



Warszawa, 3 grudnia 2019

## **Kropki kwantowe do zadań specjalnych**

*Naukowcy z Warszawy we współpracy z kolegami z Grenoble zrobili kolejny krok milowy w kierunku otrzymywania stabilnych kropek kwantowych tlenku cynku (ZnO QDs) do zastosowań w nowoczesnych technologiach oraz w nanomedycynie. Wykorzystując zaawansowaną technikę DNP-NMR naukowcy jednoznacznie udowodnili, że ZnO QDs wytworzone metodą metaloorganiczną znacznie przewyższają QDs otrzymane tradycyjną metodą zol-żel zarówno pod względem stabilności, jak i stopnia uporządkowania warstwy organicznej stabilizującej nieorganiczny rdzeń ZnO.*

Nanokryształiczny tlenek cynku (ZnO NCs) z powodu swoich unikalnych właściwości jest obecnie jednym z najczęściej stosowanych tlenkowych nanomateriałów półprzewodnikowych. Właściwości fizykochemiczne nanostruktur ZnO są w dużej mierze uwarunkowane zastosowaną metodą ich syntezy. Wytwarzanie stabilnych ZnO NCs o zadanych właściwościach fizykochemicznych jest jednak wciąż ogromnym wyzwaniem dla chemików. W szczególności dotyczy to nanocząstek o rozmiarach od 1 do 10 nm, czyli tzw. kropek kwantowych (QDs). Ostatnio naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) w Warszawie i Politechniki Warszawskiej (PW) we współpracy z Interdyscyplinarnym Instytutem Badawczym w Grenoble (IRIG), wykorzystując technikę DNP-NMR (spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego z dynamiczną polaryzacją jądrową) dokładnie przebadali stabilność i charakter powierzchni ZnO QDs wytworzonych oryginalną metodą metaloorganiczną oraz porównali je z kropkami wytwarzanymi tradycyjną metodą zol-żel. Równolegle prowadzono badania nad projektowaniem i wytwarzaniem kwantowych kropek ZnO QDs stabilnych w środowisku biologicznym oraz nad określeniem parametrów fizykochemicznych wpływających na ich aktywność biologiczną. Wspomniane badania zostały opublikowane w renomowanych czasopismach „Angewandte Chemie” i „Scientific Reports”.

„Chcieliśmy jednoznacznie potwierdzić, że ZnO QDs wytwarzane w naszym laboratorium, z zastosowaniem metaloorganicznej metody OSSOM charakteryzują się wyjątkowymi własnościami” opowiada współautorka obu prac, dr Małgorzata Wolska-Pietkiewicz. „Dotychczas powszechnie wytwarza się je w procesie zol-żel. Ogromną wadą tej metody jest przede wszystkim niska powtarzalność syntezy, co wpływa na niejednorodność otrzymywanych nanostruktur. Różnią się one zarówno rozmiarem (w zakresie od 1 do 10 nm) jak i pokryciem powierzchni, a w efekcie mają umiarkowaną stabilność. Moim zdaniem w znaczący sposób ograniczyło to ostatnimi laty rozwój potencjalnych zastosowań nanokryształicznego ZnO”, dodaje dr Wolska-Pietkiewicz.

„Alternatywą dla klasycznej syntezy nieorganicznej zol-żel okazała się ścieżka metaloorganiczna. Głównym założeniem opracowanej przez nas procedury OSSOM jest wykorzystanie dobrze zdefiniowanych kompleksów cynkoorganicznych jako prekursorów QDs. Proces tworzenia się ZnO QDs zachodzi w temperaturze pokojowej, w wyniku kontrolowanej ekspozycji roztworu prekursora na powietrze” dodaje prof. Janusz Lewiński. Przekonani o wyższości nowej metody naukowcy postanowili porównać charakter i właściwości powierzchni ZnO QDs wytworzonych metodą OSSOM z otrzymywanymi w klasycznym procesie zol-żel. Wykorzystali w tym celu systematycznie rozwijaną w grupie prof. Gaëla De Paëpe’a (IRIG) metodę spektroskopii DNP NMR. „Zastosowana technika NMR pozwala na badanie powierzchni nanostruktur z niemal atomową precyzją. Dzięki niej udało nam się wyraźnie wykazać różnicę między badanymi materiałami” – dopowiada z dumą dr Daniel Lee i dodaje, że możliwość dokładnego określania charakteru i struktury powierzchni pozwala projektować nowe, stabilne nanomateriały funkcjonalne. Do tego sam pomiar jest bardzo szybki, trwa tylko kilka godzin. To naprawdę niewiele, zwłaszcza w porównaniu z konwencjonalnym NMR, który (w przypadku pomiarów z porównywalną rozdzielczością) trwałby... około roku.

„Okazuje się, że w przypadku metody OSSOM nanocząstki mają bardzo regularnie upakowaną powierzchnię, a znajdujące się na niej molekuly są ułożone wręcz periodycznie. W przeciwieństwie do tego, na powierzchni nanokryształów ZnO otrzymanych metodą zol-żel ligandy są rozmieszczone dość chaotycznie” wskazuje dr Wolska-Pietkiewicz. W metodzie zol-żel cząsteczki ligandu można łatwo wypchnąć z powierzchni, co zmienia właściwości nanomateriału. „W naszej metodzie powierzchnia jest super-zabezpieczona, a nanocząstki - dzięki swej regularnej powierzchni - stabilne. W efekcie otrzymujemy wysokiej jakości ZnO QDs o unikalnych i niezmiennych w czasie właściwościach fizykochemicznych, bezpieczne i odpowiednie do zastosowań biologicznych” dodaje dr Wolska-Pietkiewicz.

„Dzięki metodzie OSSOM można projektować nanomateriały *de novo*, w zasadzie na etapie kartki (albo tabletu); poprzez wybór odpowiedniego ligandu – molekuly stabilizującej - jesteśmy w stanie zmieniać właściwości nanocząstki, bo owszem, zależą one od materiału, ale w dużym stopniu definiuje je też powierzchnia” wyjaśnia dr Wolska-Pietkiewicz. „Potrafimy określić, co chcemy mieć na powierzchni, a teraz dodatkowo udowodniliśmy, że jest ona stabilna i regularna, więc nie ma np. możliwości, że nanocząstki będą ze sobą agregować” dodaje.

Do czego może się przydać odkrycie badaczy z Warszawy?

„Nasze wstępne badania to tylko początek tego, co możemy osiągnąć” – mówi dr Lee. „Wykazaliśmy, że możliwość badania warstwy organicznej stabilizującej powierzchnię nanomateriałów w skali atomowej pozwala zrozumieć, w jaki sposób zapewnić im trwałość, a to niezwykle istotne dla ewentualnych późniejszych zastosowań: od czujników i urządzeń optycznych po systemy celowanego dostarczania leków. „W przyszłości moglibyśmy projektować np. bezpieczne i efektywne nanonośniki leków do terapii przeciwnowotworowych, w których na naszej uporządkowanej powierzchni będziemy osadzać odpowiednio dobrane, aktywne molekuly. Ułożenie jest istotne zwłaszcza w przypadku terapii celowanych, np. w terapii fotodynamicznej, bo pozwala na równomierne uwolnienie leku w określonym środowisku i z odpowiednią prędkością. Ponadto dzięki osiągniętemu uporządkowaniu potrafimy upakować takich aktywnych cząstek leku bardzo dużo na małym nośniku”- dodaje prof. Lewiński.

Granty:

- H2020 European Research Council. Grant Number: 682895
- Foundation for Polish Science. Grant Number: TEAM/2016-2/14
- Agence Nationale de la Recherche. Grant Number: ANR-12-BS08-0016-01, ANR-11-LABX-0003-01

Instytut 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  
tel.: +48 22 3432076  
email: jlewinski@ichf.edu.pl

## **PUBLIKACJE NAUKOWE:**

- 1) "Disclosing Interfaces of ZnO Nanocrystals Using Dynamic Nuclear Polarization: Sol-Gel versus Organometallic Approach"  
Daniel Lee, Małgorzata Wolska-Pietkiewicz, Saumya Badoni, Agnieszka Grala, Janusz Lewiński, Gaël De Paëpe,  
Angewandte Chemie-International Edition  
<https://doi.org/10.1002/anie.201906726>
- 2) "ZnO nanocrystals derived from organometallic approach: Delineating the role of organic ligand shell on physicochemical properties and nano-specific toxicity"  
Małgorzata Wolska-Pietkiewicz, Katarzyna Tokarska, Anna Wojewódzka, Katarzyna Wójcik, Elżbieta Chwojnowska, Justyna Grzonka, Piotr J. Cywiński, Michał Chudy, Janusz Lewiński  
Scientific Reports  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-54509-z>

## **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 PAN skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

## **MATERIAŁY GRAFICZNE:**

ICHF191203b\_fot01m.jpg

HR: [http://ichf.edu.pl/press/2019/12/ICHF191203b\\_fot01.jpg](http://ichf.edu.pl/press/2019/12/ICHF191203b_fot01.jpg)

Zespół badaczy z ICH PAN, PW i IRIG porównał i opisał strukturę warstwy organicznej, która stabilizuje ZnO QDs otrzymane różnymi metodami (tj. powszechnie stosowaną metodą zol-żel i opracowaną w Warszawie metodą OSSOM). Istotę pracy badawczej spróbowaliśmy przedstawić jako a) różnokolorowe dłonie ułożone chaotycznie - charakterystyczne dla ZnO QDs otrzymanych metodą zol-żel oraz b) dłonie ułożone parami, bardzo regularnie wokół rdzenia, co jest charakterystyczne dla ZnO QDs otrzymanych metodą metaloorganiczną. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)

ICHF191203b\_fot02m.jpg

HR: [http://ichf.edu.pl/press/2019/12/ICHF191203b\\_fot02.jpg](http://ichf.edu.pl/press/2019/12/ICHF191203b_fot02.jpg)

Badania prowadzone w IChF PAN pozwoliły na rozszyfrowanie struktury warstwy organicznej obecnej na powierzchni nanokrystalicznego tlenku cynku oraz określenie jej związku z zastosowaną metodą syntezy. Na zdjęciu dr Małgorzata Wolska-Pietkiewicz prezentująca „idealną” nanocząstkę ZnO wyłaniającą się z symbolicznej mieszaniny reakcyjnej (balony). (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)