

# SYNTEZA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI NOWYCH MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH ZŁOŻONYCH Z NANOCZĄSTEK METALI SZLACHETNYCH POKRYTYCH LIGANDAMI ZAWIERAJĄCYMI SEMIFLUOROWANE ŁAŃCUCZY POLIKATENOWE

Martyna Turek, Maciej Bagiński, Wiktor Lewandowski

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,  
Pracownia Syntezy Nanomateriałów Organicznych i Biomolekuł,  
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

## Synteza nanocząstek

### Wstęp

Materiały plazmoneczne złożone z nanocząstek metali cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na ich potencjalne zastosowania jako metamateriały, w elektronice oraz fotonice. Technologie te wykorzystują zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmonowego.

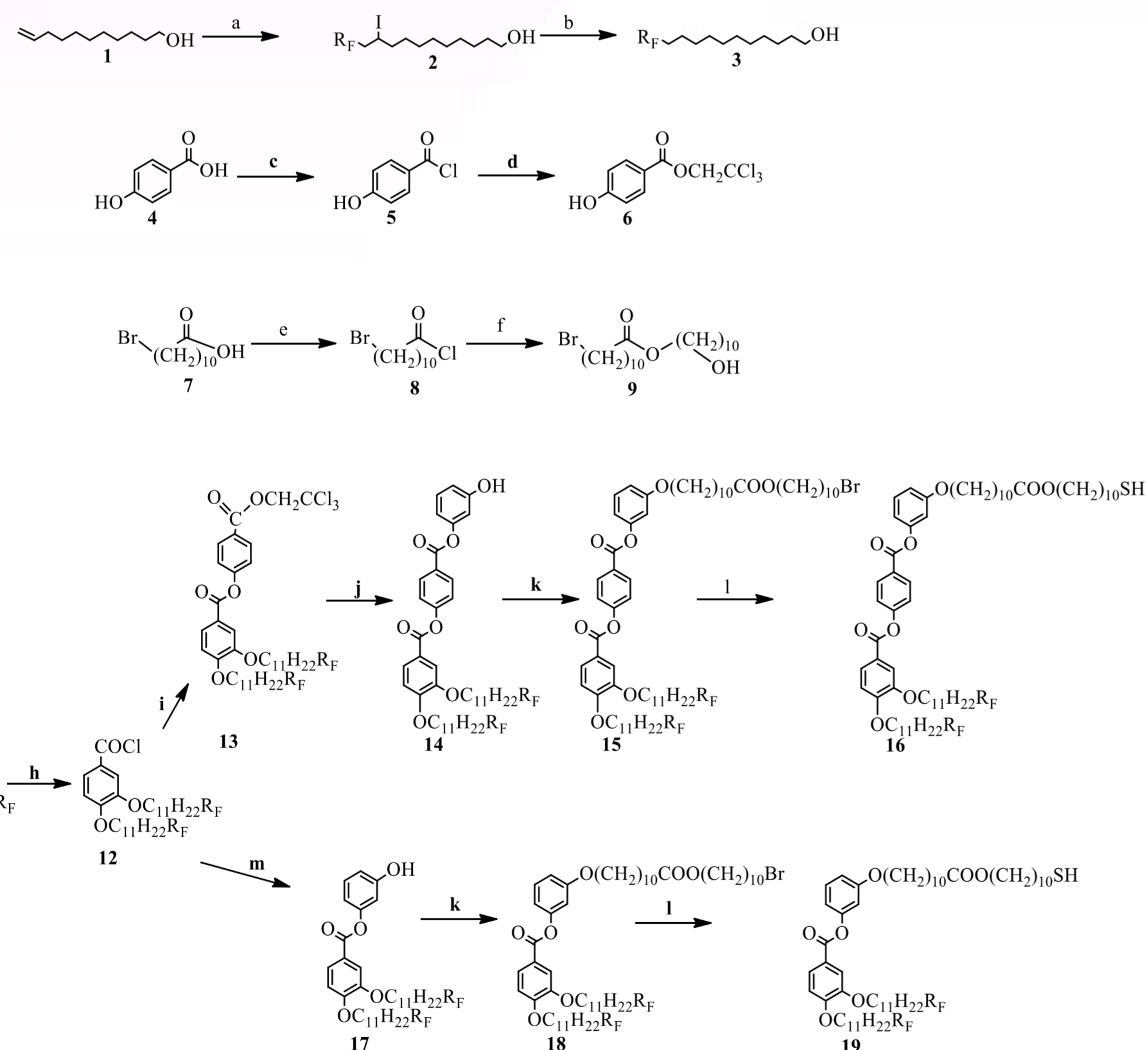
Jednak, aby w pełni wykorzystać potencjał drżący w tego typu materiałach konieczne jest opracowanie metod, które pozwolą na otrzymanie materiałów o precyzyjnie kontrolowanych odstępach międzycząstkowych, odwracalnym przełączaniu struktury oraz krótkich czasach jej reorganizacji. Przeprowadzone dotychczas badania pokazują, że wymienione kryteria mogą spełnić materiały złożone z nanocząstek metali pokrytych odpowiednio zaprojektowanymi ligandami ciekłokrystalicznymi.

Celem mojej pracy jest zwiększenie odpowiedzi strukturalnej oraz optycznej nanomateriałów opartych na sferycznych nanocząstkach złota o średnicy 2 oraz 4 nm poprzez wykorzystanie do modyfikacji ich powierzchni nowych ligandów polikatenowych.

### Synteza organiczna

W ramach mojej dotychczasowej pracy przeprowadziłam wieloetapową syntezę organiczną, dzięki której otrzymam dwa ligandy polikatenowe zawierające w swojej strukturze dwa terminalne łańcuchy semifluorowane w pozycji orto względem siebie. Otrzymane związki różnią się między sobą z liczbą pierścieni aromatycznych.

Schemat przedstawiający wykonaną syntezę znajduje się poniżej (Rys. 1).

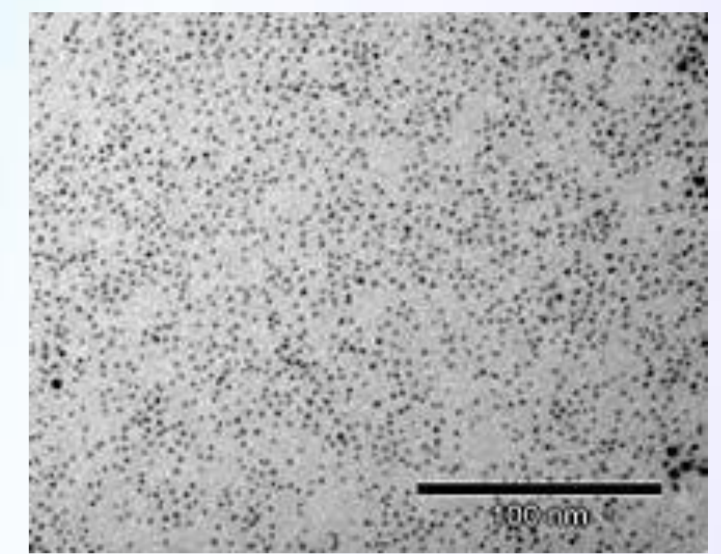


a.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  b.  $\text{HI}$  (55%),  $\text{Zn}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , rfx c.  $\text{SOCl}_2$ , THF, DMF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  d.  $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  e.  $(\text{COCl}_2)$ , DMF, DCM f. dekan-1,10-diol, pirydyna, DMAP, THF g. 3, ultradźwięki DIAD,  $\text{PPh}_3$  h. 1)  $\text{KOH}/\text{EtOH}$ , rfx 2)  $(\text{COCl}_2)$ , toluen, rfx i. 6, DMAP, TEA, THF, j. 1)  $\text{Zn}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , THF 2)  $(\text{COCl}_2)$ , toluen, rfx 3) rezorcyna, TEA, THF, DMAP k.  $\text{Ph}_3\text{P}$ , DIAD, THF, ultradźwięki l. 9, HMDST, TBAF, THF m. rezorcyna, TEA, THF, DMAP

Rys.1. Schemat syntez serii ligandów ciekłokrystalicznych z semifluorowanymi łańcuchami terminalnymi.

### Otrzymywanie nanocząstek złota o średnicy 2 nm (N1)

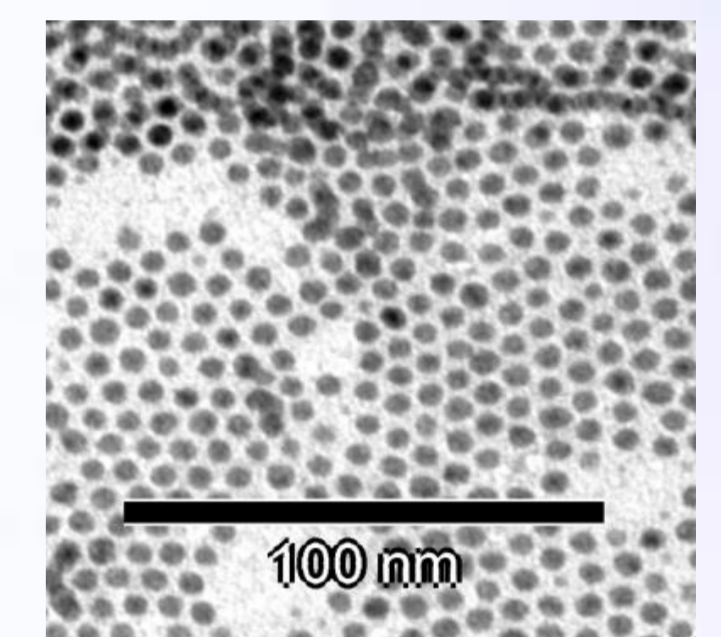
Pierwszym etapem syntezy 2nm nanocząstek złota jest transfer jonów  $\text{AuCl}_4^-$  (prekursor złota) z fazy wodnej do fazy organicznej za pomocą przenośnika fazowego, którego rolę pełni czwartorzędowy związek amoniowy -TOAB (ang. tetraoctylammonium bromide). Następnie, w obecności dodekanoliu zachodzi reakcja redox w której rolę reduktora pełni borowodurek sodu  $\text{NaBH}_4$ . Tiol alkilowy stanowi ligand pierwotny dla powstających nanocząstek.



Rys. 2. Zdjęcie TEM frakcji nanocząstek złota o średnicy 1.9 nm pokrytych dodekanotiolem.

### Otrzymywanie nanocząstek złota o średnicy 4 nm (N2)

Reakcja przebiega w układzie dwufazowym wodny-cykloheksan. Cykloheksanowy roztwór dodecyloaminy poddaje się reakcji z wodnym roztworem formaldehydu. Powstaje produkt pośredni, który jest reduktorem dla wprowadzanych jonów złota. Odtwarza się dodecyloamina, która stanowi ligand stabilizujący dla powstających nanocząstek. Dodatek nadmiaru dodekanoliu powoduje wymianę pokrycia powierzchni nanocząstek. Otrzymane według powyżej opisanej metody sferyczne nanocząstki złota o średnicy 3.8 nm pokazane są na załączonym obok zdjęciu TEM (Rys. 3).



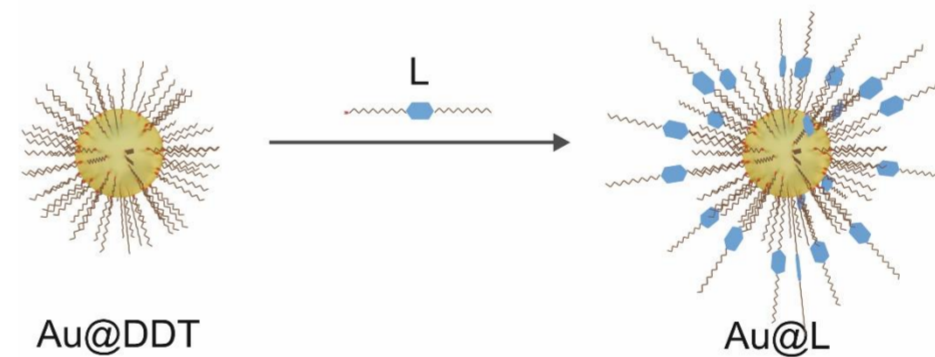
Rys. 3. Zdjęcie TEM nanocząstek złota o średnicy 3.8 nm pokrytych dodekanotiolem.

### Synteza materiałów hybrydowych

Dzięki przeprowadzeniu reakcji wymiany ligandów (schemat na Rys.4) otrzymane wcześniej ligandy mogą zostać wprowadzone na powierzchnię nanocząstek. Dotychczas otrzymałam dwa rodzaje finalnych nanomateriałów:

**Materiał 1-** N1/L1 oraz **Materiał 2-** N2/L1

Nadmiar niezwiązanych z powierzchnią nanocząstek tioli został usunięty przez kilkukrotne powtórzenie procedury polegającej na wytrąceniu i odwirowaniu nanocząstek (wolne ligandy pozostają w supernatancie).



Rys.4. Schematyczne przedstawienie reakcji wymiany ligandów.

### Badanie dynamicznej samoorganizacji materiałów

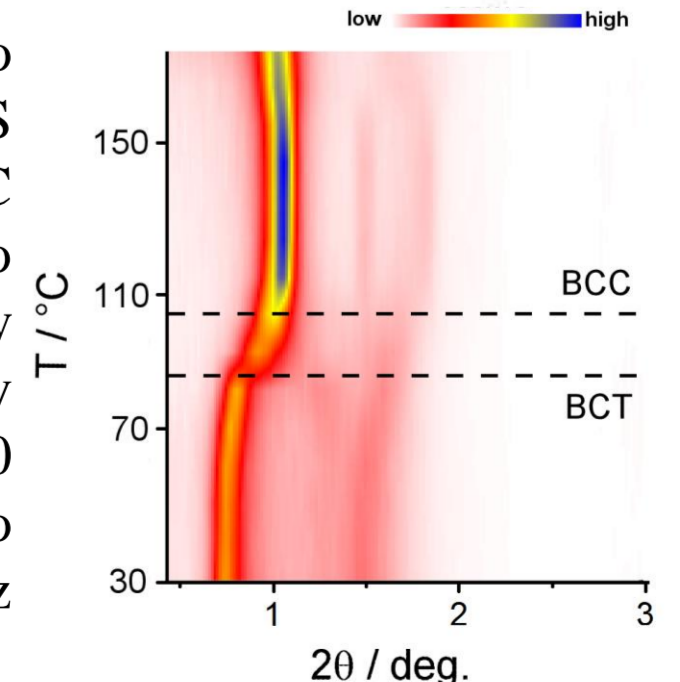
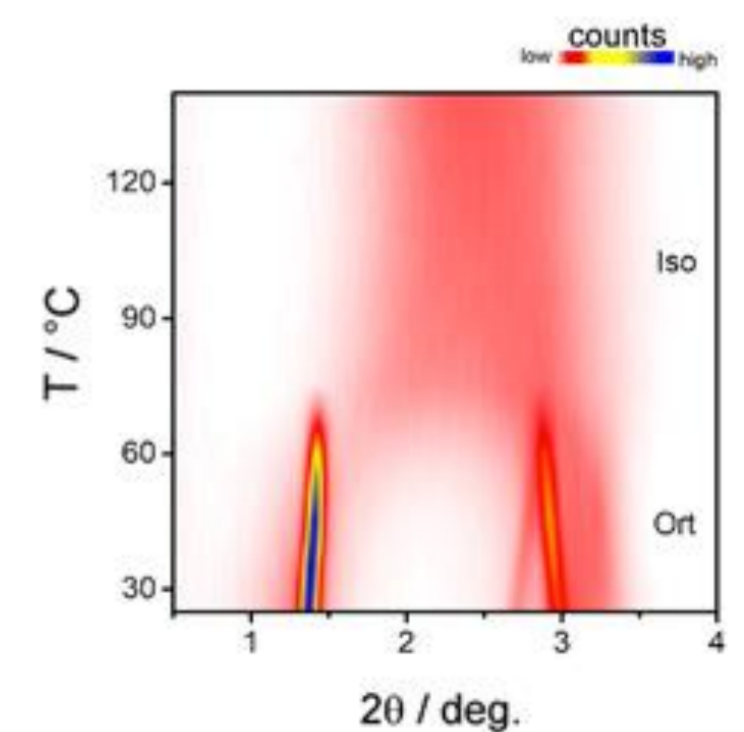
Przeprowadzone zostały badania mające na celu ocenę zmian struktury otrzymanych materiałów w funkcji temperatury. Badania te były prowadzone przy zastosowaniu techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXRD).

**Materiał 1 (N1/L1)**

W zakresie temperatur 30-70 °C obserwujemy ułożenie tetragonalne z wymiarami komórki elementarnej odpowiednio  $a = 2.9$  oraz  $c = 6.5$  nm. W temperaturze 70 °C zachodzi wyraźne przejście fazowe, w wyższych temperaturach obserwujemy izotropowe ułożenie nanocząstek ze średnią odległością wynoszącą 3.8 nm.

**Materiał 2(N2/L1)**

Za pomocą dopasowania sygnałów rentgenowskich do modelu teoretycznego z użyciem programu TOPAS określiliśmy iż w zakresie temperatur 30-80 °C nanocząstki tworzą strukturę warstwową. Warto zwrócić uwagę iż obecność polikatenowych ligandów prowadzi do znacznej odległości (11.0 nm) pomiędzy warstwami nanocząstek. W zakresie temperatur 80-110 C dochodzi do reorganizacji struktury materiału do fazy regularnej przestrzennie centrowanej (bcc) z parametrem komórki elementarnej  $a = 12.0$  nm.



Rys. 5. Mapa ewolucji dyfraktogramu SAXRD dla materiałów: (a) N1/L1; (b) N2/L1

### Wnioski oraz plany kontynuacji badań:

- 1) Modyfikacja powierzchni nanocząstek za pomocą otrzymanych ligandów polikatenowych pozwala na uzyskanie rekonfigurowalnych układów opartych na obu rodzajach przygotowanych nanocząstek złota.
- 2) W analogiczny sposób zostaną przygotowane materiały: N1/L2 oraz N2/L2. W przypadku materiałów złożonych z nanocząstek N2 dodatkowo zostaną przeprowadzone pomiary UV-VIS mające na celu określenia zmiany położenia pasma absorpcji towarzyszącym obserwowanym zmianom struktury materiałów.