



Warszawa, 10 sierpnia 2016

„Nieprzemakalne” kropki kwantowe narzędziem dla nowych bioaplikacji

Właściwości kropek kwantowych trzeba dopasowywać do konkretnych zastosowań. Chemicy z Warszawy wykazali, że kropki kwantowe otrzymywane ich metodą można z powodzeniem funkcjonalizować za pomocą nowoczesnych reakcji typu click z udziałem jonów miedzi. Osiągnięcie jest interesujące nie tylko z powodu potencjalnych licznych zastosowań, ale także dlatego, że w dotychczasowych doświadczeniach miedź zawsze niszczyła zdolność kropek kwantowych do świecenia.

Wyjątkowe cechy optyczne kropek kwantowych czynią je atrakcyjnym narzędziem w wielu zastosowaniach, od produkcji nowoczesnych wyświetlaczy po obrazowanie medyczne. Właściwości fizyczne, chemiczne czy biologiczne kropek kwantowych trzeba jednak za każdym razem dopasować do bieżących potrzeb. Niestety, do funkcjonalizowania kropek wytwarzanych dotychczasową metodą nie można było używać jednej z szerokiej grupy szybkich i wydajnych reakcji typu click. Przyczyną był katalizator zawierający jony miedzi, które niszczą zdolność kropek do świecenia. Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) w Warszawie i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (WCh PW) wykazali jednak, że kropki kwantowe tlenku cynku (ZnO), wytwarzane opracowaną przez nich oryginalną metodą, po modyfikacji metodą click z udziałem jonów miedzi w pełni zachowują zdolność do emisji światła.

„Reakcje typu click katalizowane kationami miedzi od dawna przyciągały uwagę chemików zajmujących się kropkami kwantowymi. Wyniki doświadczeń były jednak rozczarowujące: po zmodyfikowaniu kropki świeciły tak słabo, że po prostu nie nadawały się do użycia. My jako pierwsi demonstrujemy, że kropki kwantowe wyprodukowane z użyciem prekursorów metaloorganicznych po poddaniu 'klikającym' reakcjom z jonami miedzi w roli katalizatora nie tracą swych cennych właściwości optycznych”, mówi prof. dr hab. Janusz Lewiński (IChF PAN, WCh PW).

Kropki kwantowe to struktury krystaliczne o rozmiarach pojedynczych nanometrów (miliardowych części metra). Wykonane z materiałów półprzewodnikowych, wykazują szereg interesujących cech typowych dla obiektów kwantowych, m.in. pochłaniają i emitują promieniowanie wyłącznie o ściśle określonej energii. Ponieważ w podobny sposób ze światłem oddziałują atomy, kropki kwantowe często nazywa się sztucznymi atomami. Pod pewnymi względami kropki oferują jednak więcej możliwości niż atomy. Właściwości optyczne każdej kropki zależą bowiem od jej rozmiaru i rodzaju tworzącego ją materiału. Oznacza to, że kropki można bardzo precyzyjnie projektować pod kątem konkretnych zastosowań.

Wyprodukowane kropki kwantowe zwykle trzeba dopasować do konkretnych potrzeb. W tym celu do kropek dołącza się cząsteczki chemiczne o odpowiednich cechach. Z uwagi na prostotę i efektywność oraz szybkość i wydajność procesu, wyjątkowo dogodną metodą są reakcje typu click, w których dwie różne cząsteczki chemiczne są łączone za pomocą prostych i wydajnych reakcji pełniących rolę chemicznych zatrząsków. Niestety, jedna z najłatwiejszych „klikających” reakcji przebiega z udziałem jonów miedzi, co w rezultacie powoduje niemal całkowite wygaszenie luminescencji kropek kwantowych.

„Przyczyna niepowodzeń najczęściej wynika z nieodpowiedniej jakości kropek kwantowych, zwykle uwarunkowanej użytą metodą syntezy. Obecnie kropki kwantowe ZnO wytwarza się głównie metodą zol-żel z prekursorów nieorganicznych. Tak powstające kropki są pokryte niejednorodną i prawdopodobnie nieszczelną otoczką ochronną, złożoną z przeróżnych cząsteczek chemicznych. Jony miedzi mają wtedy bezpośredni kontakt z powierzchnią kropki kwantowej i wygaszają luminescencję kropki, która staje się całkowicie bezużyteczna”, wyjaśnia dr Agnieszka Grala (IChF PAN), pierwsza autorka artykułu w czasopiśmie „Chemical Communications”.

Od kilku lat zespół prof. Lewińskiego rozwija alternatywną metodę chemicznej produkcji kropek kwantowych ZnO. Metoda, chroniona kilkoma patentami, pozwala wytwarzać nanocząstki tlenku cynku z prekursorów metaloorganicznych. Skład nanocząstek można tu zaprojektować jeszcze na etapie przygotowywania prekursorów, a sam przebieg reakcji daje możliwość precyzyjnego kontrolowania rozmiarów tworzących się struktur.

„Nanocząstki wyprodukowane naszą metodą mają krystaliczną budowę i sferyczny kształt, praktycznie ten sam rozmiar oraz cechy typowe dla kropek kwantowych. Każdą taką kropkę stabilizuje mocno zakotwiczony na powierzchni półprzewodnikowego rdzenia ‘nieprzemakalny’ płaszcz ochronny, zbudowany z wybranych przez nas związków organicznych. W efekcie kropki kwantowe ZnO pozostają długo stabilne, a w roztworach nie agregują, czyli nie zlepiają się ze sobą”, opisuje doktorantka Małgorzata Wolska-Pietkiewicz (WCh PW).

„Kluczem do sukcesu jest wytworzenie jednorodnej otoczki stabilizującej. Takie otoczki są charakterystyczne dla kropek kwantowych ZnO otrzymywanych naszą metodą. Warstwa ochronna tworzy tu szczelny parasol ochronny, który zabezpiecza kropki przed bezpośrednim wpływem jonów miedzi”, mówi dr Grala i precyzuje: „W najnowszych eksperymentach przeprowadzaliśmy reakcje typu click znane jako cykloadycja azydek-alkin, gdzie jako katalizatora używaliśmy związków miedzi(I). Po sfunkcjonalizowaniu nasze kropki kwantowe świeciły tak samo jak na początku, a zatem ich właściwości luminescencyjne nie uległy wygaszeniu”.

Kropki kwantowe znajdują coraz więcej zastosowań w różnych procesach technologicznych oraz jako nanoznaczniki, m.in. w biologii i medycynie, gdzie łączy się je z cząsteczkami aktywnymi biologicznie. Tak sfunkcjonalizowane nanoobiekty są używane do znakowania zarówno pojedynczych komórek, jak też całych tkanek. Wyjątkowe właściwości kropek kwantowych umożliwiają ponadto długotrwałe monitorowanie znakowanego elementu. Powszechnie stosowane kropki kwantowe zawierają jednak metale ciężkie, w tym toksyczny kadm, a na dodatek w roztworach zlepiają się, co jest kolejnym argumentem wzmacniającym tezę o braku szczelności ich otoczek. Tymczasem kropki kwantowe ZnO otrzymywane przez grupę prof. Lewińskiego nie są toksyczne, nie agregują i mogą być wiązane z wieloma cząsteczkami chemicznymi – a więc znacznie lepiej nadają się do diagnostyki medycznej oraz do obrazowania komórek i tkanek.

Badania nad metodami produkcji sfunkcjonalizowanych kropek kwantowych ZnO zostały zrealizowane w ramach grantu OPUS Narodowego Centrum Nauki.

Institut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

prof. dr hab. inż. **Janusz Lewiński**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
tel. +48 22 3432076
email: lewin@ch.pw.edu.pl

dr **Agnieszka Grała**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel. +48 22 3432076
email: agrała@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

'Clickable' ZnO nanocrystals: the superiority of a novel organometallic approach over the inorganic sol-gel procedure;
A. Grała, M. Wolska-Pietkiewicz, W. Danowski, Z. Wróbel, J. Grzonka, J. Lewiński; Chemical Communications, 2016, 52, 7340-7343;
DOI: 10.1039/C6CC01430E

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ichf.edu.pl/>
Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>
Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

<http://www.ichfdlafirm.pl/>
Oferta Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

ICHF160810b_fot01s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/08/ICHF160810b_fot01.jpg

Zdjęcia nanocząstek ZnO z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, wykonane metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Kolory sztuczne. (Źródło: IChF PAN)

ICHF160810b_fot02s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/08/ICHF160810b_fot02.jpg

Kropki kwantowe z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie zachowują zdolność do świecenia, ponieważ są dobrze stabilizowane ochronną otoczką – „parasolem” zbudowanym ze związków organicznych. W roli kropek kwantowych błyszczą: dr Agnieszka Grała i doktorantka Małgorzata Wolska-Pietkiewicz. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)