РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



<u>路路路路路路</u>路

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

斑

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

路路

路路

密

密

密

密

密

密

密

密

密

斑

斑

路

密



на изобретение № **2583097**

СПОСОБ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Патентообладатель(ли): федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (Университет ИТМО) (RU)

Автор(ы): см. на обороте

路路路路路

掇

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

斑

密

密

密

斑

密

斑

密

密

密

密

密

斑

段

密

密

密

B

密

密

密

密

密

密

路

密

密

密

密

密

Заявка № 2014137082

Приоритет изобретения **12 сентября 2014 г.** Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации *08 апреля 2016 г.* Срок действия патента истекает **12 сентября 2034 г.**

> Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев lleee

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



⁹⁾ RU⁽¹¹⁾ 2 583 097⁽¹³⁾ C2

 (51) ΜΠΚ

 B01J
 13/00
 (2006.01)

 B82B
 3/00
 (2006.01)

 B82Y
 40/00
 (2011.01)

 C07B
 57/00
 (2006.01)

 B22F
 1/00
 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

C09K 11/54 (2006.01) *C09K 11/56* (2006.01) *C09K 11/88* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014137082/05, 12.09.2014 (72) Автор(ы): Баранов Александр Васильевич (RU), (24) Дата начала отсчета срока действия патента: Гунько Юрий Кузьмич (IE), 12.09.2014 Маслов Владимир Григорьевич (RU), Мухина Мария Викторовна (RU), Приоритет(ы): Орлова Анна Олеговна (RU), (22) Дата подачи заявки: 12.09.2014 Федоров Анатолий Валентинович (RU) (43) Дата публикации заявки: 10.04.2016 Бюл. № 10 (73) Патентообладатель(и): (45) Опубликовано: 10.05.2016 Бюл. № 13 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего (56) Список документов, цитированных в отчете о образования "Санкт-Петербургский поиске: TOHGHA U. et al., Ligand Induced национальный исследовательский Circular Dichroism and Circularly Polarized университет информационных технологий, Luminescence in CdSe Quantum Dots, ACS nano, механики и оптики"(Университет ИТМО) 2013, 7(12), pp. 11094-11102;RU 2381304 C1, (RU) 10.02.2010. US 8071181 B2, 06.12.2011. US 20060084705 A1, 20.04.2006. WO 9724224 A1, 10.07.1997. Адрес для переписки: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

о С

(54) СПОСОБ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химии, биологии и медицине в целях визуализации и диагностики. Неорганические коллоидные полупроводниковые нанокристаллы переносят из органической в водную фазу, не смешивающуюся с органической фазой, с помощью катализатора межфазного переноса. В качестве катализатора межфазного переноса используют энантиомеры хиральных молекул. Процесс межфазного переноса осуществляют при

0-4°C. Из температуре в промежутке органической в водную фазу переносят полупроводниковые нанокристаллы, которые имеют тот же тип хиральности, что и используемый энантиомер катализатора межфазного переноса. Изобретение позволяет энантиомеры разделять неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов путем энантиоселективного межфазного переноса. 14 ил., 6 пр.

λ

N

СЛ

ω

ω

0

ശ

റ

N1

RUSSIAN FEDERATION	⁽¹⁹⁾ $\mathbf{RU}^{(11)}$ 2 583 097 ⁽¹³⁾ C2
FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY (12) ABSTRACT OF INVENTION	(51) Int. Cl. B01J 13/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01) C07B 57/00 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01) C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01) C09K 11/88 (2006.01)
(21)(22) Application: 2014137082/05, 12	2.09.2014 (72) Inventor(s):
(24) Effective date for property rights: 12.09.2014	Baranov Aleksandr Vasilevich (RU), Gunko JUrij Kuzmich (IE), Maslov Vladimir Grigorevich (RU),
Priority:	Mukhina Marija Viktorovna (RU),
(22) Date of filing: 12.09.2014	Orlova Anna Olegovna (RU), Fedorov Anatolii Valentinovich (RU)
(43) Application published: 10.04.2016 Bu	ıll. № 10
 (45) Date of publication: 10.05.2016 Bull. Mail address: 197101, Sankt-Peterburg, Kronverkski Universitet ITMO, OIS i NTI 	 Nº 13 ij pr., 49, (73) Proprietor(s): federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovanija "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj issledovatelskij universitet informatsionnykh tekhnologij, mekhaniki i optiki"(Universitet
	ITMO) (RU)

(54) METHOD FOR PHASE-TRANSFER OF INORGANIC COLLOIDAL SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS

- (57) Abstract:
 - FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemistry, biology and medicine for imaging and diagnosis. Colloidal inorganic semiconductor nanocrystals are transferred from organic to aqueous phase, not miscible with organic phase, using a phase transfer catalyst. Phase-transfer catalyst used is enantiomers chiral molecules. Phase-transfer process is carried out at temperature in range of 0-4 °C. Semiconductor nanocrystals are transferred from organic phase into aqueous phase, which have same type of chiral property as used enantiomer of phase-transfer catalyst.

ת ⊂

N

58309

1

0

N

EFFECT: invention allows separation of enantiomers of inorganic colloidal semiconductor nanocrystals by enantioselective phase transfer. 1 cl, 14 dwg, 6 ex

RU 2583097 C

2

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к энантиоселективному межфазному переносу гидрофобных неорганических нанокристаллов из органического растворителя в водную фазу. Изобретение может быть использовано в области нанотехнологий, химии, биологии и медицине, например,

5 для визуализации и диагностики.

Известен обширный класс органических хиральных молекул, которые могут существовать в двух энантиомерных формах, полностью идентичных по химическому составу, но имеющих зеркально-симметричную пространственную конфигурацию, что делает невозможным их пространственное совмещение друг с другом. Энантиомеры

- обладают оптической активностью, т.е. способны вращать плоскость поляризации линейно поляризованного света в противоположных направлениях (лево- и правовращающие энантиомеры, L- и D- соответственно). О наличии оптической активности молекул свидетельствует появление в спектре кругового дихроизма (КД) ненулевого сигнала.
- В области наноматериалов собственной хиральностью обладают углеродные нанотрубки, фотоэлектрические свойства которых напрямую зависят от их оптической активности (Stephanie Reich, Lan Li, and John Robertson. Control the chirality of carbon nanotubes by epitaxial growth. Chem. Phys. Lett., 421(4):469-472, 2006). Недавно также были получены сведения о наличии собственной хиральности металлических наночастиц
- 20 (Igor Dolamic, Stefan Knoppe, Amala Dass, and Thomas Bürgi. First enantioseparation and circular dichroism spectra of au38 clusters protected by achiral ligands. Nat. Commun., 3:798, 2012).

В случае полупроводниковых нанокристаллов, в частности квантовых точек (КТ), в литературе есть сведения о наличии индуцированной хиральности КТ, которая

- 25 возникает в процессе их коллоидного синтеза при условии использования хиральных молекул в качестве солюбилизатора КТ. Известен «Способ синтеза хиральных СdTe квантовых точек» (патент КНР №СN102911669 А, МПК С09К 11/88, заявка CN 201110217909, дата приоритета 01.08.2011, дата публикации 06.02.2013), в котором в процессе водного коллоидного синтеза в качестве солюбилизатора поверхности
- 30 использовался энантиомер цистеина. Авторами патента продемонстрировано, что синтезированные согласно данному способу CdTe KT, обладают оптической активностью в области поглощения цистеина (200-300 нм), при этом отсутствуют какиелибо данные, подтверждающие наличие оптической активности в области фундаментального поглощения КТ (300-550 нм). В связи с этим этот способ не может
- 35 рассматриваться как способ получения коллоидных КТ с индуцированной хиральностью. Известна работа (S.D. Elliott, M.P. Moloney, Y.K. Gunko: Chiral Shells and Achiral Cores in CdS Quantum Dots // Nano Lett., 2008, 8(8), pp. 2452-2457), в которой авторами продемонстрировано, что водный синтез CdTe КT с участием энантиомеров пеницилламина позволяет получить водорастворимые КТ с индуцированной
- 40 хиральностью, которые демонстрируют оптическую активность в области их собственного поглощения. Существенным недостатком данного подхода является полная потеря КТ экситонной люминесценции, что служит серьезным препятствием для применения данных хиральных квантовых точек в качестве стереоселективных люминесцентных наночастиц. Другой способ получения коллоидных КТ, обладающих
- ⁴⁵ индуцированной хиральностью, описан в работе (U. Tohgha, K.K. Deol, A.G. Porter, S.G. Bartko, J.K. Choi, B.M. Leonard, K. Varga, J. Kubelka, G. Muller, M. Balaz: Ligand Induced Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence in CdSe Quantum Dots//ACS nano, 2013, 7(12), pp. 11094-11102). В данной работе используется межфазовый перенос

гидрофобных CdSe/ZnS из органического растворителя в водную фазу за счет замещения молекул солюбилизатора на поверхности КТ хиральными молекулами цистеина. В результате такого межфазового переноса у КТ появляется индуцированная цистеином оптическая активность в области их собственного поглощения, при этом сохраняется

экситонная люминесценция КТ. Применение данного способа также позволяет получить 5 КТ с индуцированной хиральностью, однако, как и в предыдущем случае, используемый авторами способ межфазового переноса КТ не предусматривает стереоспецифического взаимодействия КТ и хиральных молекул солюбилизатора.

Проблема выделения одной из энантиомерных форм частиц, обладающих собственно хиральностью, актуальна как в случае органических молекул, так и в случае 10 наноструктурированных материалов.

В случае синтеза хиральных молекул и, особенно, молекул, использующихся в фармацевтических целях, остро стоит проблема разделения исходной смеси энантиомеров (рацемической смеси) на фракции, содержащие одну из энантиомерных форм. Известен

- «Метод хирального межфазового переноса», основанный на стереоспецифической 15 химической реакции между одним из энантиомеров рацемической смеси и хиральной молекулой селектора, при этом фазовый перенос осуществляет в присутствии катализатора межфазового переноса (патент США №US 20030097002 А1, МПК С07В 53/00, заявка US 10/144, 274, дата приоритета 11.05.2001, дата публикации 22.05.2003).
- Существенным недостатком данного способа является то, что данный способ для 20 выделения одной из энантиомерных форм молекулы предусматривает ассиметричную химическую реакцию, в результате которой в водную фазу переходит не исходный энантиомер молекулы, а химическое соединение, полученное в результате стереоспецифической химической реакции с ним. Также следует отметить, что описанный
- способ не применим к гидрофобным полупроводниковым квантовым точкам или 25 квантовым стержням, поскольку для осуществления фазового переноса необходимо образование ионной пары энантиомер хиральной молекулы - селектор.

В случае синтеза углеродных нанотрубок, как правило, также получается смесь из нанотрубок, которые обладают принципиально разной оптической активностью.

- Поскольку степень оптической активности напрямую определяет электрофизические 30 свойства углеродных нанотрубок, то требуется разделение нанотрубок по степени оптической активности. Известен "Способ разделения нанотрубок на хирально обогащенные фракции" (патент США №2012/0160366 А1, МПК В01D 21/26, D01F 9/12, заявка US 12/150,813, дата приоритета 30.04.2008, дата публикации 10.04.2012), в котором
- используется один из методов колоночной хроматографии. Следует отметить, что в 35 случае углеродных нанотрубок на их электрофизические свойства влияет величина оптической активности, а не ее знак. Поэтому все используемые для разделения углеродных нанотрубок способы не позволяют провести их разделение по знаку оптической активности, т.е. не подходят для разделения смеси полупроводниковых
- нанокристаллов. 40

Наиболее близок к заявляемому изобретению и принят в качестве прототипа метод межфазового переноса неорганических наночастиц из органической фазы в водную с использованием амфифильных молекул солюбилизатора наночастиц, которые одновременно выступают в качестве катализатора межфазного переноса «Межфазовый

перенос наночастиц» (патент США №US 2006/0084705 А1, МПК В01Ј 35/02, заявка 10/ 45 432,942, дата приоритета 24.11.2000, дата публикации 20.04.2006). В данном изобретении межфазный перенос наночастиц из органической фазы в водную осуществляется с помощью молекул катализатора межфазного переноса из органической в водную фазу.

Прототип имеет следующие недостатки:

1. Отсутствует стереоспецифичность взаимодействия между ахиральным катализатором межфазного переноса и энантиомерами нанокристаллов. Это делает невозможным разделение смеси нанокристаллов на фракции, обогащенные определенным типов энантиомеров.

- 2. Высокая концентрация молекул катализатора межфазного переноса, которая достигает 100 весовых %, приводит к межфазному переносу практически всех наночастиц из органической фазы в водную. Это обстоятельство также не позволяет выделить энантиомеры наночастиц из их смеси.
- 3. Низкая скорость межфазового переноса наночастиц из гидрофобной в водную фазу, в результате чего время переноса достигает 60 минут. Данное обстоятельство отрицательно сказывается на люминесцентных свойствах наночастиц, перешедших в водную фазу.

Задачей данного изобретения является обеспечение энантиоселективного межфазного 15 переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов.

Поставленная задача достигается тем, что полупроводниковые нанокристаллы переносят из органической в водную фазу, не смешивающуюся с органической фазой, с помощью энантиомеров хиральных молекул, которые использут в качестве катализатора межфазного переноса.

- 20 В ходе проводимых нами исследований по влиянию условий синтеза и межфазового переноса полупроводниковых квантовых точек на их оптическую активность было установлено, что в результате высокотемпературного металлоорганического синтеза полупроводниковых квантовых точек и квантовых стержней получается смесь нанокристаллов, которая содержит нанокристаллы, обладающие противоположной
- 25 по знаку оптической активностью. Данная смесь не проявляет признаков оптической активности, т.е. является ахиральной. При определенных условиях межфазного переноса данных нанокристаллов из органической фазы в водную, а именно в условиях пониженной температуры окружающей среды (0-4°С) и низкой концентрации хиральных молекул, в водной фазе оказывается часть нанокристаллов из исходной смеси, которые
- 30 проявляют оптическую активность. Спектр КД этих нанокристаллов по знаку совпадает со спектром КД, используемого при фазовом переносе энантиомера. У оставшейся в гидрофобной фазе части нанокристаллов, в спектре КД появляется сигнал, противоположный по знаку сигналу КД у нанокристаллов в водной фазе. Это свидетельствует о наличии у полупроводниковых нанокристаллов собственной

35 хиральности.

5

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что в качестве катализатора межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов используются энантиомеры хиральных молекул, которые при температуре окружающей среды в пределах 0-4°С преимущественно образуют комплексы с полупроводниковыми

- 40 нанокристаллами, обладающими тем же типом собственной хиральности. В результате данного стереоселективного комплексообразования из гидрофобной фазы в водную фазу переносятся полупроводниковые нанокристаллы, которые имеют тот же тип хиральности, что и используемые энантиомеры межфазного катализатора. При этом в гидрофобной фазе остаются полупроводниковые нанокристаллы с противоположным
- 45 типом хиральности.

Предлагаемый способ межфазного переноса коллоидных неорганических полупроводниковых нанокристаллов имеет следующие преимущества:

1) Получение коллоидных водорастворимых неорганических полупроводниковых

нанокристаллов, проявляющих оптическую активность в области их фундаментального поглощения. Данное преимущество реализуется за счет использования хиральных молекул в качестве катализатора межфазного переноса.

 2) Межфазное разделение энантиомеров полупроводниковых нанокристаллов.
 Данное преимущество достигается за счет стереоселективного комплексообразования энантиомера катализатора межфазового переноса с полупроводниковыми нанокристаллами, которые имеют тот же тип хиральности, что и энантиомер катализатора межфазового переноса.

3) Возможность осуществления разделения нанокристаллов различной хиральности при низкой температуре.

4) Высокая скорость межфазного переноса нанокристаллов (время проведения переноса составляет порядка 1-2 минут).

Сущность предлагаемого изобретения поясняется на фигурах 1-8, на которых представлены:

15 Фиг. 1. Спектры поглощения (1) и КД (2) исходной смеси гидрофобных полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS.

25

Фиг. 2. Схематичное изображение энантиоселективного межфазового переноса коллоидных полупроводниковых нанокристаллов.

Фиг. 3. Результаты энантиоселективного межфазного переноса CdSe/ZnS KT из 20 хлороформа в водный раствор. Спектры поглощения и KД водного раствора CdSe/ZnS KT (1) и спектры поглощения и KД CdSe/ZnS KT в хлороформе, оставшихся после проведения энантиоселективного переноса (2).

Фиг. 4. Спектры поглощения и КД водного раствора CdSe/ZnS KT, полученных в результате энантиоселективного межфазного переноса с использованием D-цистеина (1) и L -цистеина (2).

Фиг. 5. Спектры поглощения и КД раствора CdSe/ZnS КТ в хлороформе, полученных в результате энантиоселективного межфазного переноса с использованием L-цистеина (1) и D-цистеина (2).

Фиг. 6. Спектры поглощения и КД водных растворов CdSe/ZnS KT, полученных в 30 результате энантиоселективного (1) и стандартного (2) межфазного переноса КТ из хлороформа в водный раствор. Фиг. 7. Спектры поглощения и КД исходной смеси гидрофобных полупроводниковых квантовых стержней CdSe/ZnS.

Фиг. 8. Результаты энантиоселективного межфазного переноса CdSe/ZnS КС из хлороформа в водный раствор. Спектры поглощения и КД водного раствора CdSe/ZnS

35 КС (1) и спектры поглощения и КД CdSe/ZnS КС в хлороформе, оставшихся после проведения энантиоселективного переноса (2).

Фиг. 9. Спектры поглощения (1) и КД (2) CdS тетраподов в толуоле.

Фиг. 10. Результаты энантиоселективного межфазного переноса CdS тетраподов из толуола в водный раствор. Спектры поглощения и КД водного раствора CdS тетраподов (1) и спектры поглощения и КД CdS тетраподов растариихся после проведения

40 (1) и спектры поглощения и КД CdS тетраподов в толуоле, оставшихся после проведения энантиоселективного переноса (2).

Фиг. 11. Спектры поглощения (1) и КД (2) InP/ZnS КТ в четыреххлористом углероде. Фиг. 12. Результаты энантиоселективного межфазного переноса InP/ZnS КТ из четыреххлористого углерода в водный раствор. Спектры поглощения и КД водного

45 раствора InP/ZnS KT (1) и спектры поглощения и КД InP/ZnS KT в четыреххлористом углероде, оставшихся после проведения энантиоселективного переноса (2).

Фиг. 13. Спектр поглощения CdSe/CdS КТ-в-КС в хлористом метилене. На вставке в увеличенном масштабе показана область фундаментального перехода CdSe КТ. Вертикальными стрелками показаны фундаментальные переходы в CdS KC и в CdSe KT.

Фиг. 14. Результаты энантиоселективного межфазного переноса CdSe/CdS КТ-в-КС из хлористого метилена в водный раствор. Спектры поглощения и КД водного раствора

⁵ CdSe/CdS KT-в-KC (1) и спектры поглощения и CdSe/CdS KT-в-KC в хлористом метилене, оставшихся после проведения энантиоселективного переноса (2). На вставке в увеличенном масштабе показана область фундаментального перехода CdSe KT. Пример 1.

Для демонстрации работоспособности предлагаемого изобретения был проведен энантиоселективный межфазный перенос полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS, синтезированных методом, описанным в работе (M. Artemyev, B. Moller, and U. Woggon. Unidirectional alignment of cdse nanorods. Nano Lett., 3(4):509-512, 2003) с использованием ахиральных молекул солюбилизатора триоктилфосфин оксида (TOPO). Квантовые точки имели размер ядра 2.5 нм, максимум длины волны люминесценции

15 нанокристаллов находился около 520 нм, полоса фундаментального поглощения около 515 нм.

На Фиг. 1 приведены спектр поглощения (1) коллоидного раствора КТ в хлороформе и спектр КД (2). Отсутствие сигнала КД в области собственного поглощения КТ свидетельствует о том, что данный ансамбль КТ не проявляет оптической активности,

- 20 т.е. является ахиральным. На Фиг. 2 схематично изображены этапы энантиоселективного межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов с участием хирального катализатора межфазного переноса. На первом этапе раствор КТ в гидрофобном растворителе охлаждался до температуры 4°С и к нему добавлялся 5 об.% раствора в метаноле энантиомера катализатора межфазного переноса, который
- 25 начинает замещать на поверхности КТ молекулы исходного солюбилизатора (ТОРО). В качестве гидрофобного растворителя может использоваться любой органический растворитель, который удовлетворяет следующим требованиям: 1) не смешивается с водой; 2) молекулы стабилизаторы поверхности коллоидных полупроводниковых нанокристаллов растворимы в данном растворителе, это условие обеспечивает
- 30 возможность создания коллоидного раствора нанокристаллов в гидрофобной фазе; 3) растворитель характеризуется плотностью более 1 г/см³ при нормальных условиях. На втором этапе раствор перемешивался на половину объема и оставлялся на 1-2 минуту. На третьем этапе к раствору нанокристаллов добавлялся такой же объем щелочного раствора с pH=10-11 и двухфазная смесь интенсивно встряхивалась до образования
- ³⁵ эмульсии и оставлялась на 1-2 мин до полного разделения гидрофобной и гидрофильной фазы. После завершения процесса межфазного переноса в воде оказывалась энантиообогащенная фракция нанокристаллов, покрытых хиральным катализатором межфазного переноса.
- Для проведения энантиоселективного межфазного переноса CdSe/ZnS KT 15 мг ⁴⁰ нанокристаллов растворялись в 750 мкл хлороформа. Раствор охлаждался в течение 15 мин при 4°C. После этого к раствору нанокристаллов добавлялось 5 об.% раствора D- или L-цистеина в метаноле (8 мг цистеина на 300 мкл метанола). На Фиг. 3 приведены спектры поглощения и КД водных растворов CdSe/ZnS KT, перенесенных из хлороформа в водную фазу в результате стереоспецифического взаимодействия L-энантиомерной
- ⁴⁵ формы КТ с молекулами катализатора межфазового переноса L-цистеина (1), а также спектры поглощения и КД части CdSe/ZnS КТ, оставшейся в органической фазе хлороформе (2). Видно, что в обеих фазах в спектрах кругового дихроизма у КТ появляются полосы, спектральное положение которых хорошо соотносится с

положением электронных переходов у данных КТ. В водной фазе оказались КТ, конфигурация которых совпала с конфигурацией L-цистеина, при этом в хлороформе осталась часть КТ из исходного ансамбля, конфигурация которых противоположна конфигурации используемого в эксперименте катализатора межфазного переноса. В

- ⁵ случае водной фазы наблюдаемый нами сигнал может свидетельствовать как об индуцированной хиральности КТ, перенесенных из органической фазы с помощью Lцистеина, так и о наличии собственной хиральности данных КТ, усиленной взаимодействием с энантиомером такой же пространственной конфигурации. Совершенно противоположная ситуация для КТ, оставшихся в органической фазе.
- Эдесь, в отличие от водной фазы, отсутствуют D-энантиомеры хиральных молекул, которые могли бы привести к появлению индуцированной хиральности у этой части КТ. Поэтому факт появления оптической активности у части КТ, оставшихся в органической фазе в ахиральном окружении, свидетельствует о наличие у КТ собственной хиральности и о возможности проведения энантиоселективного межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых КТ.
 - Использование в качестве катализатора межфазного переноса D-цистеина также позволяет осуществить стереоспецифическое взаимодействие с КТ. На Фиг. 4 приведены спектры поглощения и КД водного раствора CdSe/ZnS KT, полученного в результате энантиоселективного межфазного переноса CdSe/ZnS KT с использованием D-цистеина.
- 20 Для сравнения на Фиг. 4 также приведены соответствующие спектры водного раствора CdSe/ZnS KT, перенесенных из органической фазы с помощью L-цистеина. Видно, что спектры КД этих растворов КТ зеркально симметричны относительно друг друга. Аналогичная картина наблюдается и для КТ, оставшихся в органической фазе после проведенных энантиоселективных межфазных переносов, спектры поглощения и КД
- 25 которых представлены на Фиг. 5.

Пример 2.

На Фиг. 6 приведены спектры поглощения и КД спектры водных растворов хиральных CdSe/ZnS KT, полученных в результате энантиоселективного (1) и стандартного (1) межфазного переносов КТ из органической фазы в водную.

- 30 Для осуществления стандартной процедуры межфазного переноса CdSe/ZnS KT 20 мг нанокристаллов, покрытых молекулами TOPO, растворялось в 1 мл хлороформа. К полученному раствору доливалось 300 мкл концентрированного раствора L-цистеина в метаноле (50 мг L-цистеина на 300 мкл метанола) и смесь интенсивно перемешивалась. Добавление к раствору КТ в хлороформе концентрированного раствора L-цистеина в
- 35 метаноле приводило к замещению молекул солюбилизатора КТ (ТОРО) молекулами L-цистеина. В результате такого замещения КТ становились не растворимыми в хлороформе, что приводило к спонтанной агрегации и, как следствие, к помутнению раствора. Для осаждения КТ из раствора образец центрифугировался в течение 5 минут на скорости 5000 оборотов/минуту.
- 40 Затем полученный осадок троекратно промывался метанолом и растворялся в щелочном растворе (pH=11). Из спектров, приведенных на Фиг. 6, видно, что в случае энантиоселективного межфазного переноса КТ из хлороформа в водную фазу сигнал в спектре КД оказывается заметно выше, чем в случае стандартного переноса, при котором практически 100% КТ переносятся в водную фазу. Полученные данные хорошо
- 45 согласуются с наличием у КТ собственной хиральности, возникающей в процессе их коллоидного синтеза. Очевидно, что присутствие в ансамбле части КТ, конфигурация которых противоположна L-энантиомеру хиральной молекулы, которая используется в межфазном переносе, должна давать противоположный по знаку вклад в суммарный

спектр КД образца, что будет приводить к меньшим амплитудам полос в спектре КД ансамбля КТ.

Пример 3.

Для демонстрации работоспособности предлагаемого изобретения для энантиоселективного межфазного переноса полупроводниковых квантовых стержней (КС) в работе использовались CdSe/ZnS КС синтезированные без использования хиральных реагентов по методу, описанному в работе (М. Artemyev, B. Moller, and U. Woggon. Unidirectional alignment of CdSe nanorods. Nano Lett., 3(4):509-512, 2003) с использованием смеси ахиральных молекул солюбилизатора триоктилфосфин оксида

- 10 (ТОРО) и олеиновой кислоты (ОА). Длина и диаметр КС составляли 35 нм и 5 нм, соответственно, максимум длины волны люминесценции нанокристаллов находился около 630 нм, положение полосы фундаментального поглощения около 615 нм. На Фиг. 7 представлены спектр поглощения (1) коллоидного раствора КС и спектр КД (2) в хлороформе. Отсутствие сигнала КД в области собственного поглощения КС
- *свидетельствует о том, что, как и в случае раствора смеси КТ, данный ансамбль КС не проявляет оптической активности, т.е. является ахиральным.*

В случае КС энантиоселективный межфазный перенос осуществлялся способом, описанным в примере 1. На Фиг. 8 приведены спектры поглощения и КД водных растворов CdSe/ZnS KC, перенесенных из хлороформа в водную фазу в результате

- 20 стереоспецифического взаимодействия L-энантиомерной формы КС с молекулами катализатора межфазового переноса L-цистеина (1), а также спектры поглощения и КД части CdSe/ZnS KC, оставшейся в органической фазе - хлороформе (2). Видно, что, как и в случае КТ, в обеих фазах в спектрах кругового дихроизма у КС появляются полосы, спектральное положение которых хорошо соотносится с положением
- 25 электронных переходов у данных КС. В водной фазе оказались КС, конфигурация которых совпала с конфигурацией L-цистеина, при этом в хлороформе осталась часть КС из исходного ансамбля, конфигурация которых противоположна конфигурации используемого в эксперименте катализатора межфазного переноса. Пример 4.
- 30 Для демонстрации работоспособности предлагаемого изобретения для энантиоселективного межфазного переноса полупроводниковых нанокристаллов различной формы и состава в работе использовались CdS тетраподы, синтезированные с использованием ахиральных молекул стабилизаторов поверхности нанокристаллов триоктилфосфин оксида и олеинамина (OAm) согласно процедуре, изложенной в работе
- 35 (K.-T. Yong, Yu. Sahoo, M.T. Swihart and P.N. Prasad. Shape Control of CdS Nanocrystals in One-Pot Synthesis. J. Phys. Chem. C. 111(6): 2447-2458, 2007). Средняя длина плечей тетрапода составляла 21 нм, а их диаметр - 6,5 нм. Положение края фундаментального поглощения расположено в районе 380 нм. На Фиг. 9 приведены спектры поглощения и КД коллоидного раствора CdS тетраподов в толуоле. Видно, что, как и в случае
- 40 нанокристаллов на основе селенида кадмия, тетраподы сульфида кадмия, синтезированные с участием ахиральных стабилизаторов поверхности, не проявляют оптической активности, т.е. в их спектре КД отсутствуют полосы. Энантиоселективный межфазный перенос CdS тетраподов осуществлялся способом, описанным в примере 1. На Фиг. 10 приведены спектры поглощения и КД водных растворов CdS тетраподов,
- 45 перенесенных из толуола в водную фазу в результате стереоспецифического взаимодействия D-энантиомерной формы тетраподов с молекулами катализатора межфазового переноса D-гистидина (1), и спектры поглощения и КД CdS тетраподов, оставшихся в толуоле (2). Видно, что, как и в случае нанокристаллов селенида кадмия,

в обеих фазах в спектрах кругового дихроизма у CdS тетраподов появляются полосы, спектральное положение которых хорошо соотносится с положением электронных переходов у данных тетраподов. В водной фазе находятся тетраподы, конфигурация которых совпала с конфигурацией D-гистидина. В то же время, в исходном растворе,

⁵ в толуоле остается та часть нанокристаллов из исходного ансамбля, конфигурация которых противоположна конфигурации используемого в эксперименте катализатора межфазного переноса.

Пример 5. Для демонстрации работоспособности предлагаемого изобретения на полупроводниковых нанокристаллах, не содержащих ионы кадмия, квантовые точки InP/ZnS, синтезированные в результате высокотемпературного органометаллического синтеза согласно методике (V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M.A. Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, J.L. Nadeaub and P.P. Pompa. InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment, Nanoscale, 2013, 5, 307-317) в присутствии ахирального стабилизатора поверхности КТ стеариновой кислоты.

 Энантиоселективный межфазный перенос InP/ZnS КТ из четыреххлористого углерода в воду был осуществлен с использованием L- и D-аргинина согласно методике, изложенной в примере

1. В результате межфазного переноса в водной фазе оказались КТ той же конфигурации, что и используемый энантиомер аргинина, а в четыреххлористом

- 20 углероде остались InP/ZnS KT, имеющие противоположную конфигурацию. На Фиг. 11 приведены спектры поглощения (1) и КД (2) исходного ансамбля InP/ZnS KT в четыреххлористом углероде. Отсутствие полос в спектре КД в области электронного поглощения КТ свидетельствует о том, что исходный ансамбль КТ не обладает оптической активностью. На Фиг. 12 приведены спектры поглощения и кругового
- 25 дихроизма коллоидного раствора D-энантиоселективной формы InP/ZnS KT, переведенных в водную фазу с использованием D-аргинина в качестве катализатора межфазового переноса (1) и L-энантиоселективной формы InP/ZnS KT, оставшихся в четыреххлористом углероде (2). Для сравнения также приведены спектры исходного ансамбля KT в четыреххлористом углероде. Из Фиг. 12 ясно видно, что примененная
- 30 методика энантиоселективного межфазного переноса коллоидных полупроводниковых нанокристаллов позволяет осуществить энантиоселективный перенос, может быть успешно применима и к безкадмиевым нанокристаллам.

Пример 6. Для демонстрации применимости предлагаемого метода энантиоселективного межфазного переноса для нанокристаллов, в которых

- 35 одновременно объединены 0D и 1D наноструктуры, т.е. квантовые точки расположены внутри квантовых стержней, КТ-в-КС (так называемые "Dot-in-Rods"), были использованы CdSe/CdS КТ-в-КС, синтезированные с использованием ахирального стабилизатора поверхности TOPO согласно процедуре (F. Pisanello, G. Lemenager, L. Martiradonna, L. Carbone, S. Vezzoli, P. Desfonds, P.D. Cozzoli, J.-P. Hermier, E. Giacobino,
- 40 R. Cingolani, M. De Vittorio, and A Bramati. Non-Blinking Single-Photon Generation with Anisotropic Colloidal Nanocrystals: Towards Room-Temperature, Efficient, Colloidal Quantum Sources, Adv. Mater. 2013, 25, 1974-1980). На Фиг. 13 приведен спектр поглощения раствора CdSe/CdS KT-в-КС в хлористом метилене. Полоса поглощения в области 600 нм соответствует фундаментальному переходу в CdSe KT, в то время как интенсивная
- 45 полоса в области 460 нм соответствует фундаментальному переходу в CdS KC. Синтез CdSe/CdS KT-в-КС нанокристаллов в присутствии ахирального стабилизатора их поверхности, как и во всех рассмотренных выше примерах, не позволил получить оптически активные нанокристаллы, что подтверждается отсутствием сигнала от

данных нанокристаллов в области их фундаментального поглощения. В результате энантиоселективного межфазного переноса с использованием L- и D-пеницилламина в качестве катализаторов межфазного переноса были получены водные фракции оптически активных нанокристаллов CdSe/CdS KT-в-KC, спектры поглощения и КД

- ⁵ которых приведены на Фиг. 14. Видно, что при использовании L-пеницилламина в качестве хирального катализатора межфазного переноса в спектрах КД L- (1) CdSe/ CdS KT-в-КС наблюдаются полосы, положение которых соответствует электронным переходам как в КТ (~ 605 нм), так и в КС (~ 465 нм), а знак совпадает со знаком Lпеницилламина. При этом в хлористом метилене в области электронных переходов
- 10 CdSe KT (~ 605 нм) и CdS KC (~ 465 нм) в спектре КД появляются полосы противоположного знака.

Таким образом, полученные результаты убедительно показывают, что применение предлагаемого изобретения позволяет проводить энантиоселективный межфазный перенос неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов из

- 15 органической в водную фазу с использованием в качестве катализатора межфазного переноса энантиомерной формы хиральной молекулы. В результате такого переноса в водной фазе оказывается часть нанокристаллов из ансамбля, тип хиральности которых совпадает с типом используемого при переносе энантиомера. При этом в органической фазе остаются нанокристаллы, имеющие другой тип хиральности.
- 20

Формула изобретения

Способ межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов, заключающийся в том, что нанокристаллы переносят из органической в водную фазу, не смешивающуюся с органической фазой, с помощью катализатора

25 межфазного переноса, отличающийся тем, что в качестве катализатора межфазного переноса используют энантиомеры хиральных молекул, процесс межфазного переноса осуществляют при температуре в промежутке 0-4°С, при этом из органической в водную фазу переносят полупроводниковые нанокристаллы, которые имеют тот же тип хиральности, что и используемый энантиомер катализатора межфазного переноса.

30

35

40

45





Фиг.1





Фиг.2





Фиг. 3





Фиг. 4



Способ межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов

Фиг. 5



Способ межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов

Фиг. 6





Фиг. 7





Фиг. 8





Фиг. 9





Фиг. 10





Фиг. 11





Фиг. 12





Фиг. 13





Фиг. 14