

LABORATORIUM FUNKCJONALIZACJI NANOMATERIAŁÓW

Ćwiczenie 1b – Wymiana ligandów NCs (v1.1)

I. Wprowadzenie

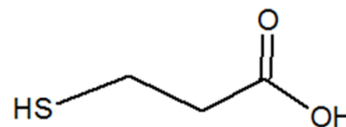
Kropki kwantowe (ang. *Quantum dots*, QDs) są interesującym nanomateriałem cechującym się wyjątkowymi właściwościami fluorescencyjnym. Właściwości te umożliwiają ich szerokie zastosowanie, np. jako znaczniki w biologii, konwertery światła, centra optycznie aktywne w LED i laserach. Na przykład, w porównaniu do fluoroforów molekularnych (barwników) QDs wykazują m.in. większą odporność na blaknięcie, zredukowane migotanie, wyższą wydajność emisji, węższe pasmo emisji. Fluorescencyjne kropki kwantowe mogą być łączone z bioaktywnymi cząsteczkami takimi jak antyciała, receptory, ligandy. Jednakże, aby QDs były użyteczne biologicznie, muszą spełniać szereg warunków, tj. rozpuszczalność w wodzie (buforze), mały rozmiar, stabilność chemiczną oraz wysoką wydajność kwantową fluorescencji.

Funkcjonalizacja w odniesieniu do QDs to proces nadawania im nowych/dodatkowych właściwości głównie w wyniku modyfikacji ich powierzchni. W wyniku procesu funkcjonalizacji na powierzchni QDs znajdują się ligandy posiadające co najmniej jedną (niezwiązaną z powierzchnią QDs) grupę funkcyjną (np. grupa karboksylowa, aminowa, tiolowa itp.). W ogólności wolnych grup funkcyjnych przypadających na jeden ligand może być więcej niż jedna, a ponadto mogą być one różnego rodzaju. Obecność grup funkcyjnych rozgrzesza możliwości ich oddziaływania z otoczeniem, umożliwiając tworzenie wiązań chemicznych z jonami, cząsteczkami organicznymi, innymi nanokryształami, a nawet podłożem. Specyficzna funkcjonalizacja kropek kwantowych za pomocą biolokompatybilnych związków pozwala otrzymać szeroki obszar zastosowania biologicznych.

Proces funkcjonalizacji można wykonać na wiele sposobów. W ogólności można wyróżnić trzy podstawowe grupy metod: 1) wymiana oryginalnych ligandów na nowe, 2) modyfikacją oryginalnych ligandów oraz 3) opłaszczanie QDs z oryginalnymi ligandami dodatkową warstwą nowych ligandów. W kolejności odpowiadają im metody: wymiana ligandów, 2) utlenianie ligandu, 3) LbL (Layer by Layer charged polymer deposition)

Podstawowym wyzwaniem podczas funkcjonalizacji jest zachowanie optycznych i morfologicznych parametrów QDs, gdyż w wyniku procesu funkcjonalizacji istnieje poważne ryzyko aglomeracji nanokryształów, bądź też utworzenia stanów pułapkujących na powierzchni QDs.

W ramach tego ćwiczenia prowadzona będzie proces wymiany ligandów (ang. *ligand exchange*) podczas którego oryginalne ligandy w postaci kwasu oleinowego zostaną wymienione na cząsteczki kwas 3-mercaptopropionowy (ang. *3-mercaptopropionic acid*, 3-MPA). Jest to siarkoorganiczny związek chemiczny, alifatyczny kwas monokarboksylowy zawierający grupę tiolową przy trzecim atomie węgla. Jest bezbarwną cieczą o ostrym zapachu siarki, rozpuszczalną w wodzie czy etanolu. **UWAGA: 3-MPA jest toksyczny i palny.** Powyżej temperatury zapłonu może tworzyć z powietrzem mieszaniny wybuchowe.



Rys.1. Wzór strukturalny 3-MPA

II. Odczynniki

Rola w reakcji Charakterystyka	Ligand		Rozpuszczalnik	Stabilizacja pH	Kropki Kwantowe	Precypitacja
Pełna nazwa związku chem.	kwas 3-mercaptopropionowy		2-propanol			
Skrót nazwy związku chem.	3-MPA		2-propanol	TMAHP	QDs	CHX
Nr CAS	107-96-0		67-63-0	10424-65-4		110-82-7
Wzór sumaryczny						
Masa molekularna [g/mol]						
Gęstość [g/cm³]						
Toksyczność						
Ilość do eksperymentu	ml	0,05	20	10	2	~35
	mmol				1*10 ⁻⁵	

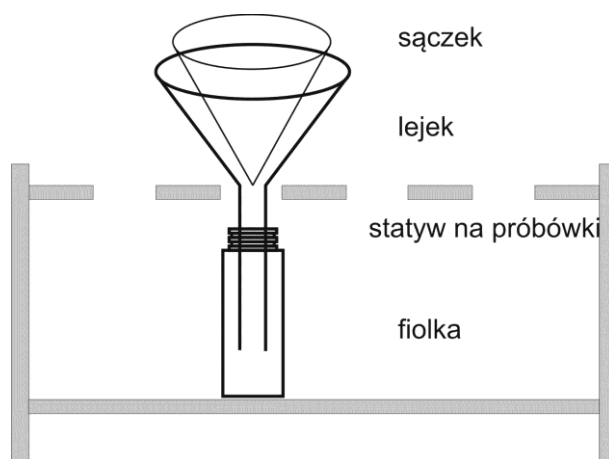
+ woda dejonizowana w tryskawce

III. Aparatura i materiały

- Kolba trójszyjna okrągłodenna 100 ml
- Dipol-magnetyczny
- Mieszadło magnetyczne
- Kosz grzejny
- Termopara
- Pipeta automatyczna (20-200 ul)
- Końcówki do pipety (żółte)
- Zlewka 50 ml + szalka Petriego
- Szklana pipeta Pasteura + smoczek x2
- Statyw na próbówki
- Probówki falkon 15 ml + zakrętki x4
- Vortex
- Papierek filtracyjny (sączeł)
- Lejek, fi 50 mm
- Fiolka 4 ml + zakrętka z uszczelką

IV. Przebieg doświadczenia

1. W kolbie okrągłodennej umieścić mieszadło (dipol magnetyczny).
2. Odmierzyć za pomocą cylindra miarowego 20 ml 2-propanolu.
3. Rozpocząć mieszanie magnetyczne - 400 rpm.
4. Za pomocą pipety automatycznej odmierzyć 50 μ l 3-MPA.
5. Za pomocą pipety automatycznej odmierzyć 10 μ l THAMP i umieścić w kolbie.
6. Do dwóch mniejszych szyjek kolby wsadzić gumowe korki.
7. Włożyć termoparę do roztworu i rozpocząć grzanie na 70°C.
8. Po ustabilizowaniu temperatury 70°C, włączyć minutnik na 20 min.
9. Po tym czasie, za pomocą pipety automatycznej, dodać określoną ilość kropek kwantowych.
10. Ustawić minutnik na 20 minut.
11. Gdy zostanie 5 minut do końca mieszania, wstawić zlewkę z cykloheksan do lodówki-
UWAGA! Należy pamiętać, aby zlewka była przykryta, np. szalką Petriego.
12. Po tym czasie, zatrzymać ogrzewanie roztworu. Za pomocą szklanej pipety Pasteura dodawać kroplami, po ściankach kolby, zimny cykloheksan. Kontynuować dopóki nie pojawi się kłaczkowaty osad.
13. Uzyskaną miksturę rozdzielić na 4 równe części w falkonach i umieścić w wirówce na 10 min, 6000 rpm.
14. Ciecz wylać do pojemnika na zlewki organiczne, osad osuszyć. Jeżeli pozostał nadmiar cykloheksanu, to zebrać go pipetą Pasteura.
15. Do każdej próbki dodać po 0,5 ml wody destylowanej, wymieszać za pomocą vortexu.
16. Roztwór przepuścić przez układ filtracyjny (Rys.2). Filtrat zebrać do fiolki do dalszych analiz.
17. Po skończeniu eksperymentu należy podpisać swoje próbki (LFN17grXcwY), posprzątać stanowisko pracy, umyć szkło laboratoryjne.



Rys.2. Schemat przygotowania układu filtracyjnego

V. Pomiary spektroskopowe

1. Pomiar PL i ABS kropek kwantowych przed modyfikacją (tzw. próbka wyjściowa).
2. Pomiar PL i ABS kropek kwantowych po modyfikacji powierzchni.

VI. Sprawozdanie

1. Wprowadzenie, krótka notatka na podstawie publikacji naukowych dotycząca procesu funkcjonalizacji (słowa klucze: kwas 3-merkaptopropionowy, kropki kwantowe, modyfikacja powierzchni) oraz gdzie można tak zmodyfikowane nanocząstki zastosować.
2. Opis doświadczenia z ewentualnymi zmianami, które zaszły w trakcie wykonywania procesu; poczynione obserwacje; widma ABS i PL wraz z omówieniem.

Opis doświadczenia	Obserwacje

3. Uzyskane wyniki
4. Wnioski
5. Literatura