

TECHNOLOGIA CHEMICZNA

LABORATORIUM

KATALIZA ZWIĄZKAMI METALI

Semestr letni 2018/2019

Prowadzący:

DR INŻ. KAROLINA ZELGA

Opracowanie:

mgr inż. Maria Jędrzejewska

mgr inż. Vadzim Sheiko

Zakład Katalizy i Chemii Metaloorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Synteza i charakteryzacja kropek kwantowych ZnO sfunkcjonalizowanych monoanionowymi ligandami organicznymi

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie studentów w podstawy technik pracy z użyciem gazu obojętnego – tzw. technik Schlenka. Dzięki zaprojektowanym ćwiczeniom pogłębiona zostanie wiedza z zakresu chemii metaloorganicznej metali grup głównych (w szczególności związków alkilocynkowych), a także reaktywności ww. związków względem powietrza atmosferycznego.

W ostatnich dwóch dekadach kompleksy cynkoorganiczne są intensywnie badane ze względu na ich nowe aplikacje oraz praktyczne zastosowania w różnorodnych reakcjach stechiometrycznych i katalitycznych, jako reagenty w asymetrycznej syntezie organicznej, katalizatory polimeryzacji olefin i monomerów heterocyklicznych, prekursorzy materiałów funkcjonalnych typu MOF czy prekursorzy nanocząstek w chemii materiałowej.

Przedmiotem ćwiczenia będzie synteza i charakteryzacja alkilocynkowych kompleksów monoanionowych ligandów organicznych (m.in. karboksylanowych, fosforanowych) typu $[XZnR]$, jak również ich wykorzystanie jako zdefiniowanych prekursorów nanostrukturalnych form ZnO. W kolejnym etapie badań, scharakteryzowane kompleksy zostaną wykorzystane jako dobrze zdefiniowane prekursorzy metaloorganiczne nanometrycznych form ZnO. W tym celu zastosowana zostanie jednoetapowa metoda transformacji do nano-ZnO - ekspozycja kompleksu metaloorganicznego na kontrolowane działanie wody i tlenu z powietrza atmosferycznego. Integralną częścią prowadzonych badań będzie charakteryzacja właściwości fizykochemicznych otrzymanych nanoukładów technikami: spektrofotometrii UV/Vis, spektrofluorymetrii, wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), analizy termogravimetrycznej (TGA), spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD).

Uczestnicy zajęć będą mieli szansę zapoznania z aktualnie prowadzonymi badaniami w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej, w grupie Profesora Lewińskiego (Lewingroup – www.lewin.ch.pw.edu.pl).

Forma zaliczenia ćwiczeń:

- praca na zajęciach (dodatkowe punkty za aktywność);
- sprawozdanie pisemne;
- wejściówka.

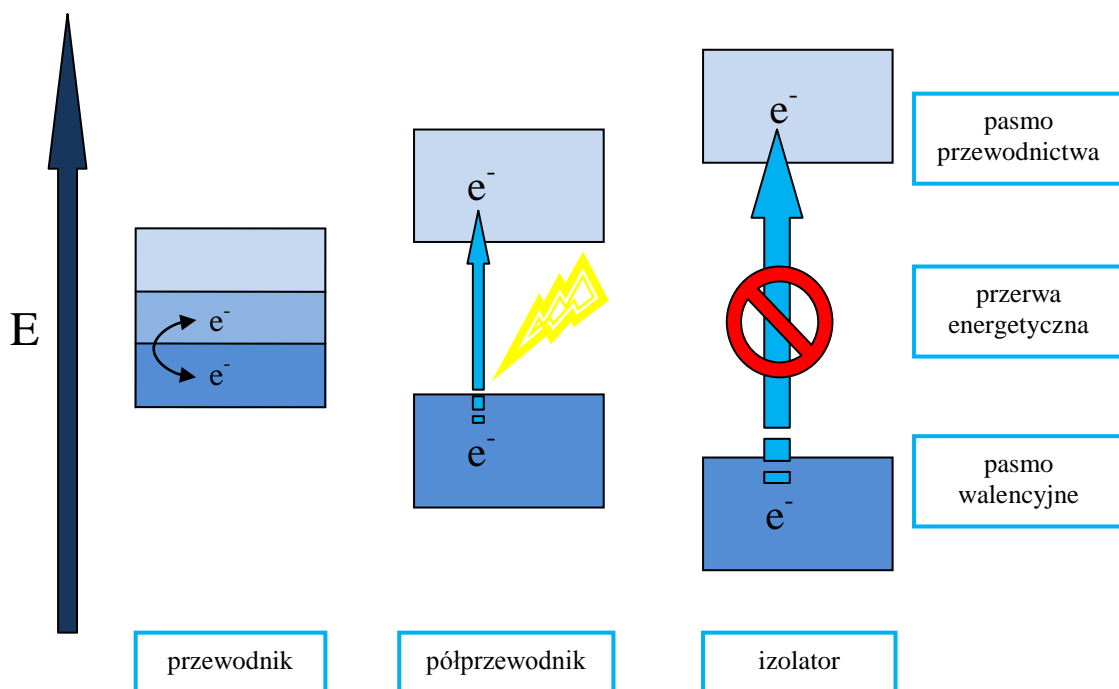
OBIEKTY NANOWYMIAROWE

Intensywny rozwój nanotechnologii nastąpił w przeciągu ostatnich dwóch dekad za sprawą wielu pionierskich prac w obszarze badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Nanomateriały, czyli obiekty, których wymiary są w skali 10^{-9} , znajdują coraz więcej aplikacji w dziedzinach takich jak elektronika czy medycyna. Nanostrukturalne materiały znajdują coraz szersze zastosowanie w szerokiej gamie produktów codziennego użytku począwszy od dezodorantów, a skończywszy na odzieży. W ostatnich latach prowadzone są też liczne badania nad zastosowaniem nanocząsteczkowych form w kontekście celowanych nośników leków np. przeciwnowotworowych oraz jako bardzo czułych narzędzi bioanalitycznych. Praktyki te mają na celu zrewolucjonizowanie dotychczas istniejących metod badań biomedycznych oraz szeroko pojętej praktyki klinicznej.

Dużym zainteresowaniem wśród nanomateriałów cieszą się obecnie kropki kwantowe, które dzięki swym potencjalnym zastosowaniom mogą być wykorzystane w wielu obszarach nauki. Kropki kwantowe (QDs) charakteryzują się unikalnymi właściwościami fotofizycznymi (stabilność luminescencji, powiązanie właściwości spektroskopowych z wielkością nanocząstki, stosunkowo szerokie pasmo absorpcji oraz wąskie pasmo emisji) oraz możliwością modyfikacji powierzchni, co dało podstawę do rozszerzenia różnorodnych badań prowadzonych *in vitro*, a także *in vivo*. Dodatkowym walorem tych nanoukładów jest fakt, iż posiadają stosunkowo niewielki rozmiar w porównaniu do typowych biomolekuł (np. białek).

KROPKI KWANTOWE

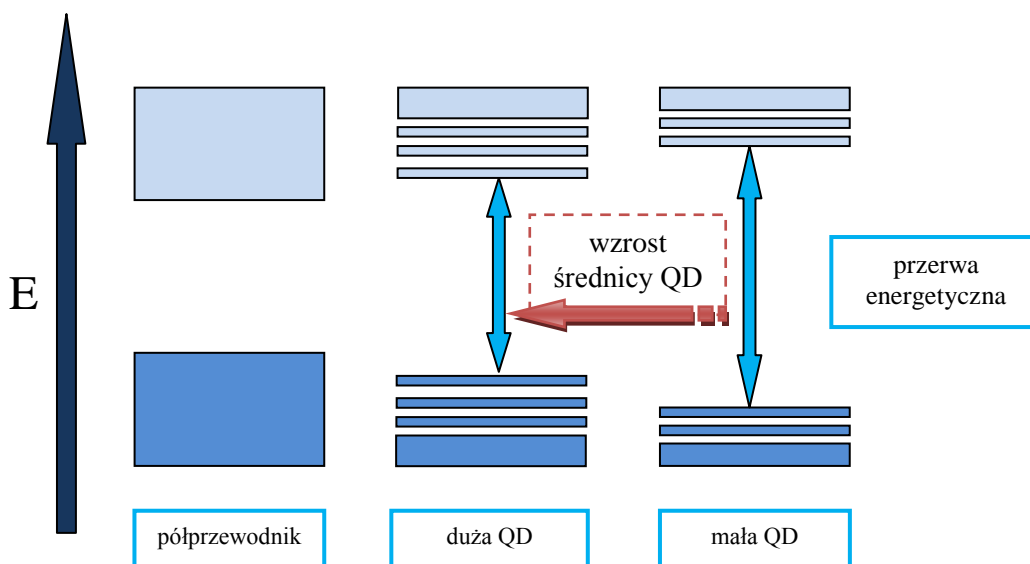
Kropki kwantowe (ang. *Quantum Dots*, QDs) są krystalicznymi półprzewodnikami, o geometrii sferycznej oraz rozmiarach od 2 do 10 nanometrów, które wyróżniają się unikalnymi własnościami optycznymi. W skład rdzenia QD wchodzi od kilkuset do kilku tysięcy atomów pierwiastków zaliczanych do grup II-IV (np. CdTe, CdS, CdSe) lub III-V (np. InAs, InP). Istotnym parametrem, charakteryzującym każdy materiał półprzewodzący, jest tzw. przerwa energetyczna. Półprzewodniki w skali makroskopowej posiadają charakterystyczną, mniejszą niż 6 eV, przerwę energetyczną oddzielającą pasmo walencyjne od pasma przewodnictwa. W metalach pasmo wzbronione nie występuje, co warunkuje ich właściwości przewodnikowe. Natomiast w izolatorach przerwa energetyczna jest na tyle duża, że elektrony nie mogą poruszać się pomiędzy pasmem przewodnictwa, a pasmem walencyjnym (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat przedstawiający porównanie właściwości kolejno: przewodnika, półprzewodnika oraz izolatora.

Jednocześnie wraz z miniaturyzacją układów półprzewodników obserwowane są znaczne zmiany właściwości materiału. Tzw. „zerowymiarowy” rozmiar nanocząstki sprawia, że energia w niej zamknięta ulega kwantyzacji. Analogiczne zjawisko obserwowane jest w atomach, dzięki czemu kropki kwantowe zyskały miano „sztucznych atomów”. Przekształcenie energii wynika z zamknięcia w nanometrycznej przestrzeni przekaźników ładunku, przez co mogą one zapełniać tylko kilka konkretnych, charakterystycznych poziomów energetycznych (tzw. poziomów dyskretnych).

Kropki kwantowe dzięki swoim właściwościom półprzewodnikowym wykazują bardzo interesujące cechy fotofizyczne. Długość fali promieniowania emitowanego jest uzależniona od szerokości przerwy energetycznej, a ta z kolei zależy od średnicy rdzenia QD. Wraz ze wzrostem rozmiaru kropki kwantowej, przerwa energetyczna maleje (Rys. 2). Sterując rozmiarem nanocząstki możliwe jest uzyskanie pełniej palety barw emitowanego światła. Związek pomiędzy kolorem emitowanego promieniowania, a średnicą QD został nazwany Kwantowym Efektem Rozmiaru.



Rys. 2. Schemat przedstawiający Kwantowy Efekt Rozmiaru (ang. *Quantum Size Effect*).

NANOCZĄSTKI TLENKU CYNKU

Ciekawym materiałem, na który w ostatnich latach zwrócili uwagę naukowcy, jest nanometryczny tlenek cynku. Jest to układ dobrze poznany, posiada liczne zastosowania w przemyśle oraz kolejne, potencjalne w biologii molekularnej oraz w aplikacjach biomedycznych. Tlenek cynku (ZnO) to krystaliczny półprzewodnik z grupy II-VI. Materiał ten charakteryzuje się unikalnymi właściwościami fotofizycznymi oraz antybakteryjnymi, względnie niską ceną produkcji oraz nieznaczną toksycznością. W temperaturze pokojowej przerwa energetyczna pomiędzy pasmem przewodnictwa, a pasmem walencyjnym wynosi w przybliżeniu 3,4 eV, zaś energia wiązania ekscytonowego sięga około 60 meV.

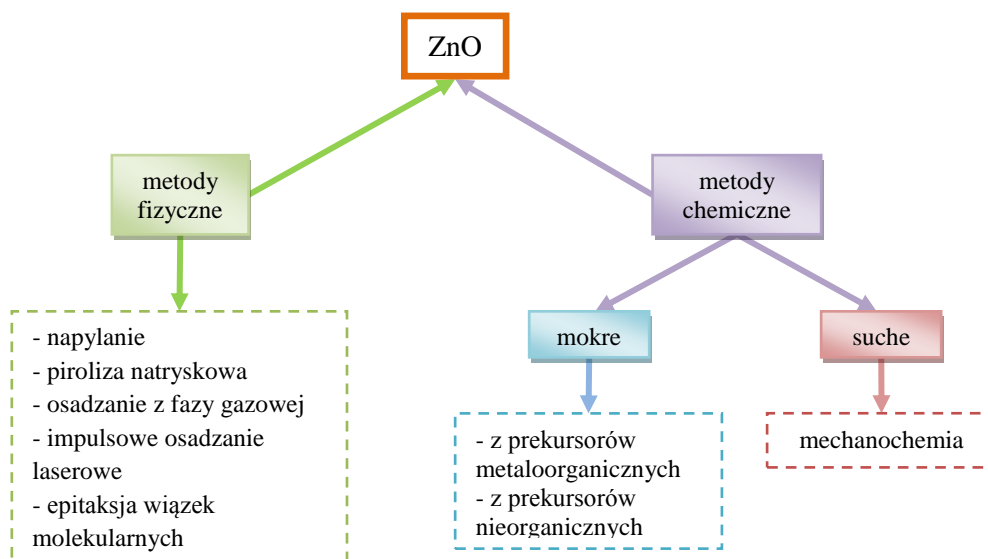
Interesujące właściwości optyczne tlenku cynku uwidaczniają się dopiero w chwili uzyskania układów nano-ZnO (ang. *zinc oxide nanoparticles*, ZnO NPs). Na widmie fotoluminescencji wyróżnić można dwa pasma emisji. Pierwsze pasmo występuje w zakresie ultrafioletu (ok. 360 nm), natomiast drugie, znacznie szersze znajduje się w zakresie światła widzialnego (ok. 500- 550 nm).

Układy ZnO NPs są zdecydowaną konkurencją dla kropek kwantowych CdX, które w swojej budowie zawierają metale ciężkie. ZnO QDs mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w biologii molekularnej oraz w medycynie ponieważ odznaczają się dużo wyższą stabilnością na powietrzu, znacznie mniejszą cytotoxycnością i większą biokompatybilnością niż NPs zawierające metale ciężkie.

METODY OTRZYMYWANIA KROPEK KWANTOWYCH ZnO

Ze względu na unikalne właściwości tlenku cynku, zaproponowano wiele metod syntezy ZnO NPs, które z czasem zoptymalizowano. Istotnym parametrem każdej techniki jest to, aby na każdym etapie syntezy dobrze kontrolować proces wzrostu nanocząstek oraz ich morfologię. Wszystkie metody wytwarzania ZnO można podzielić na dwie główne kategorie: metody fizyczne oraz chemiczne (Rys. 3).

Do metod fizycznych zalicza się napylenie oraz pirolizę natryskową, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD), impulsowe osadzania laserowe (ang. Pulsed Laser Deposition, PLD) oraz epitaksję wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy, MBE). Nanostruktury otrzymywane tymi technikami charakteryzują się dużą czystością, a ich głównym odbiorcą jest przemysł elektroniczny.



Rys. 3. Schemat przedstawiający różne metody wytwarzania QDs.

Metody chemiczne natomiast można podzielić dodatkowo na mokre i suche. Mechanochemia jest techniką suchą, która kryje jeszcze wiele tajemnic przed naukowcami, lecz jej intensywny rozwój sprawia, iż cieszy się coraz większym zainteresowaniem. W przypadku metod mokrych uzyskiwane są roztwory koloidalne QDs, które następnie można zastosować w aplikacjach biomedycznych. Nanostruktury otrzymane technikami chemicznymi charakteryzują się sferycznym kształtem, dużym stosunkiem powierzchni do objętości oraz niezwykle małym rozmiarem zawierającym się w przedziale od 2 do 10 nm. Dodatkowo kształt i rozmiar ZnO NPs może być monitorowany dzięki specyficznym

parametrom prowadzonej reakcji takich jak temperatura, pH, zastosowane ligandy stabilizujące czy też czas syntezy. Kolejnym atutem metod chemicznych jest to, że są one tańsze i znacznie mniej problematyczne.

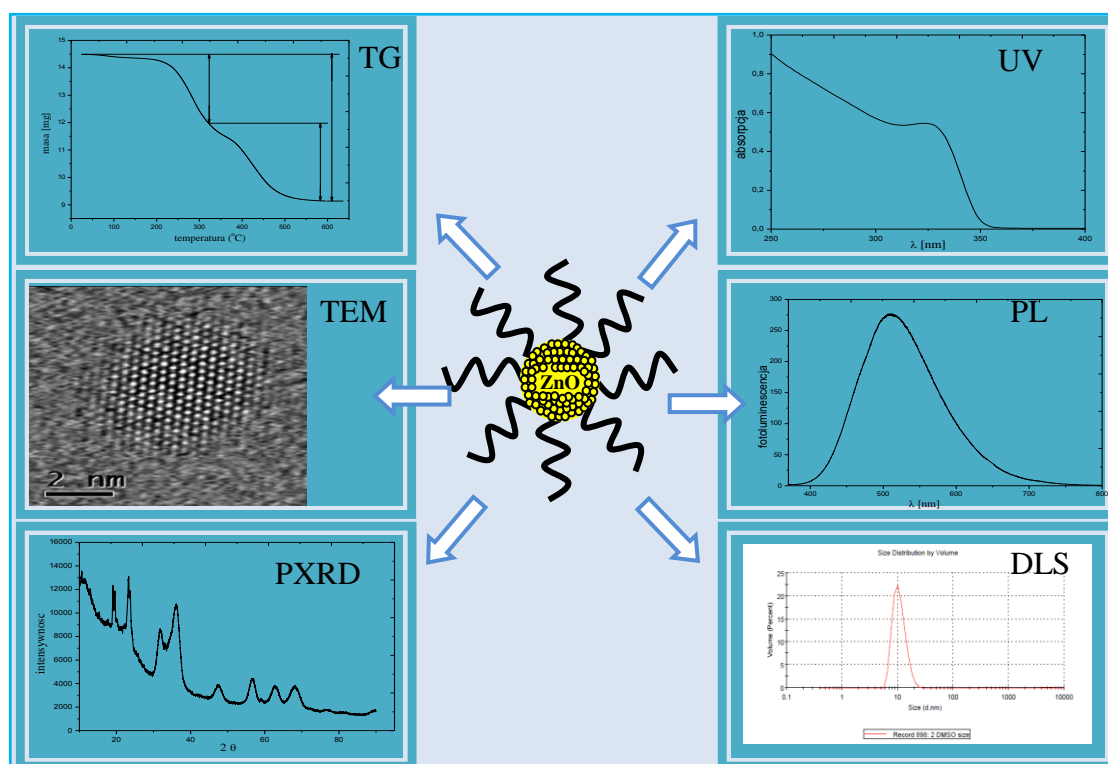
Metody chemiczne można również podzielić ze względu na charakter prekursora stosowanego do syntezy QDs. Są to techniki wykorzystujące prekursory metaloorganiczne lub nieorganiczne. Bardzo popularną chemiczną metodą syntezy QDs jest technika zol-żel. Została ona stworzona w latach osiemdziesiątych, natomiast dopracowano ją w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Technika ta opiera się na hydrolizie octanu cynku w środowisku zasadowym LiOH. Reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym, najczęściej etanolowym. W wyniku tej syntezy otrzymywane są nanoukłady o wielkości od 2 do 7 nm. Jednak metoda ta posiada wady, których do tej pory nie dało się wyeliminować. Jest to między innymi niekontrolowany wzrost i agregacja ZnO NPs oraz wprowadzanie do układu reakcyjnego zanieczyszczeń związanych z kolejnymi etapami obróbki kropek kwantowych. Meulenkamp opisał w swojej pracy jaki wpływ na przebieg procesu wzrostu nanocząstek ma temperatura oraz obecność wody w układzie reakcyjnym. Zaproponował również rozwiązanie, dzięki któremu możliwa będzie kontrola charakterystycznych właściwości ZnO QDs.

Wśród chemicznych metod syntezy wysoce fluorescencyjnych QDs coraz powszechniejsze stają się metaloorganiczne metody w rozpuszczalnikach organicznych. Warto podkreślić, że metody te są łatwe i powtarzalne, co zwiększyło produkcję kropek kwantowych na dużą skalę.

METODY CHARAKTERYZACJI NANOCZĄSTEK ZnO

W celu scharakteryzowania kropek kwantowych stosuje się wiele technik analitycznych, które pozwalają poznać zarówno właściwości fizykochemiczne jak i optyczne tych układów (Rys. 4). Pierwszym i najbardziej podstawowym badaniem jest pomiar absorpcji oraz emisji promieniowania, na podstawie których można określić właściwości fotofizyczne QDs. W ten sposób można również prześledzić zmiany jakie zachodzą w układzie, aż do momentu uformowania stabilnego produktu końcowego. Ważnym parametrem jest również wyznaczenie absolutnej wydajności kwantowej ZnO QDs, co warunkuje późniejsze zastosowania. Następnie przechodzi się przez wiele technik takich jak metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS), analiza termogravimetryczna (TGA),

wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM) oraz proszkowa dyfrakcja rentgenowska (PXRD), dzięki którym uzyskuje się informacje na temat składu i rozmiaru nieorganicznego rdzenia, wielkości promienia hydrodynamicznego nanocząstki wraz z warstwą ligandów organicznych oraz potwierdzenie obecności na powierzchni nanocząstki określonych grup funkcyjnych oraz ich rozmieszczenia. Eksperymenty te mają na celu jak najdokładniejszą charakteryzację wszystkich etapów przygotowania biokompatybilnych kropek kwantowych ZnO; od syntezy odpowiedniego prekursora metaloorganicznego, etap transformacji do nanometrycznych form ZnO do określenia stabilności otrzymanego układu i jego potencjalnych aplikacji. W przypadku aplikacji biomedycznych takich jak obrazowanie komórek i tkanek bada się również etap solubilizacji, stabilność oraz właściwości fotofizyczne w środowisku wodnym oraz ich toksyczność względem materiału biologicznego.

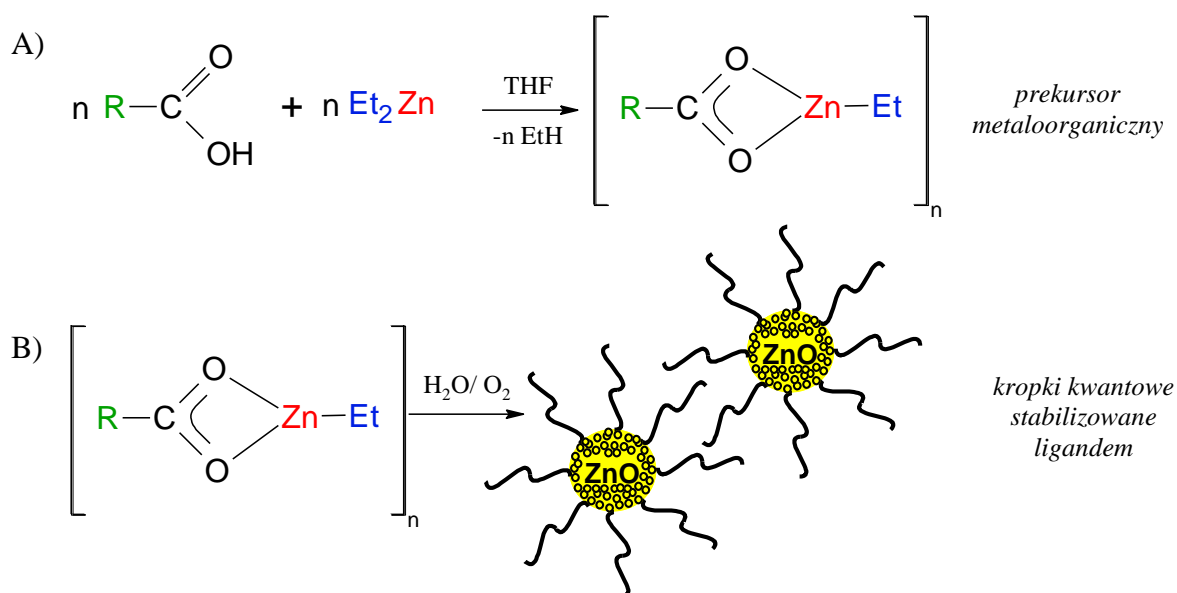


Rys. 4. Schemat przedstawiający wybrane metody analityczne zastosowane do charakteryzacji ZnO NPs.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Celem ćwiczenia jest synteza alkilocynkowego kompleksu stabilizowanego monoanionowym ligandem organicznym, a następnie zastosowanie jako prekursora w syntezie nanocząstek tlenku cynku (ZnO NPs).

Badany proces będzie składał się z dwóch głównych etapów. Pierwszy z nich polega na syntezie alkilocynkowego kompleksu stabilizowanego monoanionowym ligandem organicznym w bezpośredniej reakcji pomiędzy dialkilocynkiem i wybranym proligandem (Rys. 5A). Następnie w optymalnych warunkach, przy udziale wody i tlenu z powietrza atmosferycznego prekursor ulega transformacji do form w nano-ZnO. Proces ten następuje w wyniku kontrolowanego utlenienia, hydrolizy centrów katalitycznych oraz samoorganizacji (Rys. 5B).



Rys. 5. Schemat przedstawiający A) syntezę prekursora metaloorganicznego oraz B) syntezę ZnO NPs poprzez utlenianie i hydrolizę prekursora metaloorganicznego na przykładzie liganda karboksylanowego.

Otrzymane nanocząstki zostaną scharakteryzowane wybranymi metodami spektroskopowymi (UV-Vis, PL, DLS, TGA, TEM, PXRD).

Zagadnienia na wejściówkę:

- znajomość technik pracy w środowisku gazu obojętnego
- metody otrzymywania nanocząstek ZnO
- metody charakteryzacji nanocząstek
- metody solubilizacji nanocząstek
- przedziały długości fali emisji generowane przez różne kropki kwantowe (dodatkowo znajomość pojęć: przesunięcie batochromowe i hipsochromowe, solwatochromizm)
- metody charakteryzacji prekursora metaloorganicznego
- strategia *top-down* oraz *bottom-up* w kontekście nanotechnologii
- morfologia nanostruktur