

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2675918

СПОСОБ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

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

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2017146496

Приоритет изобретения 27 декабря 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 25 декабря 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 декабря 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C09K 11/08 (2006.01)

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)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 13/00 (2018.08); C09K 11/08 (2018.08); B82B 3/0095 (2018.08); B82Y 40/00 (2018.08); C07B 57/00 (2018.08); C07B 61/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017146496, 27.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.12.2017

Дата регистрации:
25.12.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2017

(45) Опубликовано: 25.12.2018 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Баранов Александр Васильевич (RU),
Колесова Екатерина Петровна (RU),
Кунделев Евгений Валерьевич (RU),
Маслов Владимир Григорьевич (RU),
Орлова Анна Олеговна (RU),
Резник Иван Алексеевич (RU),
Федоров Анатолий Валентинович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

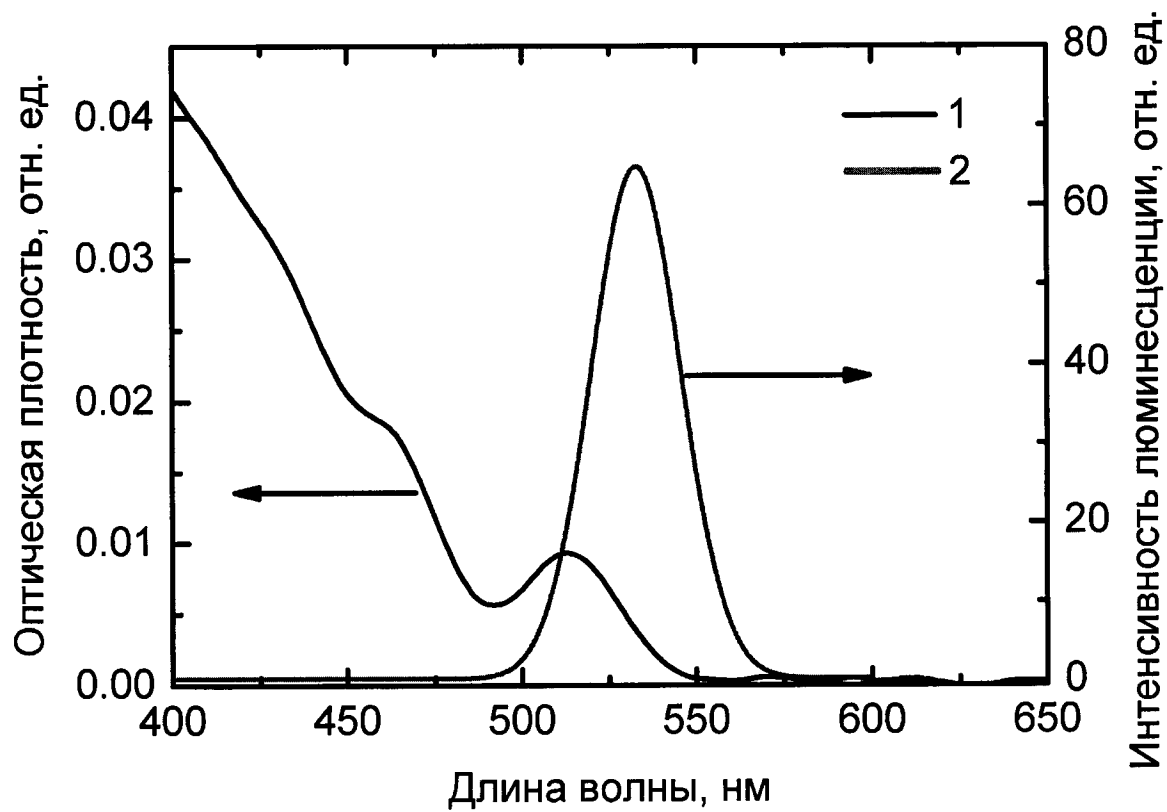
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2583097 C2, 10.05.2016. US 2006/
0084705 A1, 20.04.2006. US 8071181 B2,
06.12.2011. US 2016/0167136 A1, 16.06.2016. CN
102911669 A, 06.02.2013. CN 104384523 A,
08.02.2017. LEE K.H. et al, Over 40 cd/A
efficient green quantum dot electroluminescent
device comprising uniquely large-sized
quantum dots, ACSnano, 2014, v. 8, no. 5, p.p.
4893-4901.

(54) СПОСОБ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологий и может быть использовано в химии, биологии и медицине для визуализации и диагностики. Осуществляют межфазный перенос нанокристаллов из органической фазы в водную, используя в качестве катализатора межфазного переноса энантиомеры хиральных молекул с добавлением в органическую фазу 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН). В результате

координации хиральных молекул и молекул ПАН на один и тот же атом металла на поверхности нанокристаллов в спектре их электронного поглощения появляются новые оптически активные полосы, при этом все нанокристаллы из органической фазы переносятся в водную, а квантовый выход их люминесценции полностью сохраняется. Получают энантиомерно чистый ансамбль водорастворимых люминесцирующих



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09K 11/08 (2006.01)

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)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01J 13/00 (2018.08); C09K 11/08 (2018.08); B82B 3/0095 (2018.08); B82Y 40/00 (2018.08); C07B 57/00 (2018.08); C07B 61/00 (2018.08)

(21)(22) Application: 2017146496, 27.12.2017

(24) Effective date for property rights:
27.12.2017

Registration date:
25.12.2018

Priority:

(22) Date of filing: 27.12.2017

(45) Date of publication: 25.12.2018 Bull. № 36

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49,
Universitet ITMO, OIS i NTI

(72) Inventor(s):

Baranov Aleksandr Vasilevich (RU),
Kolesova Ekaterina Petrovna (RU),
Kundeleev Evgenij Valerevich (RU),
Maslov Vladimir Grigorevich (RU),
Orlova Anna Olegovna (RU),
Reznik Ivan Alekseevich (RU),
Fedorov Anatolij Valentinovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj
issledovatel'skij universitet informacionnykh
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet
ITMO) (RU)

(54) METHOD OF PHASE-TRANSFER OF LUMINESCENT COLLOIDAL SEMICONDUCTOR OF NANOCRYSTALS

(57) Abstract:

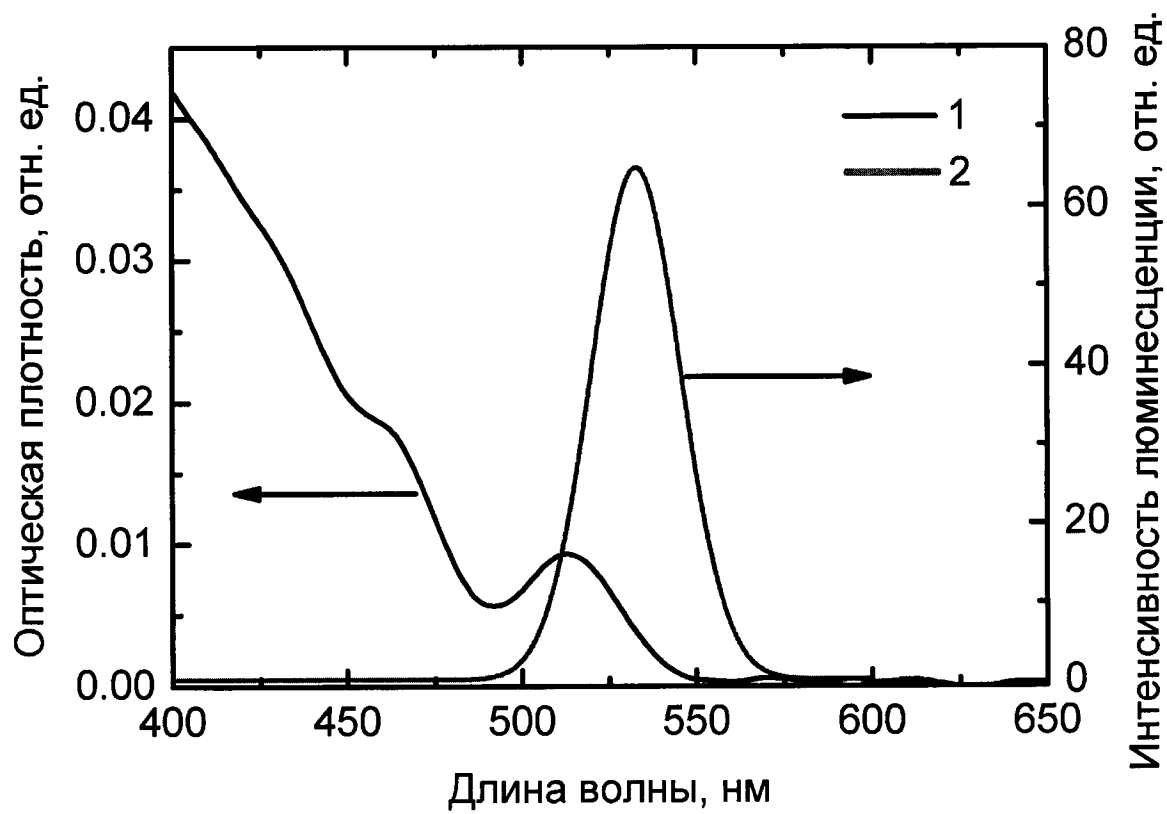
FIELD: nanotechnologies.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology and can be used in chemistry, biology and medicine for visualization and diagnosis. Interphase transfer of nanocrystals from the organic phase to the aqueous phase is carried out, using as an interphase transfer catalyst the enantiomers of chiral molecules with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) added to the organic phase. As a result of the coordination of chiral molecules and PAN molecules to the same metal atom, new optically active bands appear on the surface of

nanocrystals in the spectrum of their electronic absorption, in this case, all nanocrystals from the organic phase are transferred to the aqueous phase, and the quantum yield of their luminescence is completely preserved.

EFFECT: enantiomerically pure ensemble of water-soluble luminescent chiral nanocrystals with high optical activity in the visible region of the spectrum is obtained.

1 cl, 7 dwg, 3 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к получению водорастворимых хиральных нанокристаллов. Изобретение может быть использовано в области нанотехнологий, химии, биологии и медицине, например, для визуализации и диагностики.

5 Создание наноразмерных материалов, характеризующихся собственной или индуцированной хиральностью является сегодня одним из основных направлений нанотехнологий. Ожидается, что в сравнении со своими ахиральными аналогами, хиральные нанокристаллы будут обладать лучшей биосовместимостью. Это позволит
10 встраивать такие нанокристаллы в биосистемы, используя хорошо известный механизм молекулярного распознавания. Энантиомеры хиральных нанокристаллов и молекул обладают оптической активностью, т.е. способны вращать плоскость поляризации линейно поляризованного света в том или ином направлении (лево и право вращающие энантиомеры, L- и D-соответственно). О наличии оптической активности нанокристаллов и молекул свидетельствует появление в спектре кругового дихроизма (КД) ненулевого
15 сигнала. Величина сигнала в спектре кругового дихроизма прямо пропорциональна концентрации соответствующего энантиомера в образце. Поэтому для корректного сравнения степени оптической активности энантиомеров нанокристаллов и молекул используют нормированную величину - фактор диссимметрии (g), который является отношением на определенной длине волны сигнала в спектре КД (CD) к сигналу в спектре поглощения (D), т.е. $g=CD/D$.

Известен способ индуцирования хиральности у нанокристаллов с использованием энантиомеров хиральных молекул в процессе коллоидного синтеза нанокристаллов «Способ синтеза хиральных CdTe квантовых точек» (Патент КНР № CN 102911669 A, МПК C09K 11/88, заявка CN 201110217909, дата приоритета 01.08.2011, дата публикации
25 06.02.2013). Синтезированные таким образом CdTe нанокристаллы демонстрируют оптическую активность в области поглощения хиральных молекул, а не в области электронного поглощения нанокристаллов. Поэтому данный способ не может рассматриваться как способ получения хиральных нанокристаллов.

Известен способ индуцирования хиральности на электронную подсистему
30 нанокристаллов в результате синтеза нанокристаллов в присутствии энантиомеров хиральной молекулы (Moloney M.P., Gun'ko Y.K., Kelly J.M. Chiral highly luminescent CdS quantum dots // Chemical Communications. - 2007. - №. 38. - С. 3900-3902). Было показано, что нанокристаллы CdS, покрытые энантиомерами пенициллина, проявляют оптическую активность в области собственного электронного поглощения. Недостатком
35 указанного способа является низкий фактор диссимметрии в электронных переходах нанокристаллов, который по абсолютной величине, по крайней мере, на порядок ниже фактора диссимметрии в оптически активных переходах у хиральных молекул.

Известен способ получения хиральных нанокристаллов различных форм и состава в ходе фотохимических реакций «Синтез хиральных наночастиц с использованием
40 циркулярно-поляризованного света» (Патент США № US 20160167136 A1, МПК B22F 9/24, C01G 11/02, C01B 19/00, заявка US 14/940,845, дата приоритета 14.11.2014, дата публикации 16.06.2016). Суть предложенного способа заключается в использовании циркулярно-поляризованного излучения, которое инициирует самоорганизацию нанокристаллов в структуры, демонстрирующие оптическую активность. Данный тип
45 оптической активности не относится к отдельным элементам структуры (нанокристаллам), а обусловлен исключительно формой самоорганизованной сложной системы.

Известен «Способ получения трехмерного хирального серебряного материала»

(Патент Китая № CN 104384523 A, МПК В82У 40/00, В22F 9/24, заявка CN 201410491748, дата приоритета 23.09.2014, дата публикации 4.03.2015), который позволяет собирать оптически активные наноструктуры из исходно ахиральных наночастиц серебра с использованием структур ДНК в качестве матрицы. В данном патенте для получения хиральной структуры применяется специальная хиральная матрица. Это означает, что оптическая активность в данном случае связана с пространственной конфигурацией сложной системы, т.е. есть это свойство системы в целом и оно никак не связано с оптическими свойствами самих нанокристаллов.

Хиральные нанокристаллы также могут быть получены в результате сорбции ахиральных плоских молекул на поверхность нанокристалла в результате электростатического взаимодействия нанокристалла и молекулы. Данная возможность была теоретически предсказана в работе (Slocik J.M., Govorov A.O., Naik R.R. Plasmonic circular dichroism of peptide-functionalized gold nanoparticles // Nano lett. - 2011. - Т. 11. - №. 2. - С. 701-705). Данный способ позволяет получить только рацемическую смесь хиральных нанокристаллов, т.к. формирование L- и D-энантиомеров нанокристаллов равновероятно. Рацемическая смесь хиральных нанокристаллов, т.е. смесь в которой содержится 50% L- и 50% D-энантиомеров нанокристаллов, не проявляет оптической активности. Для получения энантиомерно чистого ансамбля нанокристаллов необходим дополнительный этап разделения L- и D-энантиомеров нанокристаллов, что представляет отдельную задачу. Однако энантиомерно чистый ансамбль хиральных нанокристаллов может быть получен, если в результате сорбции на поверхность нанокристалла плоской молекулы она потеряет плоскость симметрии, что приведет к появлению оптически активных электронных переходов у нанокристаллов, поверхность которых стабилизирована такими молекулами.

Наиболее близок к заявляемому изобретению и принят в качестве прототипа «Способ межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов» (Патент РФ №2583097, МПК С09К 11/88, С09К 11/56, С09К 11/54, С07В 61/00, С07В 57/00, В82У 40/00, В82В 3/00, В22F 1/00, В01J 13/00, дата приоритета 12.09.2014, опубликован 10.05.2016). В данном изобретении для получения ансамбля нанокристаллов, проявляющего оптическую активность, используется межфазный перенос нанокристаллов из органической фазы в водную фазу. В качестве катализатора межфазного переноса используются энантиомеры хиральных молекул. В водной фазе оказывается ансамбль нанокристаллов, который, в зависимости от типа энантиомера катализатора перевода, обогащен L- или D-энантиомерами хиральных нанокристаллов. Появление оптической активности ансамбля нанокристаллов в водной фазе в данном случае связано: 1) с индуцированием хиральности на электронные переходы нанокристаллов в результате сорбции на их поверхность энантиомеров хирального катализатора межфазного перевода; 2) с собственной хиральностью нанокристаллов, обусловленной наличием специфических винтовых дислокаций в кристаллической решетке нанокристаллов.

Прототип имеет следующие недостатки:

1. Невозможность получения энантиомерно чистого ансамбля хиральных нанокристаллов. Ансамбль нанокристаллов, который переведен в водную фазу, демонстрирует оптическую активность. Однако, фактор диссимметрии данного ансамбля на порядок меньше фактора диссимметрии органических молекул с собственной хиральностью. Это указывает на то, что в водной фазе оказывается смесь хиральных и ахиральных нанокристаллов или нанокристаллов с другим типом хиральности. Следовательно, представленный в прототипе способ не позволяет получить

энантиомерно чистый ансамбль нанокристаллов, состоящий только из одного типа энантиомеров хиральных нанокристаллов.

2. Оптическая активность ансамбля нанокристаллов, обусловленная их собственной хиральностью, не может регулироваться в процессе межфазного переноса, т.к. она обусловлена дефектами кристаллической решетки нанокристаллов, количество которых определяется на фазе их коллоидного синтеза.

3. Большой расход исходного материала и малый выход конечного продукта. Предложенный в прототипе способ предусматривает перенос в водную фазу только незначительной части нанокристаллов от их общей концентрации в органической фазе. Это не позволяет рассматривать данный способ как способ получения нанокристаллов с собственной хиральностью для реальных практических приложений, поскольку для получения большого объема хиральных нанокристаллов указанным в прототипе способом необходимо дополнительно решить задачу утилизации оставшихся в органической фазе нанокристаллов.

Задачей данного изобретения является получение энантиомерно чистого ансамбля водорастворимых ярко люминесцирующих хиральных 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 используют в качестве катализатора межфазного переноса, в присутствии в органической фазе ахиральных плоских молекул 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН). При этом в результате межфазного переноса в водной фазе оказывается энантиомерно чистый ансамбль ярко люминесцирующих хиральных нанокристаллов, стабилизированных одновременно хиральными молекулами и молекулами ПАН.

Молекулы ПАН, так же как молекулы хирального стабилизатора, могут координироваться на поверхностные атомы металла, в том числе на атомы цинка (Orlova A.O. et al. Formation of structures based on semiconductor quantum dots and organic molecules in track pore membranes // Journal of Applied Physics. - 2013. - Т. 113. - №. 21. - С. 214305). В результате координации молекулы ПАН на поверхность нанокристалла в электронном спектре поглощения нанокристалла появляются новые полосы, которые отсутствовали и в спектре поглощения нанокристаллов и в спектре поглощения молекул ПАН.

Сущность предполагаемого изобретения заключается в том, что в качестве катализатора межфазного переноса неорганических коллоидных полупроводниковых нанокристаллов используются энантиомеры хиральных молекул, а сам перенос нанокристаллов из органической в водную фазу происходит в присутствии молекул ПАН. В результате межфазного переноса на поверхностные атомы металла нанокристалла одновременно координируются энантиомеры хирального катализатора межфазного переноса и молекулы ПАН. Координация энантиомера хиральной молекулы и молекулы ПАН на один и тот же поверхностный атом металла нанокристалла приводит к исчезновению плоскости симметрии у ПАН и, как результат, к появлению в спектре электронного поглощения нанокристалла, стабилизированного смесью хиральных молекул и ПАН, новых оптически активных полос. Данный тип хиральности относится к собственной хиральности нанокристаллов, т.к. в данном случае появление оптической активности нанокристалла непосредственно связано с появлением новых оптически активных переходов в области электронного поглощения нанокристалла, которые возникли при координации молекул ПАН на поверхностные атомы металла

нанокристалла.

Предлагаемый способ получения водорастворимых хиральных нанокристаллов имеет следующие преимущества:

1) Данный способ позволяет получить энантиомерно чистый ансамбль водорастворимых люминесцирующих полупроводниковых нанокристаллов. Это означает, что в водной фазе в результате межфазного переноса с участием хиральных молекул и молекул ПАН окажутся нанокристаллы с одним типом хиральности.

2) Оптическая активность нанокристаллов может регулироваться количеством молекул ПАН, сорбированных на поверхность нанокристалла. Это позволяет, увеличивая среднее число молекул ПАН, сорбированных на один нанокристалл, увеличивать оптическую активность ансамбля нанокристалла без увеличения концентрации нанокристаллов в образце.

3) Предлагаемый способ позволяет перевести все нанокристаллы из органической фазы в водную фазу. Это означает значительное сокращение необходимых объемов исходного материала (ахиральных нанокристаллов в органической фазе) по сравнению с прототипом и, как результат, заметное снижение себестоимости конечного продукта.

Сущность предполагаемого изобретения поясняется на фигурах 1-6, на которых представлены:

Фиг. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2) нанокристаллов переменного химического состава CdSe@ZnS/ZnS в толуоле.

Фиг. 2. Схема структуры молекулы азокрасителя ПАН.

Фиг. 3. а. Спектры кругового дихроизма: 3 - раствор молекул ПАН в толуоле, 4 - раствор нанокристаллов в толуоле, 5 - раствор нанокристаллов, стабилизированных молекулами ПАН, в толуоле; б. Спектры поглощения: 6 - раствор молекул ПАН в толуоле, 7 - раствор нанокристаллов в толуоле, 8 - раствор нанокристаллов, стабилизированных молекулами ПАН, в толуоле.

Фиг. 4. а. Спектры КД: 9, 10 - водные растворы нанокристаллов, стабилизированных молекулами D-цистеина и L-цистеина, соответственно; 11, 12 - водные растворы нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами D-цистеина и ПАН и L-цистеина и ПАН, соответственно. б. Спектры поглощения: 13 - водный раствор нанокристаллов, стабилизированных молекулами D-цистеина; 14 - водный раствор нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами D-цистеина и ПАН.

Фиг. 5. ИК-спектры: 15 - L-цистеина, 16 - ПАН, 17 - нанокристаллов, стабилизированных молекулами цистеина 18 - и нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами цистеина и ПАН.

Фиг. 6. а. Спектры КД: 19-21 - водный раствор, нанокристаллов, стабилизированных цистеином и одной, двумя и тремя молекулами ПАН, соответственно; б. Спектры поглощения: 22-24 - водный раствор, нанокристаллов, стабилизированных цистеином и одной, двумя и тремя молекулами ПАН, соответственно.

Фиг. 7. Зависимость квантового выхода люминесценции нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами цистеина и ПАН, от числа молекул ПАН на поверхности нанокристалла.

Пример 1

Для демонстрации работоспособности предлагаемого способа был осуществлен межфазный перенос из толуола в воду полупроводниковых нанокристаллов переменного химического состава CdSe@ZnS/ZnS со средним диаметром 15 нм, синтезированных согласно методике, описанной в работе (Lee K.H. et al. Over 40 cd/A efficient green quantum dot electroluminescent device comprising uniquely large-sized quantum dots // ACS nano. - 2014.

- Т. 8. - №. 5. - С. 4893-4901). Спектры поглощения и люминесценции нанокристаллов в толуоле представлены на Фиг. 1. Квантовый выход люминесценции нанокристаллов в толуоле составил 60%. В качестве молекул стабилизаторов использовались энантиомеры цистеина и молекулы азокрасителя ПАН, структурная схема которого
 5 приведена на Фиг. 2. Для молекул ПАН в растворе толуола характерно наличие в спектре поглощения широкой полосы с максимумом на 465 нм и отсутствие сигнала в спектре КД (Фиг. 3.). Согласно (Orlova A. O. et al. Formation of structures based on semiconductor quantum dots and organic molecules in track pore membranes // Journal of Applied Physics. - 2013. - Т. 113. - №. 21. - С. 214305) молекулы ПАН могут сорбироваться на
 10 поверхность нанокристаллов в органической фазе, замещая молекулы стабилизатора на поверхности нанокристалла. Это приводит к появлению в спектре поглощения образца новых полос в области 520 и 570 нм (Фиг. 3, б). При этом в спектре кругового дихроизма образца (Фиг. 3, а) отсутствуют полосы в области электронного поглощения нанокристаллов. Это свидетельствует об отсутствии оптической активности
 15 нанокристаллов в органической фазе, на поверхности которых сорбированы молекулы ПАН. Таким образом, сорбция молекул ПАН на поверхность нанокристаллов в органической фазе в отсутствие межфазного переноса в водную фазу с участием энантиомеров хиральных молекул не приводит к появлению оптической активности у нанокристаллов во всем исследуемом диапазоне 350-650 нм (Фиг. 3).

На Фиг. 4 приведены спектры кругового дихроизма (Фиг. 4.а) и поглощения (Фиг. 4.б) нанокристаллов, переведенных из толуола в воду с использованием L-цистеина или D-цистеина в качестве катализатора межфазного переноса с добавлением и без молекул ПАН в органическую фазу. Видно, что перенос нанокристаллов из органической фазы в водную только в присутствии L- или D-цистеина приводит к
 25 появлению слабых полос в спектре КД в области 350-530 нм, соответствующей спектру электронного поглощения нанокристаллов (кривые 9 и 10 на Фиг. 4.а и кривая 13 на Фиг. 4.б, соответственно). Этот факт говорит о том, что стабилизация поверхности нанокристалла энантиомерами цистеина приводит к появлению индуцированной оптической активности в существующих оптических переходах нанокристаллов. Данный
 30 механизм индуцирования хиральности является хорошо известным, и рассматривался во множестве работ.

В случае одновременной стабилизации поверхности нанокристаллов молекулами цистеина и ПАН, характерно наличие в спектре поглощения полосы на 593 нм (кривая 14, Фиг. 4.б). В спектре КД полученного ансамбля нанокристаллов, стабилизированных
 35 ПАН и цистеином, сохраняется знакопеременная структура сигнала на длинах волн экситонных переходов нанокристаллов в области от 400 нм до 530 нм. Кроме того, появляются интенсивные сигналы на 538 нм, 580 нм и 602 нм, относящиеся к соответствующим полосам в спектре поглощения (кривые 13, Фиг. 4.б). Существенно, что знакопеременная структура сигнала в спектре КД в данном диапазоне длин волн
 40 абсолютно одинакова при использовании L- и D-цистеина, что свидетельствует о другом типе хиральности. Одновременная стабилизация поверхности нанокристаллов цистеином и ПАН приводит к появлению новых оптических переходов в области поглощения нанокристаллов, характеризующихся ярко выраженной оптической активностью (кривая 11 или 12, Фиг. 4.а). Наличие оптических переходов свидетельствует о
 45 приобретении собственной хиральности нанокристаллов в результате межфазового переноса нанокристаллов. Причиной появления собственной хиральности служит одновременная координация молекул цистеина и ПАН на один и тот же поверхностный атом цинка, о чем свидетельствует новое положение полос в спектре поглощения

полученных нанокристаллов по сравнению с нанокристаллами стабилизированными по отдельности молекулами цистеина и ПАН, приведенных на Фиг. 4 и Фиг. 3, соответственно. Амплитуда сигнала КД ансамбля нанокристаллов, стабилизированных только молекулами цистеина (кривые 9 и 10, Фиг. 4.а), в полосе поглощения нанокристаллов на 530 нм составляет приблизительно 1 и -1 мград, соответственно, отсюда можно получить, что фактор диссимметрии таких нанокристаллов составляет 10^{-5} . При одновременной стабилизации нанокристаллов молекулами ПАН и цистеина, в спектре КД наблюдается интенсивная полоса на 602 нм с амплитудой 17 мград (кривые 11 и 12, Фиг. 4а) и соответственно фактор диссимметрии в этом случае составляет $3.7 \cdot 10^{-4}$. Данное значение сопоставимо с фактором диссимметрии органических молекул с собственной хиральностью (Kundeleev E.V. et al. Circular dichroism spectroscopy of complexes of semiconductor quantum dots with chlorin e6 // SPIE Photonics Europe. - International Society for Optics and Photonics, 2016. - С. 988433-988433-8). Следует отметить, что выход продукта, т.е. процент от исходного количества нанокристаллов в органической фазе, который может быть перенесен в водную фазу предложенным способом, зависит исключительно от концентрации хиральных молекул и никак не влияет на фактор диссимметрии в новых электронных переходах у водорастворимых нанокристаллов. Таким образом, межфазный перенос нанокристаллов с использованием цистеина в качестве катализатора переноса в присутствии в органической фазе молекул ПАН позволяет получить водорастворимые хиральные нанокристаллы, у которых оптически активные переходы в видимой области спектра характеризуются высоким фактором диссимметрии, при этом выход продукта может быть равен 100%.

Пример 2

Для верификации способа присоединения молекул ПАН к поверхности НК были проанализированы ИК-спектры, приведенные на Фиг. 5. ИК-спектр гидрохлорида моногидрата L-цистеина (кривая 15, Фиг. 5) характеризуется полосами около 2900-3000 см^{-1} (валентные колебания группы CH), пиками на 2550-2600 см^{-1} (валентные колебания группы SH), пиком на 1739 см^{-1} (валентные колебания группы C=O), группой пиков на 1645, 1622, 1569, 1516 см^{-1} (деформационные колебания группы NH_3^+) и парой пиков на 1219 и 1206 см^{-1} (валентные колебания C-O). Наличие широких полос, расположенных около 3500-3200 см^{-1} и 3200-2700 см^{-1} , показывает, что валентные колебания, относящиеся к группам OH^- and NH_3^+ , уширены ввиду наличия внутримолекулярной или межмолекулярной водородной связи.

ИК-спектр молекул азокрасителя ПАН (кривая 16, Фиг. 5), главным образом, состоит из валентных колебаний групп C-H, C=C ароматических колец пиридиновой и нафтольной составных частей молекулы, вместе с валентными колебаниями групп C-O, C=N и N=N, и деформационными колебаниями групп O-H и C-H. Ввиду высокого уровня перекрытия и смешивания колебаний, чрезвычайно сложно провести детальную идентификацию ИК-полос в спектре ПАН. Только полосы, расположенные около 3000-3050 см^{-1} , могут быть однозначно отнесены к характеристическим колебаниям групп C-H ароматического кольца. В диапазоне 1400-1650 см^{-1} находятся близко расположенные друг к другу и перемешанные валентные колебания групп N=N, C=N, C=C. Оставшаяся область спектра (340-1400 см^{-1}), главным образом, состоит из полос, которые относятся к валентным колебаниям группы C-O и деформационным колебаниям

групп С-О, О-Н и С-Н.

ИК-спектр нанокристаллов, стабилизированных молекулами L-цистеина, имеет следующий ряд отличительных полос: 2922, 2852, 1660, 1592, 1440, 1387, 1045, 849 и 645 см⁻¹ (кривая 17, Фиг. 5). Две полосы около 3000 см⁻¹ показывают наличие остаточного количества исходного стабилизатора нанокристаллов. Исчезновение сигнала от валентных колебаний группы S-H, по-видимому, является следствием замены данной связи на связь Zn-S. Полоса от группы Zn-S должна быть расположена ниже 340 см⁻¹ и, соответственно, не может быть обнаружена в нашем случае. Полоса на 1660 см⁻¹ может быть связана со смещенным валентным колебанием группы С=О. Широкая полоса на 1592 см⁻¹ может быть отнесена к наложенным друг на друга вырожденным деформационным колебаниям группы NH₃⁺ и асимметричным деформационным колебаниям группы CO₂⁻. Аналогично, соответствующие симметричные деформационные колебания группы NH₃⁺ и CO₂⁻ имеют характерные частоты на 1440 и 1387 см⁻¹. Такое расположение данных полос является следствием сильного взаимодействия между поверхностным атомом Zn нанокристалла и карбоксильной группой цистеина. Число наблюдаемых полос в ИК-спектре цистеина, скоординированного на поверхность нанокристалла, существенно меньше по сравнению с его свободной формой, вследствие уширения полос, связанного с образованием водородных связей.

При одновременной стабилизации нанокристаллов молекулами цистеина и ПАН, был обнаружен ряд изменений в ИК-спектрах (кривая 18, Фиг. 5). Наибольший интерес представляют полосы, расположенные на 1650, 1625, 1592, 1395 и 1253 см⁻¹. Первая из перечисленных полос указывает на то, что имеет место небольшой сдвиг (10 см⁻¹) в низкочастотную сторону в позиции валентного колебания группы С=О. Кроме того, имеет место сдвиг в высокочастотную сторону на 3 см⁻¹ для позиции вырожденного деформационного колебания группы NH₃⁺ и асимметричного валентного колебания группы CO₂⁻ (1592 см⁻¹). В отличие от предыдущего случая каждая из данных двух полос вполне легко идентифицируются отдельно. Более существенный сдвиг на 45 см⁻¹ и приблизительно на 90 см⁻¹ наблюдается в позиции симметричных деформационных мод групп NH₃⁺ и CO₂⁻ (1395 и 1253 см⁻¹). Полоса, относящаяся к симметричной моде колебаний группы CO₂⁻, перекрывается с валентной модой колебаний группы N=N, которая находится под влиянием взаимодействия Zn-N. Исчезновение широких полос на 1045, 849 и 645 см⁻¹ может быть связано с тем, что степень взаимодействия между Zn и О значительно уменьшилась по сравнению со случаем нанокристаллов, стабилизированных только молекулами цистеина. Характер изменений, наблюдаемых для характеристических полос ПАН и L-цистеина в ИК-спектре нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами цистеина и ПАН в сравнении с их свободными формами является признаком сильного взаимного влияния всех трех компонент друг на друга. Таким образом, анализ ИК-спектров нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами цистеина и ПАН свидетельствует об их сильном взаимодействии, что возможно только при условии координации данных

молекул, цистеина и ПАН, на один и тот же поверхностный атом Zn нанокристаллов CdSe@ZnS/ZnS.

Пример 3

Для демонстрации возможности получения ярко люминесцирующих хиральных нанокристаллов и возможности регулировать оптическую активность нанокристаллов, стабилизированных одновременно молекулами цистеина и ПАН, были исследованы зависимости квантового выхода люминесценции и интенсивности полос в спектре КД ансамблей нанокристаллов одинаковой концентрации от среднего числа молекул ПАН, сорбированных на поверхность нанокристаллов. На Фиг. 6 приведены спектры кругового дихроизма (а) и поглощения (б) нанокристаллов, стабилизированных в результате их межфазного переноса из толуола в воду с участием молекул цистеина и ПАН для разной концентрации молекул ПАН в толуоле ($C_{\text{ПАН}} = 10^{-6} \div 10^{-5}$ М). Видно, что увеличение концентрации ПАН в толуоле при проведении межфазного переноса нанокристаллов из толуола в воду с участием молекул цистеина приводит к симбатному увеличению интенсивности полос на 538 нм, 580 нм и 602 нм как в спектре поглощения, так и в спектре КД. Это означает, что предлагаемый способ получения водорастворимых хиральных нанокристаллов позволяет на стадии межфазного переноса нанокристаллов из органической фазы в водную фазу регулировать величину оптической активности электронных переходов нанокристалла за счет изменения концентрации молекул ПАН в органической фазе.

В работе (Annas K.I., Gromova Y.A., Orlova A.O., Maslov V.G., Fedorov A.V., Baranov A.V. FRET efficiency in surface complexes of CdSe/ZnS quantum dots with azo-dyes // SPIE Photonics Europe, International Society for Optics and Photonics. - 2016. - P. 98843G-98843G-7) было показано, что основным механизмом тушения люминесценции нанокристаллов при сорбции на их поверхность молекул ПАН является диполь-дипольный безызлучательный резонансный перенос энергии (FRET). Поэтому для сохранения люминесценции у нанокристаллов, стабилизированных молекулами ПАН, условия для переноса энергии от нанокристалла к ПАН не должны выполняться. Для этого, согласно теории FRET (Ермолаев В.Л. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. - 1977.) должен отсутствовать или резонанс между электронными уровнями нанокристалла и ПАН или расстояние между центром нанокристалла и ПАН должно существенно превышать критический радиус, который для данной системы составляет порядка 3 нм. Для используемых в примере нанокристаллов среднее расстояние между центром нанокристалла и молекулой ПАН, сорбированной на его поверхности, составляет порядка 8 нм. Наши оценки показали, что при таких средних расстояниях эффективность FRET между нанокристаллом и молекулой ПАН составляет меньше 1%, что позволяет практически полностью сохранить квантовый выход люминесценции нанокристаллов при их межфазном переводе из толуола в воду в присутствии молекул ПАН. На Фиг. 7 приведена зависимость квантового выхода люминесценции нанокристаллов, стабилизированных молекулами цистеина и ПАН от среднего числа молекул ПАН, сорбированных на поверхности нанокристаллов. Видно, что квантовый выход люминесценции водорастворимых хиральных нанокристаллов практически не зависит от среднего числа молекул ПАН, связанных с поверхностью нанокристаллов, и соответствует квантовому выходу люминесценции данных нанокристаллов в толуоле.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать водорастворимые люминесцирующие хиральные полупроводниковые нанокристаллы в результате их межфазного переноса из органической в водную фазу с использованием в качестве катализатора межфазного переноса хиральных молекул в присутствии в органической

фазе молекул ПАН.

(57) Формула изобретения

Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных полупроводниковых
5 нанокристаллов, заключающийся в том, что полупроводниковые нанокристаллы
переносят в водную фазу с помощью энантиомеров хиральных молекул, отличающийся
тем, что межфазный перенос проводится при комнатной температуре с добавлением в
органическую фазу молекул 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, при этом во время межфазного
10 переноса поверхность нанокристаллов одновременно стабилизируется хиральными
молекулами и молекулами ПАН.

15

20

25

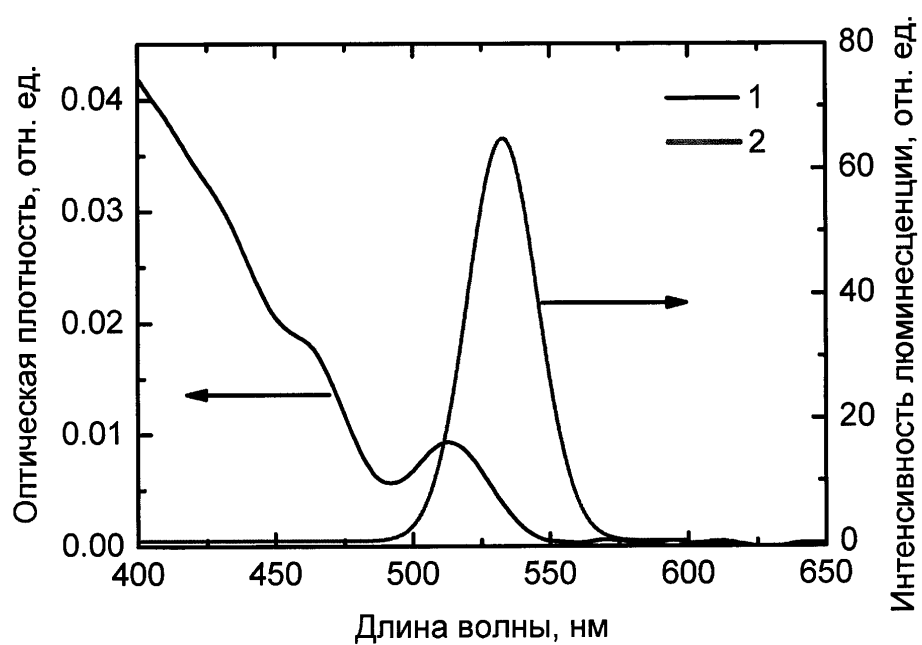
30

35

40

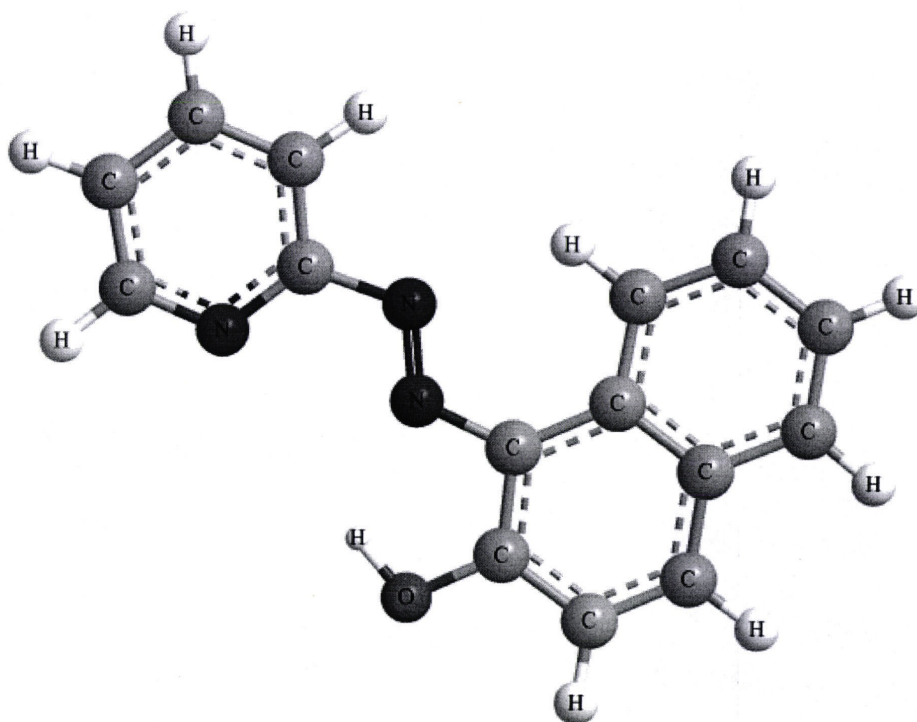
45

**Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов**



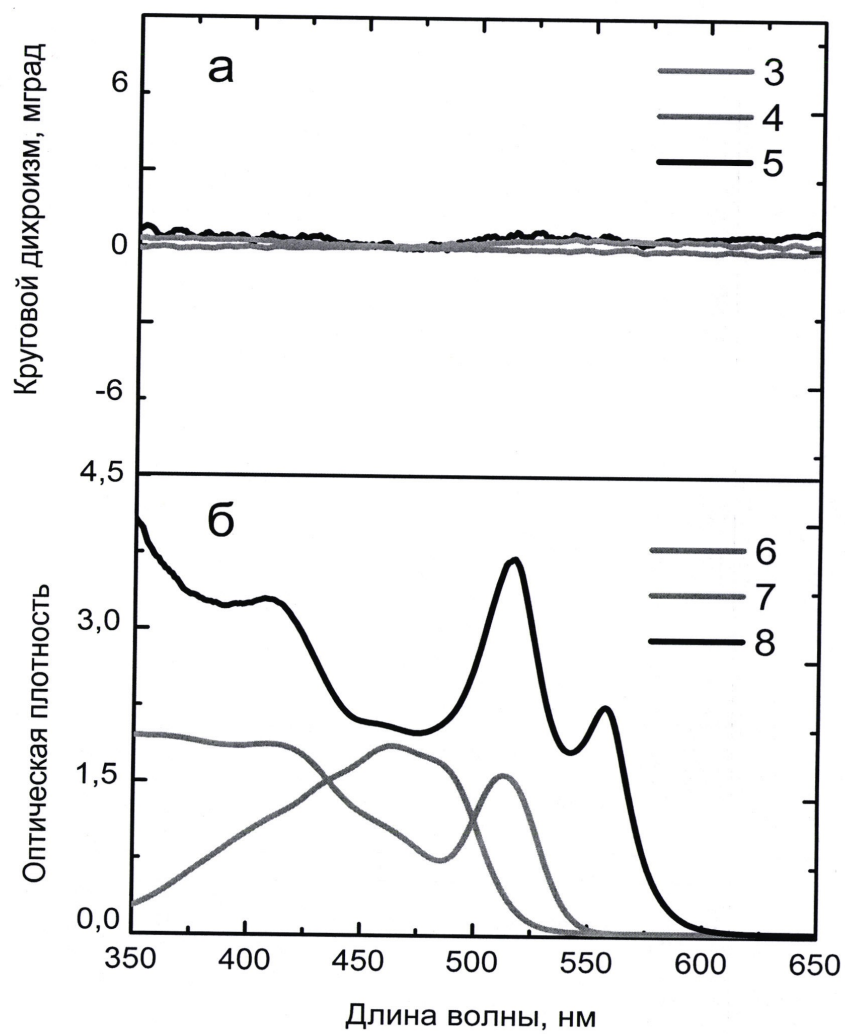
Фиг. 1.

**Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов**



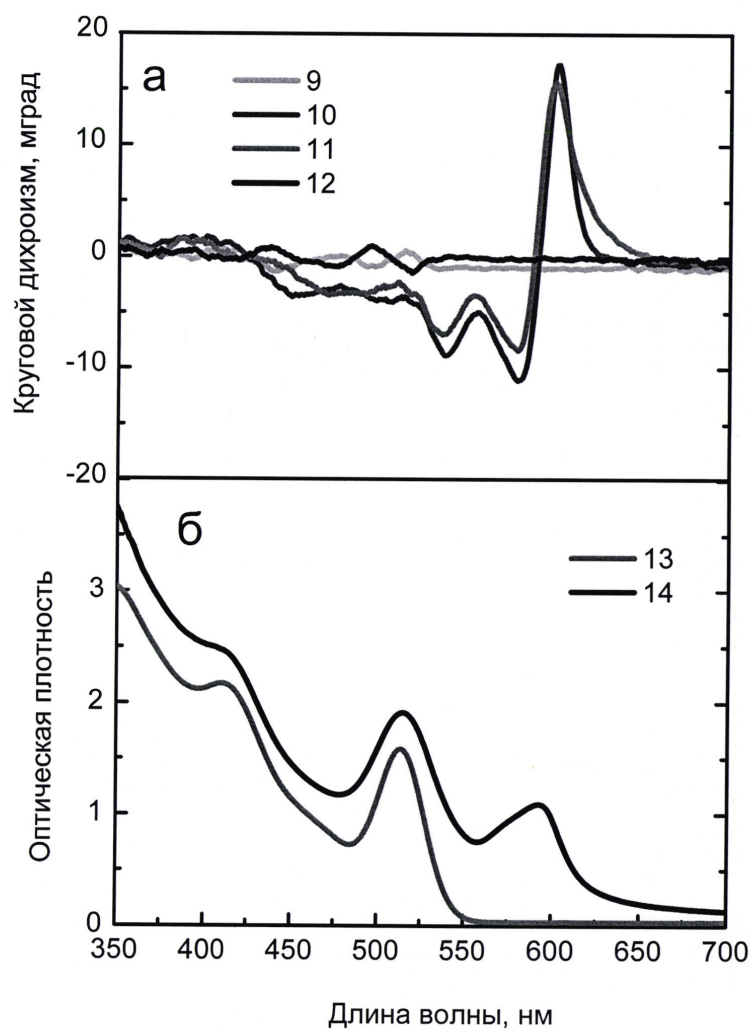
Фиг. 2.

Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов



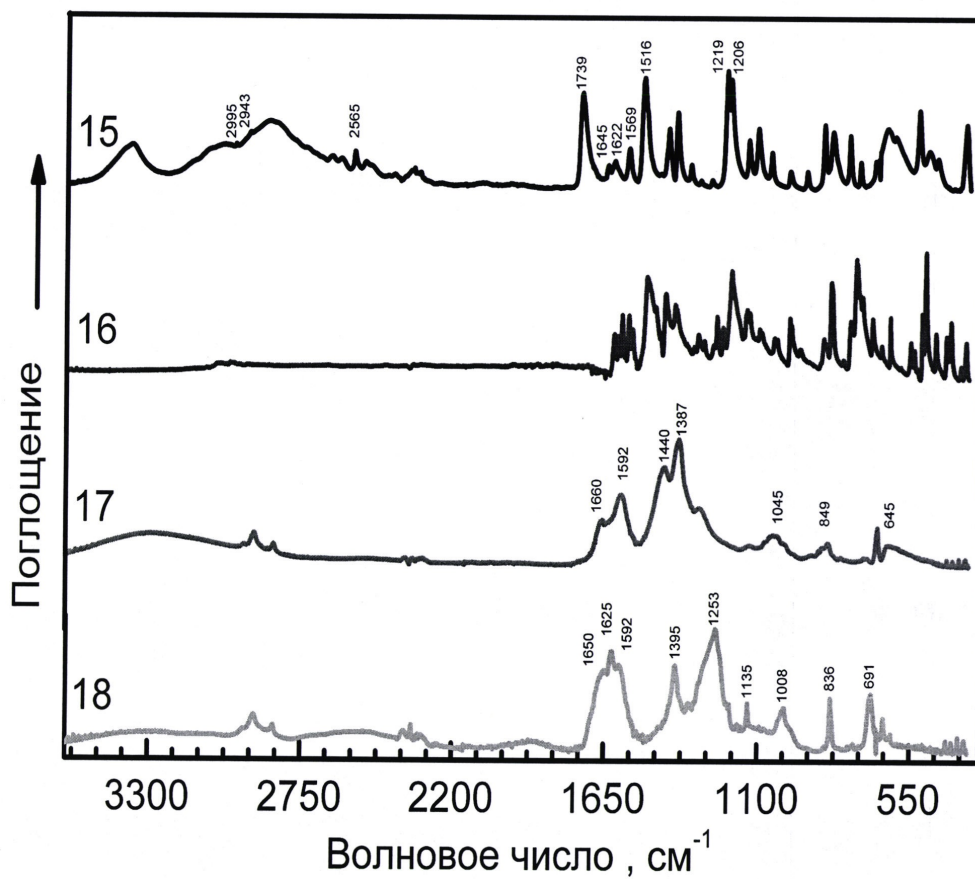
Фиг. 3.

**Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов**



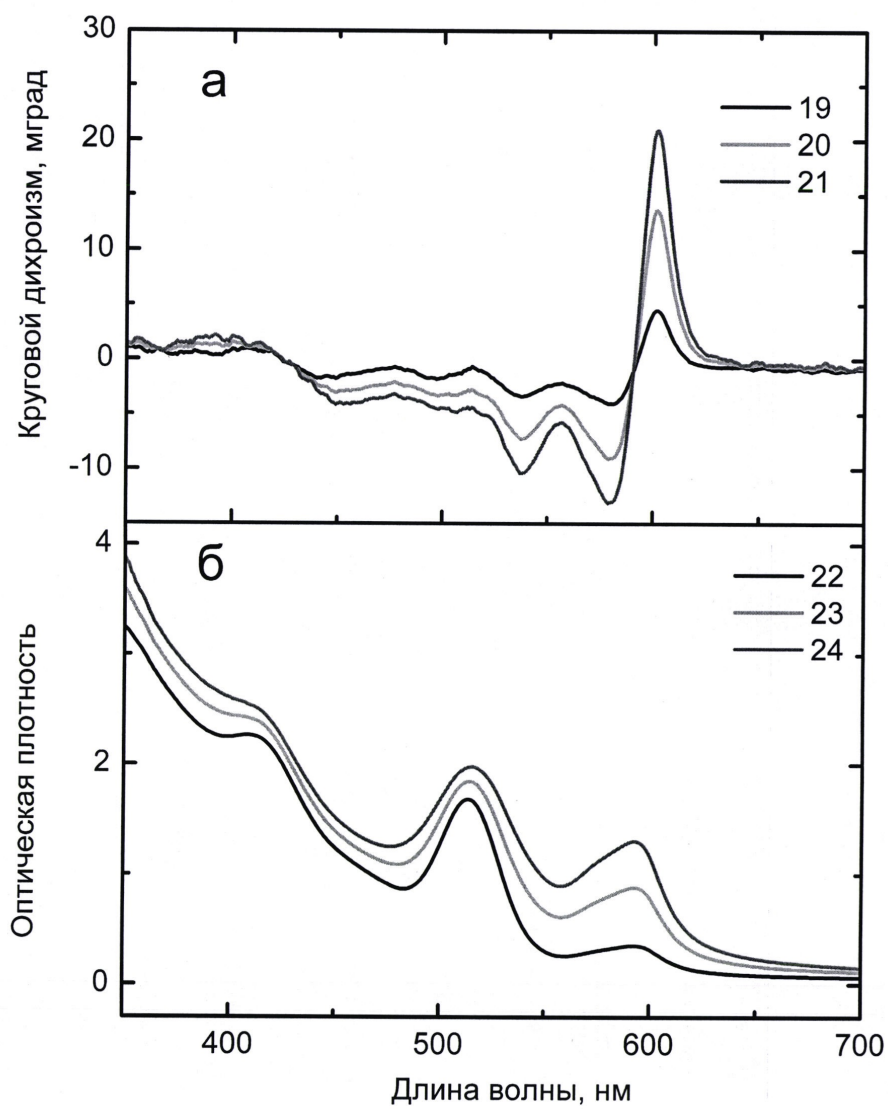
Фиг. 4.

Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов



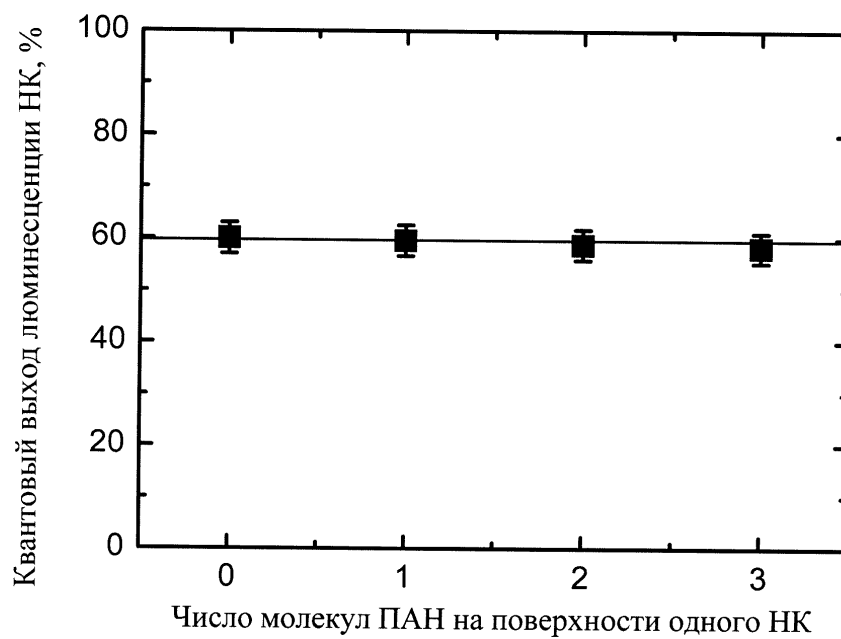
Фиг. 5.

**Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов**



Фиг. 6.

**Способ межфазного переноса люминесцирующих коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов**



Фиг. 7.