

Gołdyn Karolina
Jędrych Agnieszka
Pisarek Joanna
Rybak Paulina

opiekun: dr Joanna Wolska

Synteza i badania fizykochemiczne hybryd organiczno-nieorganicznych zbudowanych z ligandów promezogenicznych i nanocząstek złota

Projekt wykonany w ramach przedmiotu: *Zespołowe projekty studenckie 2*

1. Cel projektu
2. Wstęp teoretyczny
 - a. nanocząstki złota
 - b. ciekłe kryształy
 - c. materiały hybrydowe
3. Techniki pomiarowe
 - a. TEM
 - b. SAXS
 - c. POM
4. Badania własne
 - a. synteza ligandów promezogenicznych
 - b. synteza nanocząstek metodą Brust-Schiffrina
 - c. otrzymywanie materiałów hybrydowych
5. Analiza otrzymanych wyników
6. Wnioski i podsumowanie
7. Bibliografia

1. Cel

Celem projektu jest otrzymanie materiału hybrydowego organiczno-nieorganicznego o potencjalnym zastosowaniu w fotowoltaice oraz elektronice. Zaproponowany materiał składa się z nanocząstek złota o średnicy 1.5 ± 0.2 nm, których powierzchnia zmodyfikowana jest molekułami organicznymi. Otrzymany system nanocząstka-ligand wykazuje właściwości ciekłokrystaliczne.

2. Wstęp teoretyczny

a) Nanocząstki złota

Nanocząstki, choć jeszcze nie pod tą nazwą, zostały odkryte już w starożytnym Rzymie i wykorzystywane do barwienia ceramiki, m. in. pucharu Likurga. Wtopione w szkło nanocząstki złota sprawiają, że kielich może przybierać dwie różne barwy (Rys. 1). Obserwowany w świetle odbitym jest zielony. Z kolei gdy światło przechodzi przez ścianki kielich przybiera czerwoną barwę.



Rys. 1. Puchar Likurga w świetle (a) odbitym, (b) przechodzącym przez Puchar Likurga¹.

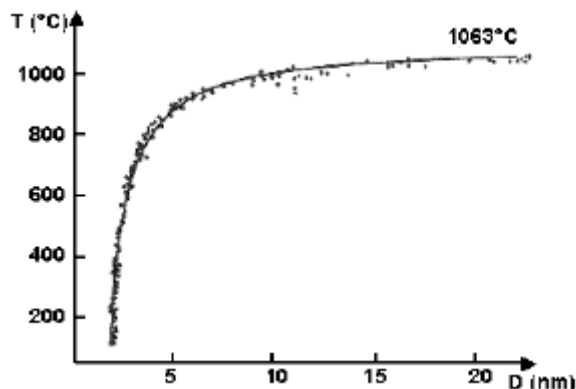
Dziś nanotechnologia to pręźnie rozwijająca się dziedzina nauki, której początki sięgają drugiej połowy XX wieku. Jej mianem określa się projektowanie, tworzenie, analizę oraz użytkowanie materiałów, którego rozmiar przynajmniej wzdłuż jednego z kierunków nie przekracza 100 nm. Jest to przedział, którego krańce z jednej strony wyznaczają odległości typowe dla pojedynczych atomów ($10^{-9}/10^{-10}$ m), z drugiej zaś odnoszą się do odległości spotykanych w ciele stałym (10^{-7} m). Tak dalece posunięta miniaturyzacja materiału wiąże się ze zmianami właściwości fizycznych mierzonych względem kierunku, w którym dokonano redukcji. Efekty te objawiają się zmianą reaktywności chemicznej, przewodnictwa cieplnego oraz elektrycznego i właściwości optycznych oraz magnetycznych. Widocznym gołym okiem efektem jest zmiana barwy koloidu nanocząstek w zależności od rozmiarów zdyspergowanych obiektów (Rys. 2).



Rys. 2. Barwa roztworu nanocząstek złota w zależności od średnicy nanoobjektów².

Proces zmniejszania rozmiarów układu można również rozpatrywać w kontekście zmiany stosunku liczby atomów powierzchniowych do liczby atomów objętościowych. Zarówno stosunek powierzchni do objętości jak i powierzchnia właściwa są odwrotnie proporcjonalne do wielkości cząstek. Po przetworzeniu jednej złotej obrączki (2.5g) na

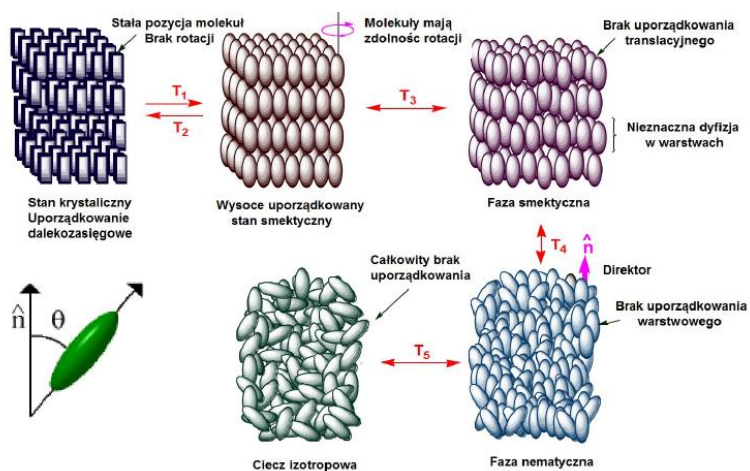
nanocząstki, otrzymana powierzchnia wynosiłaby 1250 m², czyli więcej niż powierzchnia dwóch kortów tenisowych. Liczba atomów powierzchniowych znacząco wpływa również na wartość energii powierzchniowej a ona z kolei ma wpływ na wartość temperatury topnienia (Rys. 3).



Rys. 3. Wykres zależności temperatury topnienia złota w zależności od rozmiarów cząstek je tworzących³.

b) Ciekłe kryształy:

Ciekłe kryształy są samoorganizującymi się układami łączącymi w sobie zarówno mobilność jak i różne stopnie uporządkowania na poziomie molekularnym, supramolekularnym oraz makroskopowym⁴. Substancje te są doskonałym przykładem organizowania się materii w celu obniżenia energii całego układu poprzez najbardziej dogodnie dla niego energetycznie układy przestrzenne i wszelkiego rodzaju oddziaływania (van der Waalsowskie, dipolarne, kwadrupolarne, przeniesienia ładunku, koordynacyjne czy też oddziaływania π - π). Dzięki swej dużej czułości na wpływ warunków zewnętrznych takich jak pole elektryczne, magnetyczne i efekty powierzchniowe znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym oraz optoelektronicznym⁵. Na rys. 4 przedstawiono przykładowe przejścia pomiędzy różnymi fazami ciekłokrystalicznymi.

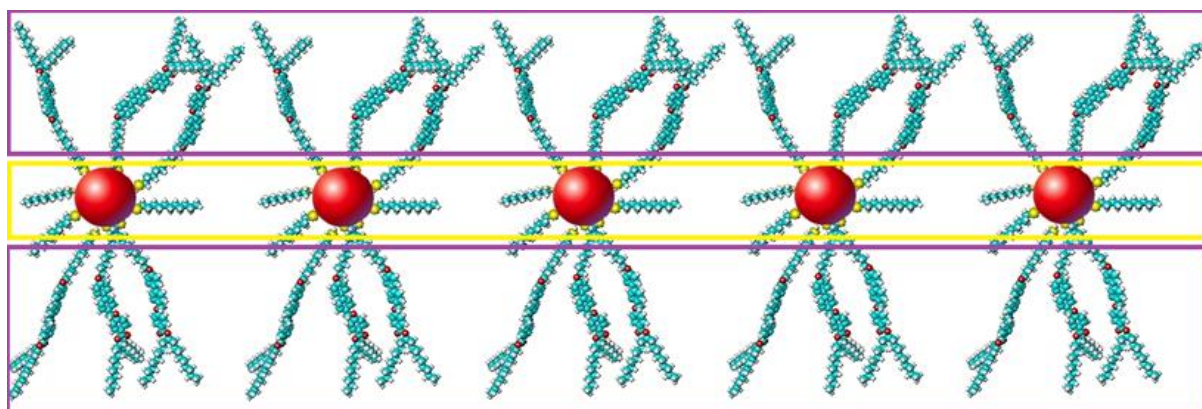


Rys. 4. Wyidealizowany przebieg zmiany uporządkowania faz ciekłokrystalicznych.

c) Materiały hybrydowe:

Optyczne właściwości nanocząstek złota są szczególnie ciekawym zagadnieniem badawczym. Przy zmniejszeniu skali wielkości obserwujemy zupełnie inne właściwości materiałowe niż w przypadku materiału objętościowego. Nanocząstki złota samoistnie nie mają jednak skłonności do organizowania się w uporządkowane struktury a jest to warunek konieczny, aby móc wykorzystywać ich właściwości w pełni. Jedną z metod opracowaną przez naukowców jest dostarczanie na powierzchnię nanocząstek związków chemicznych, których właściwości można zmieniać poprzez czynniki zewnętrzne, jak temperatura czy rodzaj rozpuszczalnika. Przykładem takich związków są wspomniane w poprzednim punkcie ciekłe kryształy. Modyfikując powierzchnię nanocząstek ligandami mezogenicznymi wymuszamy ułożenie nanocząstek w zorganizowane struktury⁶.

Tworząc takie hybrydy dostajemy możliwość wpływania na uporządkowanie nanostruktur zewnętrznym parametrem, którym w naszym przypadku jest temperatura. Ciekłe kryształy opłaszczając powierzchnie nanocząstek tworzą warstwę organiczną, która wymusza organizację nanocząstek. Na Rys. 5 widać model uporządkowania nanocząstek. Ligandy tworzą warstwy organiczne, pomiędzy którymi porządkują się nanocząstki.



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie modyfikacji powierzchni NP oraz organizacji nanocząstek za pomocą ligandów ciekłokrystalicznych o różnych długościach.

W celu otrzymania materiałów hybrydowych, po syntezy ligandów oraz pierwotnie opłaszczonych nanocząstek złota, wykonuje się dynamiczną wymianę ligandów. Przytoczony proces polega na mieszaniu ze sobą komponentów przez odpowiednią ilość czasu, w zależności od wielkości nanocząstek. Jest to metoda Murray'a. Dla większych nanocząstek wymiana dokonuje się po około 12 godzinach, natomiast dla mniejszych po około trzech dniach.

Odpowiednia modyfikacja powierzchni zapewnia nanocząstkom stabilizację oraz określa ich właściwości. Taka funkcjonalizacja reguluje interakcje z otaczającym środowiskiem, wpływa na ich zachowanie - zapobiega grupowaniu się i agregacji.

3. Techniki pomiarowe:

a) Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Jedną z metod obrazowania i badania struktury materiałów jest transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Do tworzenia obrazów wykorzystuje się tu oddziaływanie elektronów z materią. Podstawę mikroskopu TEM stanowi kolumna, wewnątrz której zachodzi pomiar. Elektrony uwalniane z katody są przyspieszane dzięki różnicy potencjałów pomiędzy anodą i katodą. Przyspieszone elektrony są formowane przez układ soczewek elektromagnetycznych. Odpowiednie przesłony odcinają dopływ elektronów rozproszonych. Dla dostatecznie cienkich próbek padające elektrony mogą przejść przez badany materiał. Obraz z takich wiązek można uzyskać korzystając z układu obiektywu i soczewek.

b) Dyfrakcja rentgenowska w zakresie niskich kątów (SAXS)

Niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS) wykorzystuje dyfrakcję tegoż promieniowania pod niewielkimi kątami (od kilku do kilkunastu stopni). Metoda ta pozwala wyznaczyć rozmiar nanocząstek, sposób ich uporządkowania czy odległości międzywarstwowe jak i pomiędzy nanocząstkami w warstwie. Padające promieniowanie odbija się od ich kolejnych warstw, a na podstawie tak uzyskanych danych dyfrakcyjnych można wyznaczyć średnicę nanocząstek wraz z długością zaadsorbowanych do nich ligandów. Służy do tego równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta,$$

gdzie:

n- rząd odbicia, λ - długość padającego promieniowania, d- odległość między płaszczyznami krystalograficznymi (w tym przypadku jest to odległość między nanocząstkami), Θ - kąt odbicia mierzony w eksperymencie dyfrakcyjnym.

c) Optyczna mikroskopia polaryzacyjna (POM)

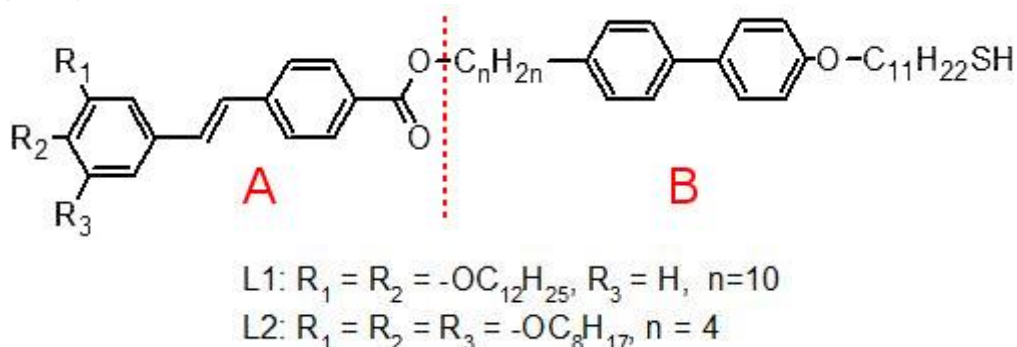
Optyczna mikroskopia polaryzacyjna (POM) służy do badań związków posiadających zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. Między źródłem światła i okulem znajdują się dwa polaryzatory ustawione względem siebie pod kątem 90° . Między polaryzatorami umieszczona jest próbka. Pierwszy z polaryzatorów polaryzuje światło w określonej płaszczyźnie. Takie promieniowanie po przejściu przez próbkę pada na drugi z polaryzatorów, tzw. analizator. Jeśli badany materiał skręca płaszczyznę polaryzacji światła, to promieniowanie po przejściu przez próbkę będzie posiadało składową przepuszczaną przez analizator- widoczny będzie obraz. W przeciwnym wypadku, tj. gdy próbka nie jest optycznie czynna analizator nie przepuści promieniowania i obraz nie powstanie.

4. Badania własne

a) Synteza ligandów promezogenicznych

W pierwszym etapie prac, zaprojektowane zostały ligandy o budowie przedstawionej na rysunku 6. Molekuła składa się z dwóch rdzeni promezogenicznych: stilebnowego zawierającego grupę estrową oraz bifenylowego. Oba rdzenie połączone są kilkunastowym łańcuchem. Z jednej strony cząsteczka zakończona jest kilkoma łańcuchami terminalnymi, a z drugiej jedenastowym łańcuchem z grupą merkaptanową. Celem syntezy było uzyskanie dwóch ligandów różniących się ilością i długością łańcuchów terminalnych oraz długością łącznika między sztywnymi częściami molekuly.

- ligand L1: dwa dwunastowęglowe łańcuchy terminalne oraz dziesięciowęglowy łącznik ($n = 10$)
- ligand L2: trzy ośmiowęglowe łańcuchy terminalne oraz czterowęglowy łącznik ($n = 4$)



Rys. 6. Schemat budowy ligandów.

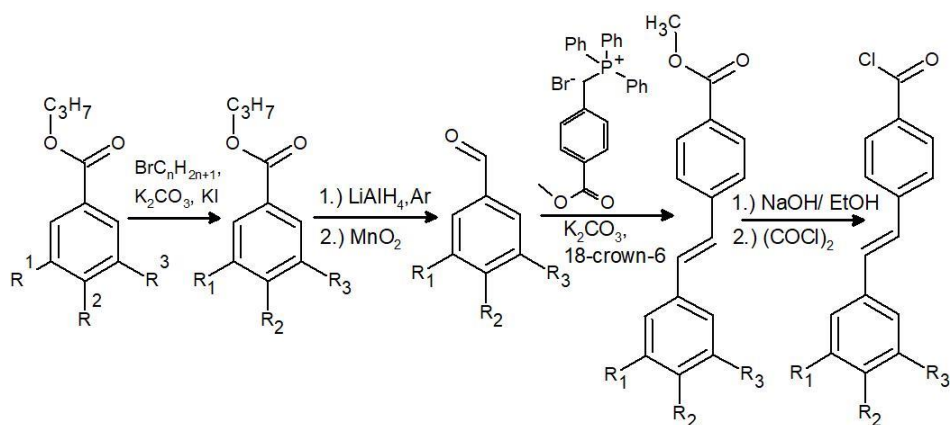
Do otrzymania wyżej omówionych molekuł posłużono się kilkietapową syntezą organiczną polegającą na równoległym otrzymaniu fragmentów A i B.

Następnie, obie części zostały połączone prowadząc do otrzymania tioli - ligandów.

Synteza ligandu L2 została zatrzymana na etapie łączenia fragmentów A i B, z uwagi na bardzo niską wydajność reakcji, co uniemożliwiło wykorzystanie ligandu do modyfikacji powierzchni nanocząstek.

Część A

Pierwszym etapem otrzymywania części A była reakcja Williamsona, w wyniku której, do estru propylowego kwasu 3,4-dihydroksybenzoesowego (dla ligandu L1) lub estru propylowego kwasu 3,4,5-trihydroksybenzoesowego (dla ligandu L2) dołączono odpowiednio: bromek dodecyłu lub bromek oktyłu. Następnie, przy użyciu tetrahydroglianianu litu, zredukowano otrzymane produkty do alkoholi oraz utleniono do aldehydów tlenkiem manganu. W kolejnym etapie, w wyniku reakcji Wittiga, wprowadzono do molekuł wiązanie stilebnowe. Następnie przeprowadzono hydrolizę zasadową, by otrzymane produkty przeprowadzić w chlorki kwasowe. Schemat syntezy przedstawiono na Rys. 7.



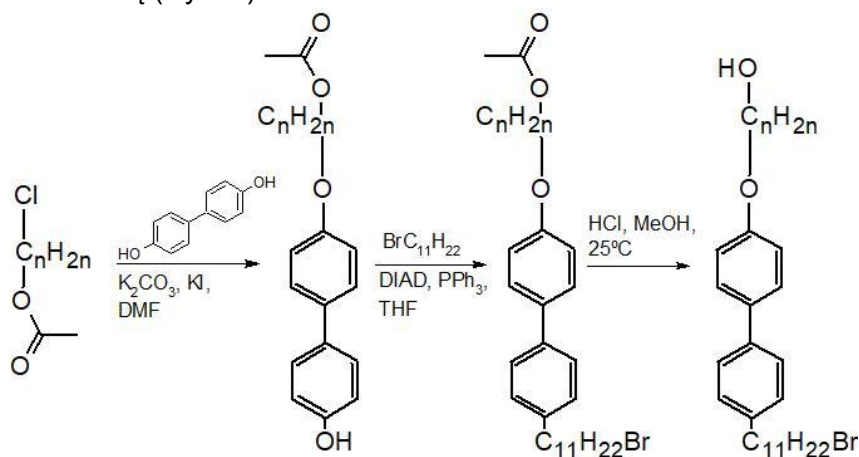
L1: $R_1 = R_2 = -OC_{12}H_{25}$, $R_3 = H$, $n=10$

L2: $R_1 = R_2 = R_3 = -OC_8H_{17}$, $n = 4$

Rys. 7. Schemat części A syntezy ligandów.

CZĘŚĆ B

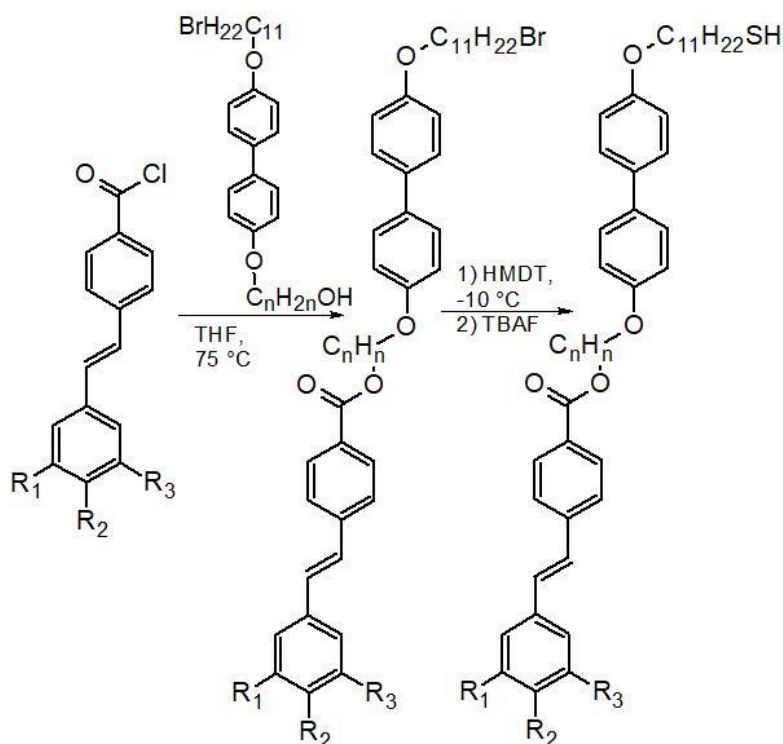
W pierwszym etapie otrzymywania części B, w reakcji Williamsona, do octanu 4-chlorobutyłu lub octanu 10-chlorodecyłu przyłączono ugrupowanie bifenylowe. Następnie, wykorzystując reakcję Mitsunobu, wprowadzono jedenasto węglowy łańcuch zakończony bromem. Ostatnim etapem syntezy była hydroliza kwasowa która przekształciła ester w pochodną alkoholową (Rys. 8).



Rys. 8. Schemat części B syntezy ligandów

CZĘŚĆ C

Ostatnim etapem syntezy było połączenie części A oraz B wyniku reakcji estryfikacji. Finalny produkt otrzymano poprzez wymianę bromu na grupę merkaptanową, której źródłem był siarczek di(trimetylosilowy) (HMDT). Reakcję prowadzono w obecności TBAFu w atmosferze argonu.



L1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}_3 = \text{H}$, $n=10$

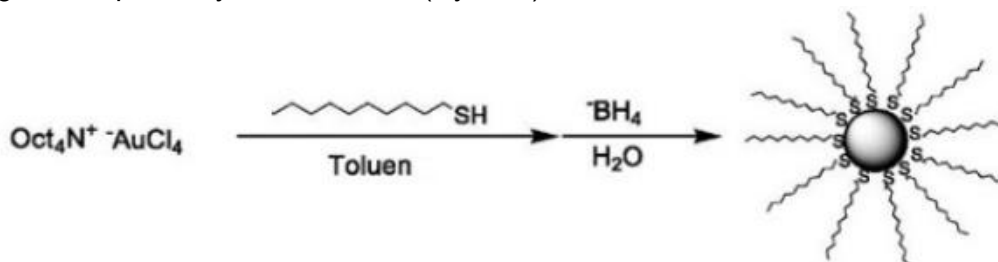
L2: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = -\text{OC}_8\text{H}_{17}$, $n = 4$

Rys. 9. Schemat syntezy ligandów.

b) Synteza nanocząstek metodą Brust-Schiffrina

Metoda Brust-Schiffrina pozwala na otrzymywanie nanocząstek złota o średnicy od 1 do 5 nm pokrytych tiolami alifatycznymi⁷. Otrzymane tą metodą nanocząstki wykazują szereg zalet: są rozpuszczalne w środowisku niepolarnym, stabilne w szerokim zakresie temperatur, w wielu rozpuszczalnikach organicznych, nie utleniają się na powietrzu, nie są wrażliwe na działanie wody oraz wykazują dużą stabilność przez wiele miesięcy.

W metodzie tej wykorzystywane są jony chlorozłotowe, które w pierwszym etapie reakcji przenoszone są z fazy wodnej do toluenowej za pomocą przenośnika fazowego. Rolę przenośnika mogą spełniać różne czwartorzędowe sole amoniowe. Następnie, po dodaniu odpowiedniego tiolu alkilowego cała mieszanina jest redukowana za pomocą borowodoru sodu zgodnie z poniższym schematem (Rys. 10).

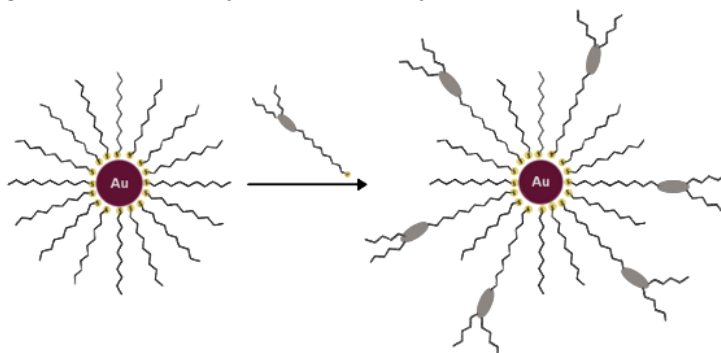


Rys. 10. Schemat syntezy Brust.

c) Otrzymywanie materiałów hybrydowych

W celu otrzymania układów hybrydowych organiczno-nieorganicznych przeprowadzono wymianę ligandów pierwotnych, czyli alkanotoli otaczających nanocząstki złota na ligandy promezogeniczne zsyntezowane wcześniej, tzw. ligandy wtórne.

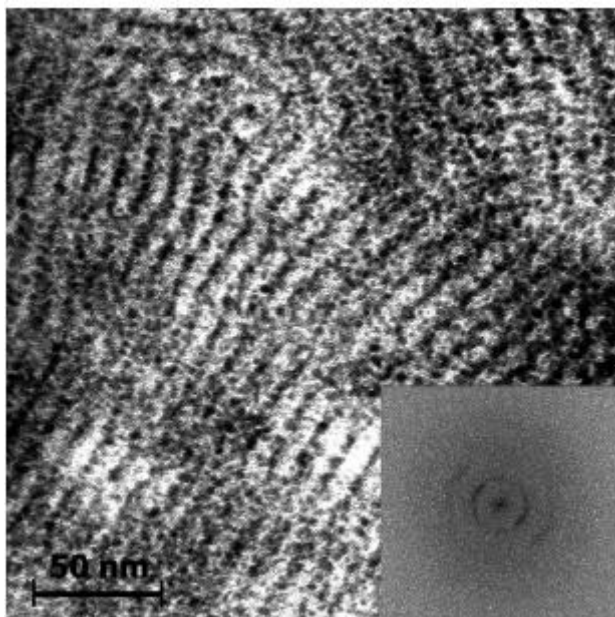
Reakcja ta polega na intensywnym mieszaniu zawieszonych w toluenie nanocząstek i ligandu, podczas którego następuje stopniowa wymiana ligandów (Rys. 11). Warto wspomnieć iż, jedynie część ligandów pierwotnych zostanie wymieniona.



Rys. 11. Schemat wymiany ligandów

5. Analiza otrzymanych wyników

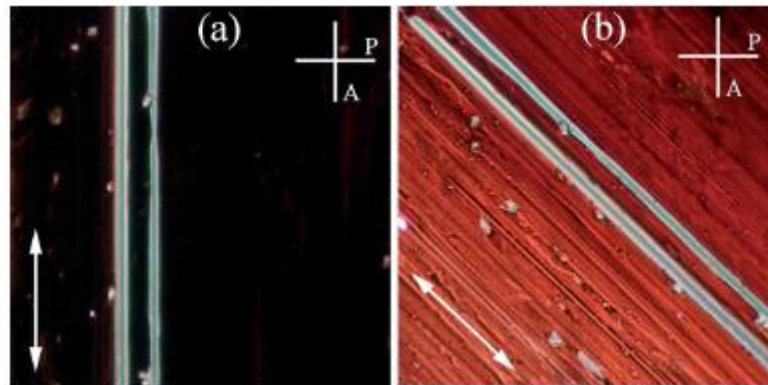
Na rys. 12 przedstawiono zdjęcie otrzymanego materiału hybrydowego Au@L1 uzyskane dzięki transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Nanocząstki pokryte ligandem promezogenicznym wykazują lamelarne uporządkowanie (warstwowe).



Rys. 12. Zdjęcie TEM materiału hybrydowego Au@L1

Wykonano również obserwacje materiału Au@L1 pod mikroskopem polaryzacyjnym. Próbki zostały przygotowane poprzez rozcieranie wzdłuż jednego kierunku. Gdy kierunek rozcierania

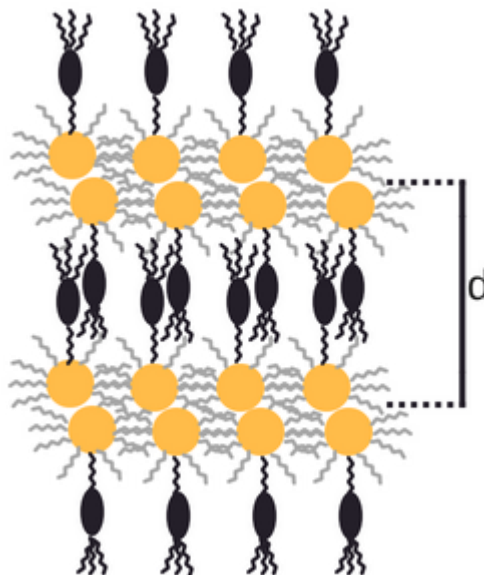
jest zgodny z kierunkiem polaryzatora (Rys. 13a), światło ulegało wygaszeniu. Natomiast gdy próbka została obrócona o kąt 45 stopni (Rys. 13b), światło przechodziło bez wygaszenia.



Rys. 13. Obrazy próbki Au@L1 spod mikroskopu polaryzacyjnego (przy skrzyżowanych polaryzatorach). Uporządkowanie wymuszono poprzez rozcieranie w kierunku wskazywanym przez strzałkę.

a) kierunek rozcierania równoległy do analizatora, b) po obróceniu o kąt 45 stopni

Pomiary z wykorzystaniem techniki SAXS pozwoliły na wyznaczenie odległości międzywarstwowych oraz temperatur przejść fazowych. Próbka Au@L1 wykazywała właściwości charakterystyczne dla fazy smektycznej aż do temperatury 165 stopni. Po przekroczeniu tego progu próbka przechodzi w fazę izotropową. Grubość uformowanych warstw (odległość d na Rys. 14) wynosi 10.2 - 10.8 nm. Z kolei odległość między nanocząstkami w warstwie wynosi 3.1 nm. Długość liganda wtórego szacuje się na 6.8 nm. Oznacza to, że łańcuchy ligandów wtórnych interkalują. Analiza powyższych danych wskazuje również, że nanocząstki układają się w dwuwarstwy.



Rys. 14. Schemat ułożenia warstw nanocząstek pokrytych L1.

6. Wnioski i podsumowanie

Podsumowując, podczas projektu otrzymano nanocząstki złota pokryte mieszaniną ligandów: alkanotolioli oraz molekuł promezogenicznych. Uzyskane hybrydy wykazują uporządkowanie dalekiego zasięgu właściwe ciekłym kryształom w szerokim zakresie temperatur. Faza organiczna wykazuje pewien stopień uporządkowania organizacyjnego mezogenicznych rdzeni prowadzące do optycznej dwójłomności fazy.

7. Bibliografia

- ¹ I. Freestone et al, Gold Biuletin, 2007, 40, 270
- ² M. Notariani et al., Solar Energy, 2014, 106, 23
- ³ Ph. Buffat and J-P. Borel, Physical Review A, 1976, 13, 2287
- ⁴ M. Grzelczak et al., ACS Nano, 2010, 4, 3591
- ⁵ J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, Liquid crystals with nano and microparticles, ISSN: 1793-737X, pp. 11-95
- ⁶ J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, Liquid crystals with nano and microparticles, ISSN: 1793-737X, pp. 571-603
- ⁷ M. Brust et al., Journal of Chemical Society, 1994, 7