dibutylosulfotlenku na powietrze atmosferyczne.

Do 20 mL dibutylosulfotlenku umieszczonego w kolbie kulistej o pojemności 50 mL zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający wkroplono 1 mL 2M Et_2Zn (roztwór w heksanie) w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Otrzymane ZnO-L3 NPs wykazują właściwości fotoluminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L3 NPs przedstawiono na Fig. 7. Otrzymany układ charakteryzuje się występowaniem wyraźnie zarysowanego pasma absorpcji z maksimum położonym przy długości fali równej 343 nm. Natomiast stosunkowo szerokie pasmo emisji z maksimum położonym przy 515 nm odpowiedzialne jest za zieloną fluorescencję ZnO-L3 NPs (Fig. 7). Na podstawie PXRD (Fig. 8) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L3 NPs.

Przykład 5

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem DMSO.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 156 mg (2 mmol) $(\text{CH}_3)_2(\text{SO})$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L4 NPs wykazują właściwości luminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L4 NPs przedstawiono na Fig. 9. Na podstawie PXRD (Fig. 10) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L4 NPs. Analogicznie jak w przypadku ZnO-L1 i ZnO-L2 NPs analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek DMSO (Fig. 11).

Przykład 6

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem DMSO z wykorzystaniem prekursora metaloorganicznego iPr_2Zn

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 78 mg (1 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ w 10 mL THF. Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 1 M (2 mmol) iPr_2Zn (roztwór w toluenie). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej i poddano mieszaninę przez 24 godziny. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L5 wykazują właściwości luminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L5 NPs przedstawiono na Fig. 12. Na podstawie PXRD (Fig. 13) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L5 NPs. Brak dodatkowych refleksów na dyfraktogramie świadczy o wysokim stopniu czystości próbki. Analogicznie jak w przypadku ZnO-L1 oraz ZnO-L3 NPs analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek DMSO (Fig. 14).

Przykład 7

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{SO}$.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 324 mg (1 mmol) $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{SO}$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 0,5 mL 2M (1 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L6 NPs wykazują właściwości luminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L6 NPs przedstawiono na Fig. 15. Na podstawie PXRD (Fig. 16) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L6 NPs, a analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek dibutylosulfotlenku (Fig. 17). Zmiany w intensywności

oraz przesunięcia pasm charakterystycznych dla $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}$ na widmie IR świadczą o koordynacji ligandów sulfotlenkowych do powierzchni ZnO NPs.

Przykład 8

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{SO}$ z wykorzystaniem prekursora metaloorganicznego tBu_2Zn

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 324 mg (1 mmol) $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{SO}$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 1M (1 mmol) tBu_2Zn (roztwór w toluenie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 8 dni w temperaturze otoczenia. Przygotowane w ten sposób nanocząstki ZnO wykazują właściwości fizykochemiczne analogiczne do ZnO-L6 NPs.

Przykład 9

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem difenylosulfotlenkowym.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 404 mg (2 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. ZnO-L7 NPs otrzymano w postaci proszku, który wykazuje żółtą fluorescencję w wyniku wzbudzenia światłem UV. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L7 NPs przedstawiono na Fig. 18. Po zdekantowaniu nanocząstki ZnO scharakteryzowano za pomocą PXRD (Fig. 19). Analiza dyfraktogramu potwierdziła krystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L7 NPs. Dodatkowe refleksy wskazują na obecność fazy ligandu w próbce, co potwierdzono również na podstawie analizy FTIR (Fig. 20).

Przykład 10

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem $\text{CH}_3\text{SOC}_6\text{H}_5$.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 280 mg (2 mmol) $\text{CH}_3\text{SOC}_6\text{H}_5$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L8 otrzymano w postaci proszku wykazującego żółtą fluorescencję o maksimum emisji położonym przy długości fali równej 525 nm. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L8 NPs przedstawiono na Fig. 21. Analiza PXRD potwierdziła nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L8 NPs (Fig. 22), a obecność warstwy organicznej stabilizującej NPs potwierdzono na podstawie analizy FTIR (Fig. 23).

Przykład 11

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}=\text{CH}_2$.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 304 mg (2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}=\text{CH}_2$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L9 wykazują właściwości luminescencyjne. Widma absorpcji i emisji dyspersji ZnO-L9 NPs przedstawiono na Fig. 24. Analiza PXRD wskazują na nanokrystaliczny charakter próbki (Fig. 25), a analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek sulfotlenku (Fig. 26).

Przykład 12

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych trifenylfosfiną.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 524 mg (2 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C .

Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 4 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L10 wykazują właściwości luminescencyjne (Fig. 27). Na podstawie PXRD (Fig. 28) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO L10 NPs, a analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni nanokrystalicznego ZnO warstwy organicznej złożonej z cząsteczek trifenylofosfiny (Fig. 29).

Przykład 13

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych trifenylofosfiną z wykorzystaniem prekursora metaloorganicznego Me_2Zn .

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 648 mg (2 mmol) $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{SO}$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Me_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 9 dni w temperaturze otoczenia. Przygotowane w ten sposób nanocząstki ZnO wykazują właściwości fizykochemiczne analogiczne do ZnO-L10 NPs.

Przykład 14

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu Et_2Zn w THF na powietrze atmosferyczne.

Do 20 mL THF umieszczonego w kolbie kulistej o pojemności 50 mL zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający wkroplono 1 mL 2M Et_2Zn (roztwór w heksanie) w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 2 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L11 wykazują fluorescencję zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Pomiary mikroskopowe wykazały obecność ZnO NPs o kształcie pseudosferycznym i rozmiarze w granicach 1–7 nm oraz charakteryzujących się stosunkowo wąskim rozkładem wielkości (Fig. 30).

Przykład 15

Otrzymywanie ZnO NPs w wyniku bezpośredniej ekspozycji roztworu Et_2Zn w acetonie na powietrze atmosferyczne.

Do 20 mL acetonu umieszczonego w kolbie kulistej o pojemności 50 mL zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający wkroplono 1 mL 2M Et_2Zn (roztwór w heksanie) w temperaturze pokojowej. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 3 dni w temperaturze otoczenia, a następnie scharakteryzowano otrzymane luminescencyjne ZnO-L12 NPs. Pomiary mikroskopowe wykazały obecność nanokrystalicznego ZnO o średnicy rdzenia w granicach 2–10 nm (Fig. 31).

Przykład 16

Otrzymywanie ZnO NPs stabilizowanych ligandem $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$.

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający umieszczono 460,6 mg (2 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ w 10 mL THF. Całość schłodzono w łaźni izopropanolowej do temperatury -78°C . Następnie w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą strzykawki wkroplono 1 mL 2M (2 mmol) Et_2Zn (roztwór w heksanie). Reakcję początkowo prowadzono w obniżonej temperaturze, po czym stopniowo ogrzewano do temperatury pokojowej i pozostawiono w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano kontrolowanej ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego przez okres 5 dni w temperaturze otoczenia. Nanocząstki ZnO-L13 wykazują właściwości luminescencyjne. Analiza FTIR potwierdziła obecność na powierzchni ZnO NPs warstwy organicznej złożonej z cząsteczek sulfotlenku (Fig. 32). Na podstawie PXRD (Fig. 33) potwierdzono nanokrystaliczną, wurcytową strukturę ZnO-L13 NPs. Brak dodatkowych refleksów na dyfraktogramie świadczy o wysokim stopniu czystości próbki.

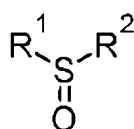
Literatura

- (1) O Morkoç, H.; Özgür, U. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- (2) Spanhel, L.; Anderson, M. A., Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826–2833.
- (3) Meulenkamp, E. A., Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *702*, 5566–5572.
- (4) a) Monge, M.; Kahn, M. L.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5321–5324; b) Kahn, M. L.; Monge, M.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. French Patent CNRS, Fr03-042825, **2004**; c) Patent US 2006/0245998, **2006**.
- (5) Orchard K. L.; Shaffer M. S. P.; Williams C. K., Organometallic Route to Surface-Modified ZnO Nanoparticles Suitable for In Situ Nanocomposite Synthesis: Bound Carboxylate Stoichiometry Controls Particle Size or Surface Coverage, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2443–2448.
- (6) a) Lewiński, J.; Bojarski, E.; Bury, W.; Kościelski, M., P-383356, **2007**; b) Lewiński, J.; Bury, W.; Kościelski, M.; Bojarski, E., P-383357, **2007**; c) Lewiński, J.; Suwała, K.; Kubisiak, M., P-385938, **2008**; d) Lewiński, J.; Suwała, K., P-386289, **2008**; e) Lewiński, J.; Sokołowski, K.; Leszczyński, M.; Zelga K., P-393834, **2011**; f) Krupiński, P.; Kornowicz, A.; Lewiński, J., P-402624, **2013**.
- (7) a) Paczesny, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Binkiewicz, L.; Wróbel, Z.; Wadowska, M.; Małucha, K.; Dziegielewska, I.; Pocięcha, D.; Smalc-Koziorowska, J.; Lewiński, J.; Hołyst, R., Towards Organized Hybrid Nanomaterials at the air/water Interface Based on Liquid Crystal-ZnO Nanocrystals. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16941–16947; b) Paczesny, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Binkiewicz, L.; Wadowska, M.; Wróbel, Z.; Małucha, K.; Nogala, W.; Lewiński, J.; Hołyst, R., Photoactive Langmuir-Blodgett, Freely Suspended and Free Standing Films of Carboxylate Ligand-Coated ZnO Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 13532–13541; c) Grala, A.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Danowski, W.; Wróbel, Z.; Grzonka, J.; Lewiński, J., 'Clickable' ZnO nanocrystals: the superiority of a novel organometallic approach over the inorganic sol-gel procedure. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7340–7343; d) Wolska-Pietkiewicz, M.; Grala, A.; Justyniak, L.; Hryciuk, D.; Jędrzejewska, M.; Grzonka, J.; Kurzydłowski, K.J.; Lewiński, J., From well-defined alkylzinc phosphinates to quantum-sized ZnO nanocrystals. *Chem. Eur. J.* **2017**, *49*, 11856–11865; e) Chwojnowska, E.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Grzonka, J.; Lewiński, J., An Organometallic Route to Chiroptically Active ZnO Nanocrystals. *Nanoscale*, **2017**, *9*, 14782–14786; f) Wolska-Pietkiewicz, M.; Tokarska, K.; Grala, A.; Wojewódzka, A.; Chwojnowska, E.; Grzonka, J.; Cywiński, P.; Kruczala, K.; Sojka, Z.; Chudy, M.; Lewiński, J., 'Safe-by-design' ligand coated-ZnO nanocrystals engineered by an organometallic approach: unique physicochemical properties and low toxicity toward lung cells. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4033–4042.
- (8) Chang, J.; Waclawik, E. R., Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Controlled Synthesis and Surface Chemistry in Organic Media. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23505–23527.
- (9) Sookhikian, M.; Amin, Y. M.; Basirun, W. J.; Tajabadi, M. T.; Kamarulzaman, N., Synthesis, Structural, and Optical Properties of Type-II ZnO-ZnS Core-Shell Nanostructure. *JOL* **2014**, *145*, 244–252.
- (10) Tang, X.; Choo, E. S. G.; Li, L.; Ding, J.; Xue, J., Synthesis of ZnO Nanoparticles with Tunable Emission Colors and Their Cell Labeling Applications. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3383–3388.
- (11) a) Xiong, H.-M.; Xu, Y.; Ren, Q.-G.; Xia, Y.-Y., Stable Aqueous ZnO@polymer Core-Shell Nanoparticles with Tunable Photoluminescence and Their Application in Cell Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7522–7523; b) Xiong, H.-M., ZnO Nanoparticles Applied to Bioimaging and Drug Delivery. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5329–5335.
- (12) a) Guo, L.; Yang, S. H.; Yang, C. L.; Yu, P.; Wang, J. N.; Ge, W. K.; Wong, G. K., Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2268–2274; b) Xiong, H. M.; Wang, Z. D.; Liu, D. P.; Chen, J. S.; Wang,

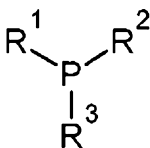
- Y. G.; Xia, Y. Y., Bonding Polyether onto ZnO Nanoparticles: an Effective Method for Preparing Polymer Nanocomposites with Tunable Luminescence and Stable Conductivity. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *75*, 1751–1756; c) Xiong, H. M.; Wang, Z. D.; Xia, Y. Y., Polymerization Initiated by Inherent Free Radicals on Nanoparticle Surfaces: a Simple Method of Obtaining Ultrastable (ZnO)Polymer Core-Shell Nanoparticles with Strong Blue Fluorescence. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 748–751; (d) Xiong, H.-M.; Xie, D.-P.; Guan, X.-Y.; Tan, Y.-L.; Xia, Y.-Y., Water-Stable Blue-Emitting ZnO@polymer Core-Shell Microspheres. *J. Mater. Chem.* **2007**, *77*, 2490–2496.
- (13) a) Li, F.; Li, Q.; Chen, Y., Observations of Energy Transfer and Anisotropic Behavior in ZnO Nanoparticles Surface-Modified by Liquid-Crystalline Ligands. *JOL* **2012**, *132*, 2114–2121; b) Neaime, C.; Prevot, M.; Amela-Cortes, M.; Circu, V.; Grasset, F.; Folliot, H.; Mollard, Y., Voltage-Driven Photoluminescence Modulation of Liquid-Crystalline Hybridized ZnO Nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13770–13776.
- (14) (a) Fu, Y.-S.; Du, X.-W.; Kulinich, S. A.; Qiu, J.-S.; Qin, W.-J.; Li, R.; Sun, J.; Liu, J., Stable Aqueous Dispersion of ZnO Quantum Dots with Strong Blue Emission via Simple Solution Route. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16029–16033; (b) Rubio-Garcia, J.; Dazzazi, A.; Coppel, Y.; Mascalchi, P.; Salome, L.; Bouhaouss, A.; Kahn, M. L.; Gauffre, F., Transfer of Hydrophobic ZnO Nanocrystals to Water: an Investigation of the Transfer Mechanism and Luminescent Properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14538–14545.
- (15) a) Fu, Y.-S.; Du, X.-W.; Kulinich, S. A.; Qiu, J.-S.; Qin, W.-J.; Li, R.; Sun, J.; Liu, J., Stable Aqueous Dispersion of ZnO Quantum Dots with Strong Blue Emission via Simple Solution Route. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16029–16033; b) Rubio-Garcia, J.; Dazzazi, A.; Coppel, Y.; Mascalchi, P.; Salome, L.; Bouhaouss, A.; Kahn, M. L.; Gauffre, F., Transfer of Hydrophobic ZnO Nanocrystals to Water: an Investigation of the Transfer Mechanism and Luminescent Properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14538–14545.
- (16) Chang, J.; Waclawik, E. R., Experimental and Theoretical Investigation of Ligand Effects on the Synthesis of ZnO Nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*: 1012.
- (17) Shim, M.; Guyot-Sionnest, P., Organic-Capped ZnO Nanocrystals: Synthesis and n-Type Character. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11651–11654.
- (18) Valdez, C. N.; Schimpf, A. M.; Gamelin, D. R.; Mayer, J. M., Low Capping Group Surface Density on Zinc Oxide Nanocrystals. *ACS Nano* **2014**, *8*, 9463–9470.

Zastrzeżenia patentowe

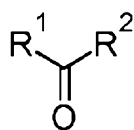
1. Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku, w którym prekursor cynkoorganiczny w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym poddaje się działaniu czynnika utleniającego, **znamienny tym**, że jako prekursor cynkoorganiczny stosuje się związek o wzorze $[R_2ZnL_n]_m$, w którym R oznacza grupę alkilową C1-C5, prostą lub rozgałęzioną, benzyłową, fenyłową, mezytyłową, cykloheksyłową, L oznacza niskocząsteczkowy związek organiczny zawierający jedno centrum zasadowe Lewisa, o wzorze 1 lub wzorze 2 lub wzorze 3,



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

gdzie R^1 , R^2 i R^3 oznaczają grupę alkilową C1-C5, prostą lub rozgałęzioną, grupę fenylową, grupę benzylową, toliłową, mezytylową lub winylową, w których dowolny atom wodoru może być podstawiony atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu, n oznacza 0, 1 lub 2, m oznacza liczbę naturalną od 1 do 10.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się rozpuszczalnik o właściwościach solwatujących i/lub koordynujących.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dimetylosulfotlenek, dibutylosulfotlenek, tetrahydrofuran, dichlorometan, dioksan, acetonitryl, chloroform, toluen, benzen, heksan, aceton.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że w przypadku, gdy jako L stosuje się związek w postaci cieczy, to pełni on zarówno funkcję liganda L, jak i rozpuszczalnika aptocznego dla prekursora cynkoorganicznego.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik z dodatkiem wody.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stężenie wody w rozpuszczalniku nie przekracza 0,5% wag.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się tlen, wodę, powietrze atmosferyczne lub ich mieszaniny.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od 0°C do 100°C.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się dla stężenia molowego prekursora w rozpuszczalniku organicznym od 0,01 mol/l do 0,4 mol/l.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w czasie od 24 do 336 godzin.

Rysunki

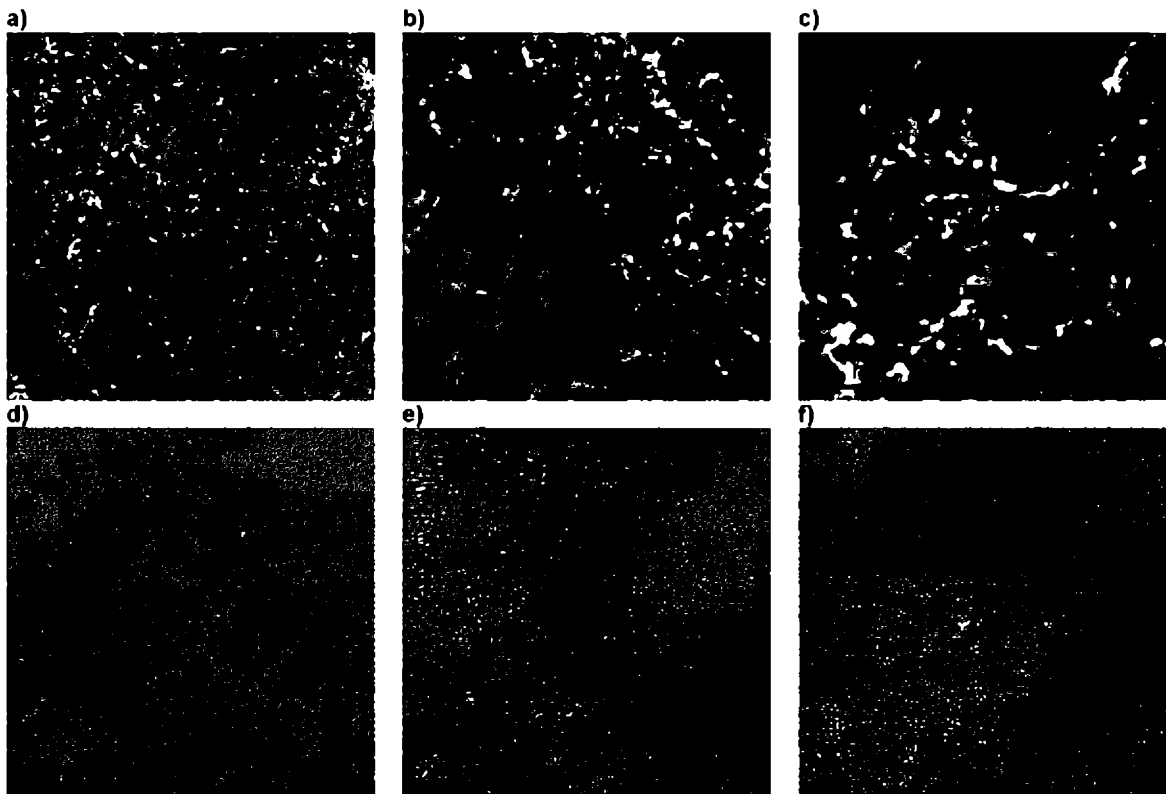


Fig. 1

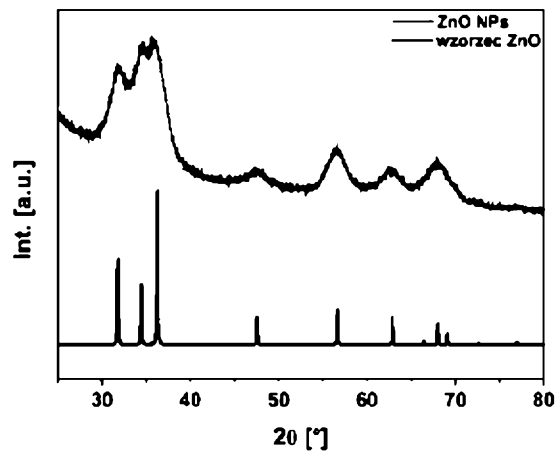


Fig. 2

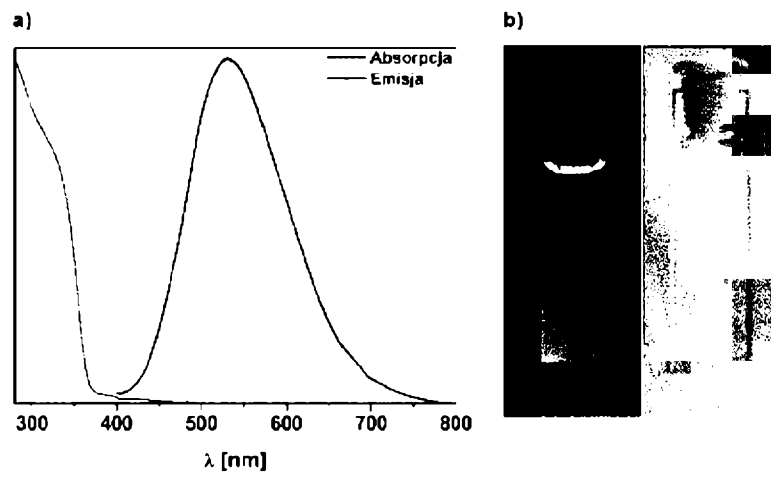


Fig. 3

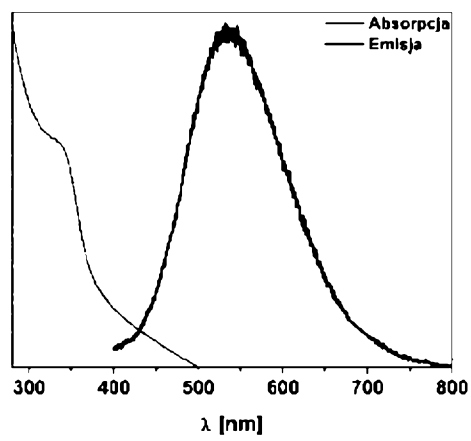


Fig. 4

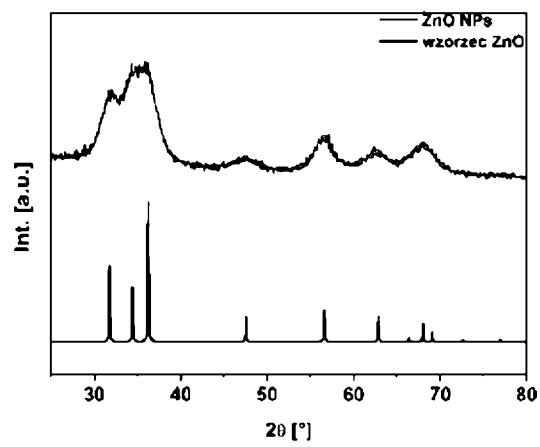


Fig. 5

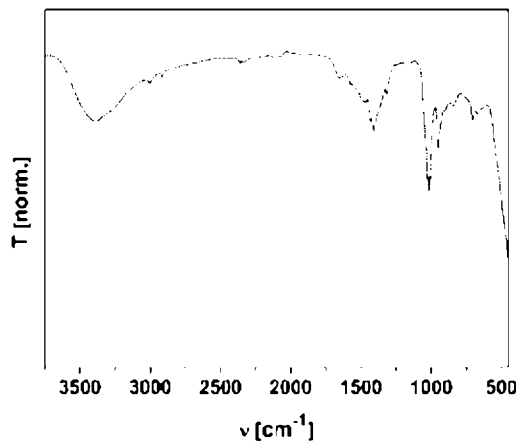


Fig. 6

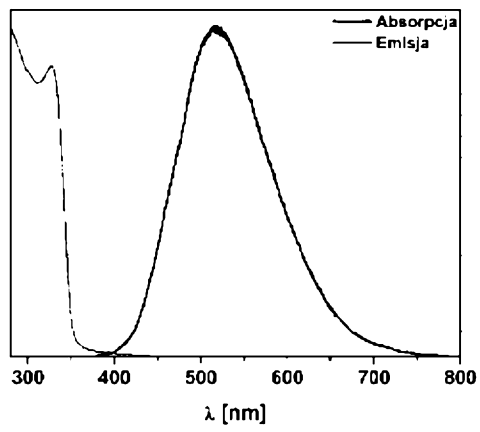


Fig. 7

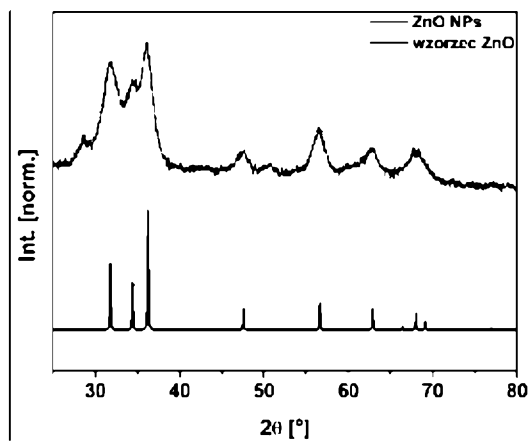


Fig. 8

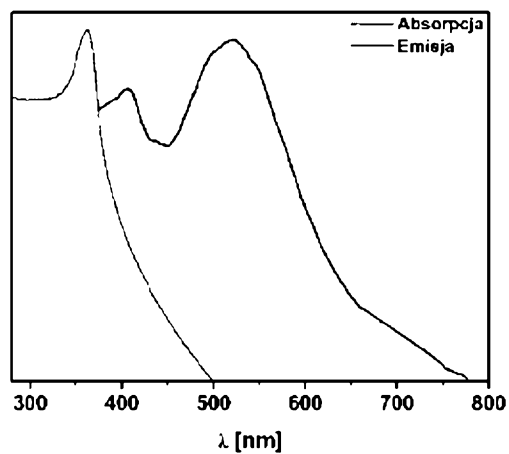


Fig. 9

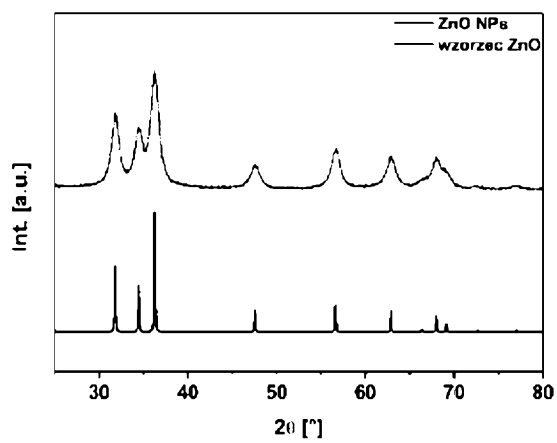


Fig. 10

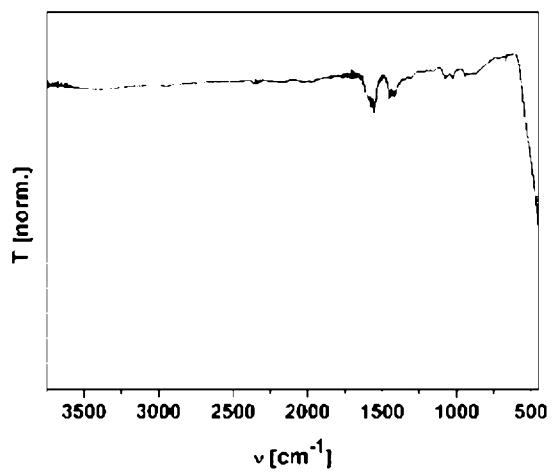


Fig. 11

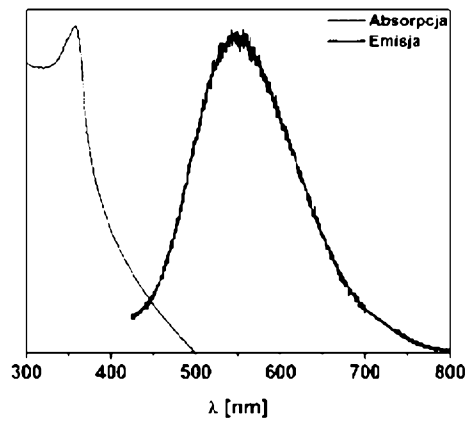


Fig. 12

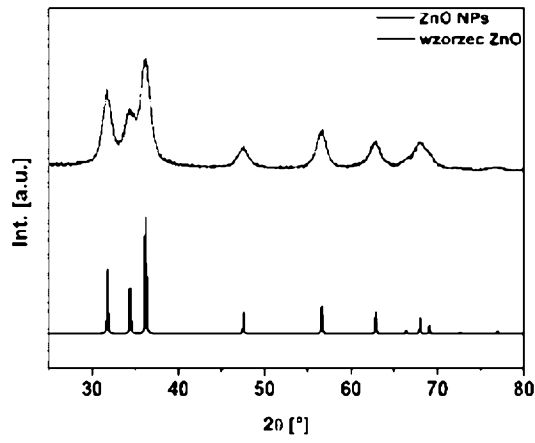


Fig. 13

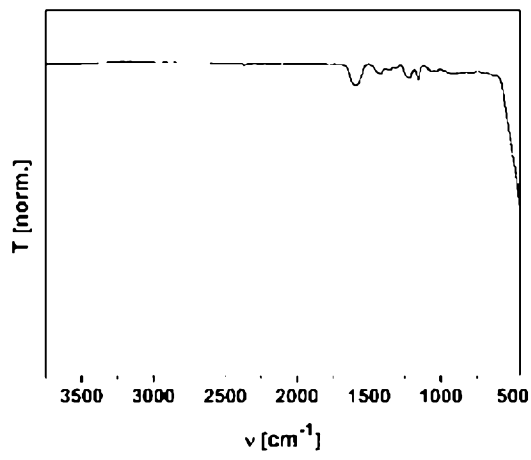


Fig. 14

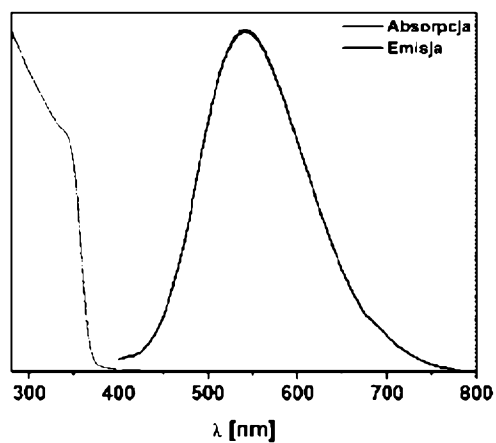


Fig. 15

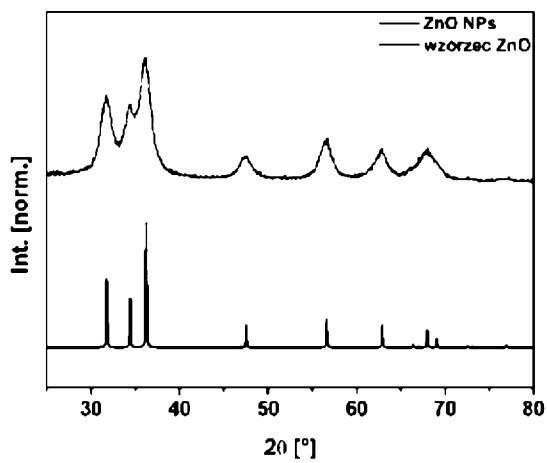


Fig. 16

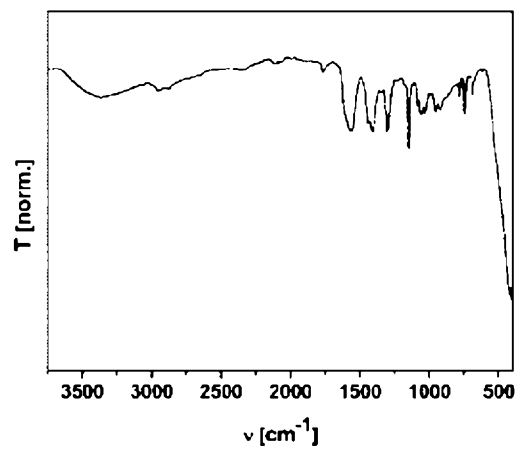


Fig. 17

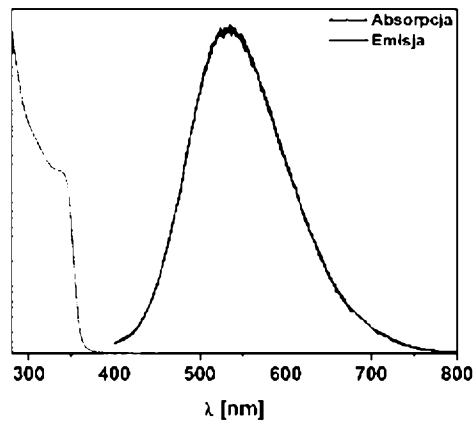


Fig. 18

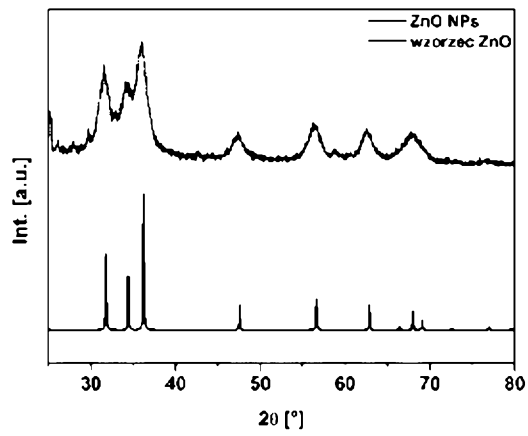


Fig. 19

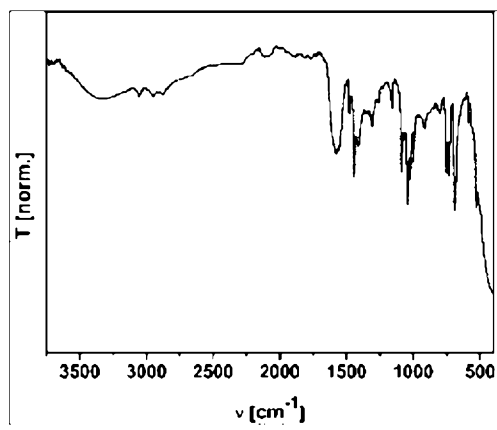


Fig. 20

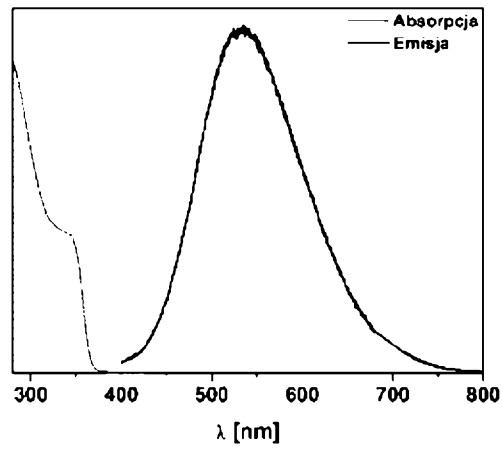


Fig. 21

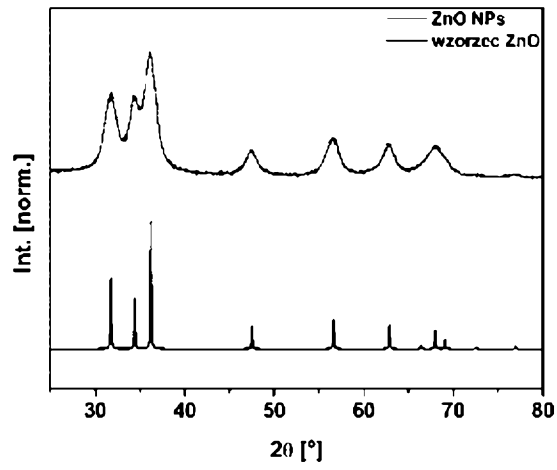


Fig. 22

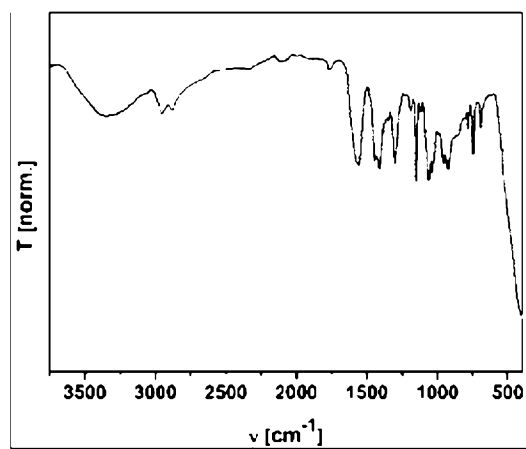


Fig. 23

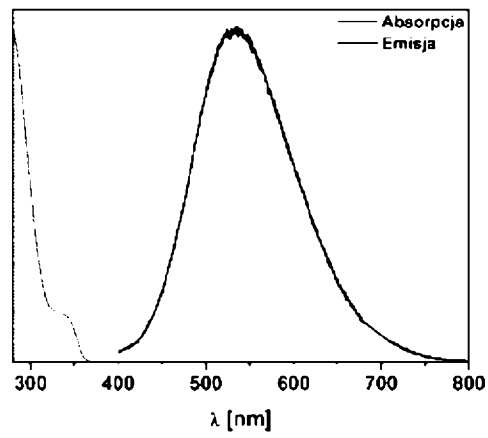


Fig. 24

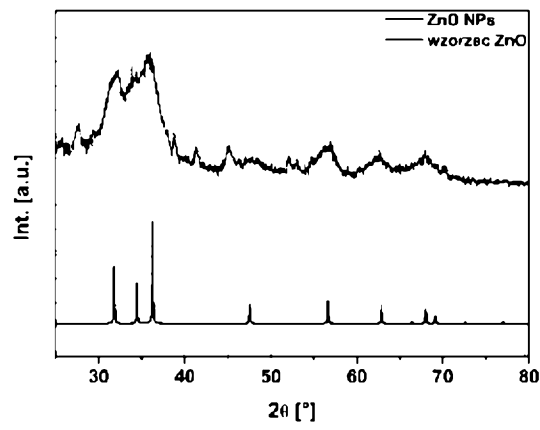


Fig. 25

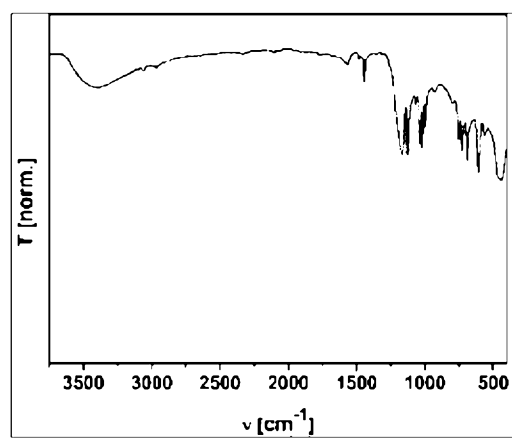


Fig. 26

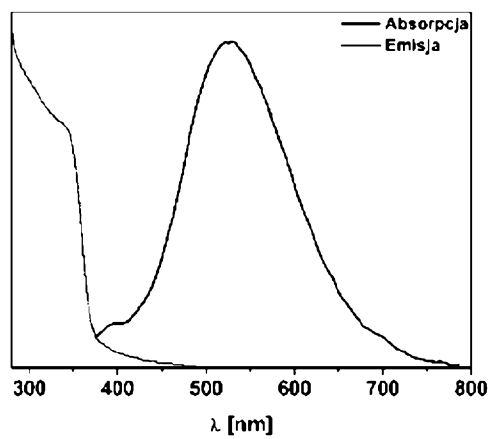


Fig. 27

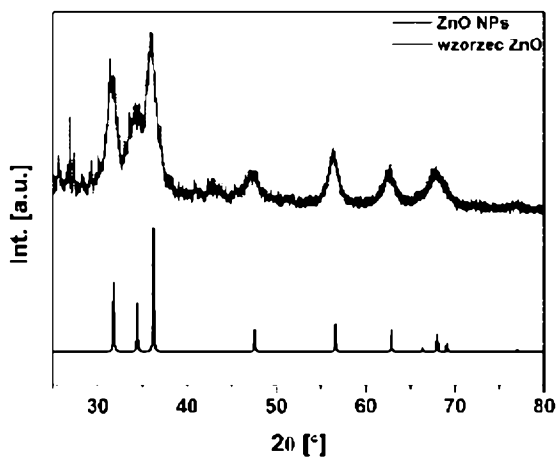


Fig. 28

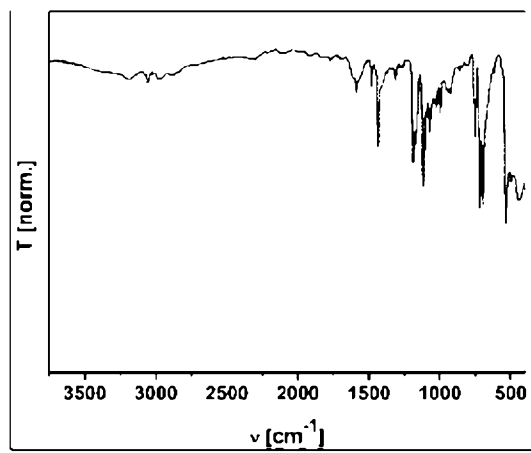


Fig. 29

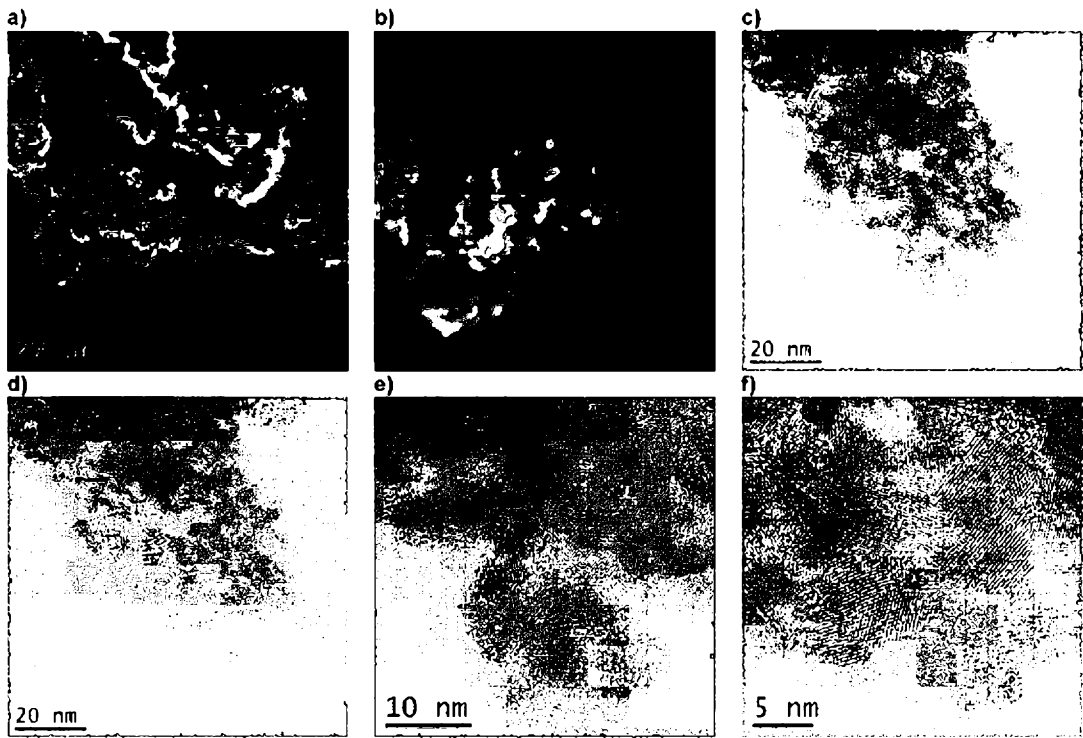


Fig. 30

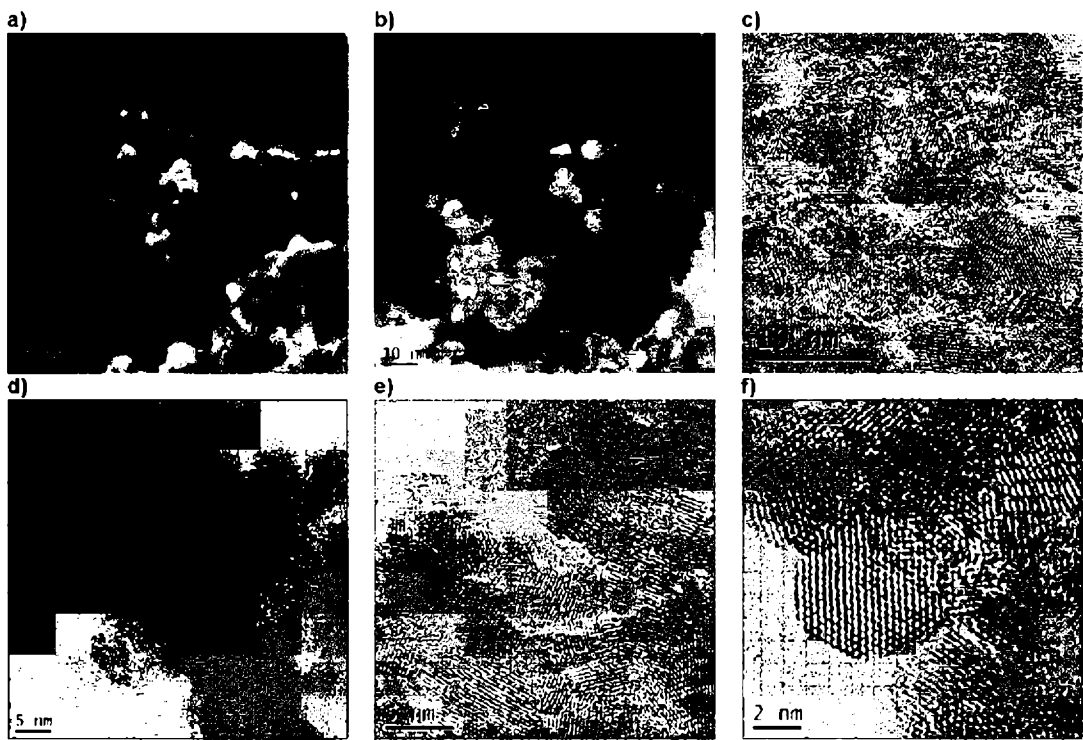


Fig. 31

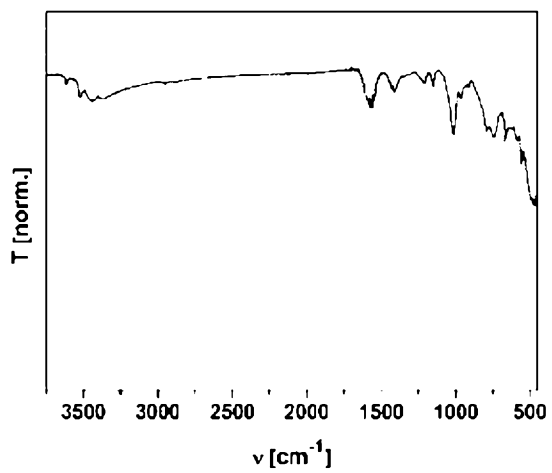


Fig. 32

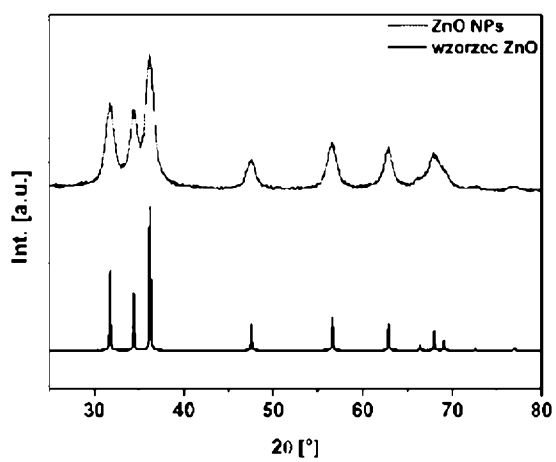


Fig. 33