



## ХИМИЯ

УДК 544.77, 535.372

### СИНТЕЗ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ЯДРО – ОБОЛОЧКА

Е. С. Сперанская, В. В. Гофтман, А. О. Дмитриенко,  
В. П. Дмитриенко, Т. А. Акмаева, Д. В. Потапкин, И. Ю. Горячева

Саратовский государственный университет  
E-mail: speranskaya\_es@yahoo.com

Синтезированы полупроводниковые квантовые точки структуры ядро – оболочка на основе селенида кадмия. Для увеличения яркости флуоресценции ядра селенида кадмия диаметром менее 3 нм были покрыты сульфидом цинка, ядра селенида кадмия с большим диаметром были покрыты по методу послойного наращивания оболочками сульфида кадмия и цинка. Для перевода полученных гидрофобных квантовых точек в воду использовали метод замены лигандов и покрытие амфифильным полимером. Показано, что квантовые точки, покрытые полимером, имеют более высокие квантовый выход и стабильность по сравнению с гидрофильными нанокристаллами, полученными путём замены лигандов.  
**Ключевые слова:** квантовые точки, гидрофилизация, амфифильный полимер, флуоресценция.

#### Synthesis of Hydrophobic and Hydrophilic Core – Shell Quantum Dots

E. S. Speranskaya, V. V. Gofman, A. O. Dmitrienko, V. P. Dmitrienko,  
T. A. Akmaeva, D. V. Potapkin, I. Yu. Goryacheva

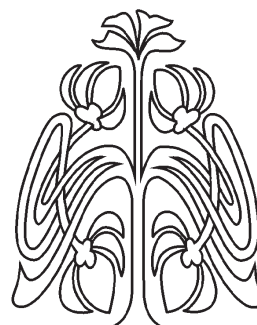
Semiconductor CdSe-based core – shell quantum dots were produced. To enhance fluorescence brightness CdSe cores with diameter less than 3 nm were covered with zinc sulfide, CdSe cores with diameter more than 3 nm were covered by successive ionic layer adsorption and reaction method with cadmium sulfide and zinc sulfide. To transfer the obtained hydrophobic quantum dots to water solutions ligand exchange method and coating with amphiphilic polymer were used. It was shown that quantum dots covered with polymer have higher quantum yield and stability compared to hydrophilic quantum dots obtained by ligand exchange method.

**Key words:** quantum dots, hydrophilization, amphiphilic polymer, fluorescence.

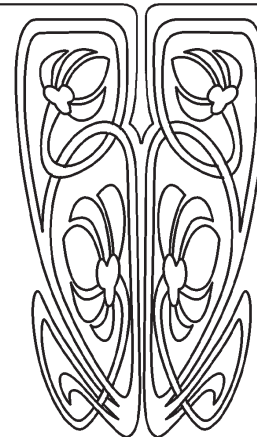
#### Введение

Полупроводниковые флуоресцентные нанокристаллы (или квантовые точки – КТ) находят широкое применение в качестве биометок для визуализации биологических объектов, в иммунохимическом анализе. По ряду свойств КТ выгодно отличаются от традиционных органических флуорофоров. В частности, КТ имеют высокую фотостабильность, узкие симметричные спектры флуоресценции и коэффициент экстинкции порядка  $10^5$ – $10^7$  л/(моль·см) [1–3].

К полупроводниковым КТ относят нанокристаллы, размеры которых меньше радиуса экситона Бора для данного материала [2, 4]. В таких нанокристаллах наблюдается размерный эффект: оптические свойства – ширина запрещенной зоны (а следовательно, и положение спектральных полос) и коэффициент экстинкции – зависят от размеров наночастиц и их формы [5]. Например, меняя размер КТ селенида кадмия (CdSe), можно получить



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





люминесценцию всех цветов видимой области: от голубого ( $d$  (КТ CdSe)~2 нм) до красного ( $d$  (КТ CdSe)~6 нм) [6]. Кроме того, широкие спектры поглощения КТ позволяют использовать источник света с одной длиной волны для возбуждения флуоресценции в нанокристаллах разного размера, что значительно упрощает оформление мультианализа и визуализацию биологических объектов с метками–КТ [7,8].

Полупроводниковые КТ, применяемые в качестве биометок, должны быть водорастворимыми, так как конъюгацию КТ с биомолекулами проводят в водных растворах. Для получения водорастворимых нанокристаллов существуют два основных пути: либо синтезируют КТ непосредственно в водной фазе; либо получают КТ в органических растворителях, а затем переводят нанокристаллы в водные растворы. Как правило, КТ, синтезированные непосредственно в водных фазах, имеют более широкое распределение частиц по размерам и меньший квантовый выход по сравнению с нанокристаллами, полученными при высоких температурах в органических растворителях [9].

Наиболее широко применяемыми в иммунохимии являются КТ на основе селенида кадмия: изменяя размер КТ CdSe, можно получить флуоресценцию во всём видимом диапазоне спектра (450–650 нм), кроме того, синтез КТ CdSe на сегодняшний день детально изучен [7]. Для свойств КТ решающую роль играет состояние поверхности, поскольку из-за малого размера нанокристаллов большая часть атомов находится на поверхности. Дефекты на поверхности приводят к безызлучательной рекомбинации носителей заряда [7, 10], и как следствие, к низкому квантовому выходу флуоресценции. Этим объясняется невысокая яркость КТ CdSe, однако яркость КТ может быть значительно увеличена путём наращивания на них неорганической оболочки из более широкозонного полупроводника со схожей кристаллической решёткой. В качестве оболочки для селенида кадмия используют такие более широкозонные полупроводники, как сульфид цинка, сульфид кадмия, селенид цинка. Лучшей оболочкой для селенида кадмия считается сульфид цинка, так как из-за большой величины ширины запрещённой зоны (3.8 электрон-вольт для микрокристаллического сульфида цинка) ни электроны, ни дырки не проникают из ядер (CdSe) в оболочку сульфида цинка [11].

Для применения в качестве биометок КТ, полученные в органической фазе, необходимо перевести в водорастворимую форму. Для перевода гидрофобных КТ в воду используют два основных подхода: замену исходных лигандов на поверхности КТ на гидрофильные и покрытие

гидрофобных КТ амфифильными молекулами [12]. У каждого из этих методов есть достоинства и недостатки, однако в последнее время чаще используется второй подход, так как в ходе гидрофилизации не повреждается поверхность КТ и сохраняется изначальная яркость флуоресценции.

Данная работа посвящена синтезу КТ структуры ядро–оболочка на основе селенида кадмия с флуоресценцией в диапазоне 520–620 нм. Показано, что КТ состава CdSe/ZnS подходят для получения синей и зелёной флуоресценции, а более длинноволновое свечение может быть обеспечено нанокристаллами состава CdSe/CdS/ZnS. Полученные КТ были переведены в водные растворы путём покрытия гидрофобных КТ амфифильным полимером. Для сравнения КТ были также переведены в воду методом замены лигандов. Показано, что растворы КТ, покрытых полимером, более стабильные и яркие. Таким образом, КТ, покрытые амфифильным полимером, отвечают требованиям, которые ставятся перед флуоресцентными метками для применения в иммуноанализе.

#### Экспериментальная часть

**Реактивы.** Оксид кадмия (CdO, 99,99%), селен (Se, 99,99%), сера (S, 99%), ацетат цинка ( $Zn(OAc)_2$ , 99,99%), олеиновая кислота (ОК, 90%), октадецен-1 (ОДЕ, 90%), олеиламин (ОЛА, 70%), октадециламин (ОДА, 97%), мекраптопропионовая кислота (МПК, 99%), поли(малеиновый ангидрид-октадецен) (ПМАО,  $M \sim 30000\text{--}40000$ ), кумарин-2, родамин 6 G, этанол (безводный) были заказаны из Sigma-Aldrich; таблетки для приготовления солевого фосфатного буфера (Invitrogen, 00-3002), полиэфирамин Джеффамин M1000 (Huntsman), толуол, бутанол, хлороформ, ацетон (марки чда).

**Синтез гидрофобных КТ структуры ядро–оболочка. Получение ядер CdSe.** Ядра CdSe были синтезированы высокотемпературным синтезом в органическом растворителе [13]. Все синтезы проводились под инертной атмосферой. Использовали октадецен и заранее синтезированные прекурсоры кадмия (олеат кадмия в ОДЕ) и селена (селен, растворённый в ОДЕ). Для получения КТ CdSe подогрели смесь прекурсора кадмия (0,1 М) и ОДЕ (13 мл) в атмосфере азота до 260°C. При этой температуре в реакционную смесь быстро впрыскивали прекурсор селена (0,1 М), мольное отношение  $n(Cd) : n(Se) = 1:1$ . Температура при этом опускалась до 235 °C и поддерживалась на этом уровне в течение всего синтеза. Затем смесь охлаждали и очищали от непрореагировавших прекурсоров добавлением этанольно-бутанольной смеси



(V(этанол) : V(бутанол) = 3 : 2) до возникновения опалесценции. Смесь центрифугировали при 3000 об. в течение 5 мин, полученный осадок КТ растворяли в толуоле.

**Получение КТ состава CdSe/CdS/ZnS.** КТ состава CdSe/CdS/ZnS были получены методом послойного наращивания оболочек (известным в оригинальной литературе как Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR)) [14]. Прекурсоры цинка, серы (0,1 М) готовились по методикам, описанным ранее. Прекурсор кадмия (0,1 М) готовился нагреванием при 210 °С смеси оксида кадмия, олеиновой кислоты и ОДЕ (мольное отношение n(Cd):n(ОК) = 1:8). Для наращивания оболочек при комнатной температуре в колбе смешивали 6 мл ОДЕ и 1,5 г ОДА. Затем смесь нагревали до 100 °С под азотом, впрыскивали раствор ядер CdSe в толуоле (n(CdSe) ~ 1·10<sup>-7</sup> моль), выдерживали при этой температуре в течение часа. Раствор нагревали до 225 °С и попеременно впрыскивали прекурсоры металла и халькогенида с 10-минутным интервалом. Расчёт необходимых объёмов прекурсоров рассчитывался с учётом диаметра и концентрации КТ CdSe и кристаллических параметров CdS и ZnS по формулам [10]. Для очистки полученных КТ в реакционную смесь добавляли хлороформ (~1/5 от объёма смеси), затем приливали этанол до опалесценции. Смесь центрифугировали, полученный осадок КТ растворяли в толуоле.

**Получение КТ состава CdSe/ZnS.** Для наращивания оболочки сульфида цинка готовили прекурсоры цинка и серы. Прекурсор серы (0,1 М) был приготовлен растворением серы в ОДЕ при 150 °С, прекурсор цинка (0,1 М) – растворением ацетата цинка в смеси ОЛА и ОДЕ при 120 °С, мольное соотношение n(Zn) : n(ОЛА) = 1:8. Смесь прекурсоров цинка, серы и ОДЕ помещали в колбу, затем добавляли концентрированный раствор КТ CdSe в толуоле и поднимали температуру до 140 °С. Концентрация КТ CdSe в смеси составляла 10 мкмоль. Смесь выдерживали при 140 °С 1–4 ч, затем охлаждали и высаживали полученные КТ ацетоном. Полученный осадок КТ растворяли в толуоле.

**Гидрофилизация КТ. Перевод КТ в воду путём замены лигандов.** Для перевода КТ в водные растворы использовали меркаптопропионовую кислоту: КТ, растворённые в толуоле, добавляли к водному раствору меркаптопропионовой кислоты с pH ~ 10 (до такого pH раствор доводили добавлением концентрированного раствора КОН). Смесь оставляли мешать на ночь. КТ переходят из толуольной фазы в водную. Для удаления избытка МПК к водной фазе добавляли ацетон до опалесценции, и смесь центрифугировали

(3000 об. 5 мин). Полученный осадок КТ растворяли в фосфатном солевом буфере. К водным растворам КТ добавляли раствор денатурированного бычьего сывороточного альбумина (дБСА), раствор нагревали до 60 °С и выдерживали 0,5 ч. В нашей работе использовано мольное соотношение n(дБСА) : n(КТ) = 3–5. Раствор дБСА готовили согласно методике [1].

**Перевод КТ в воду путём покрытия амфифильным полимером.** Для получения амфифильного полимера 1 г поли(малеиновый ангидрид-октадецена) помещали в колбу и добавляли раствор полиэфирамина Джеффамин М 1000 (Jeffamine М 1000) в хлороформе (2,5 г Джеффамин в 15 мл хлороформа). Смесь оставляли на магнитной мешалке на ночь. Полученный полимер добавляли к КТ, растворённым в хлороформе (мольное отношение n(КТ) : n(полимер) = 1:40 – 1:100. После 12 ч перемешивания к смеси добавляли водный раствор щёлочи (pH ~ 12) и подключали к водоструйному насосу. При этом хлороформ медленно испаряется, а КТ, покрытые полимером, становятся растворимыми в водной фазе. После испарения всего хлороформа водный раствор центрифугировали для избавления от возможных агрегатов (4000 об. 10 мин).

**Характеристика свойств КТ.** Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре SHIMADZU 1800, спектры флуоресценции снимали на флуориметре Perkin Elmer LS55. Для определения квантового выхода флуоресценции готовили растворы с одинаковым поглощением при длине волны возбуждения, в качестве сравнения использовали красители кумарин 2 (КВ = 93% при λ<sub>возб</sub> = 365 нм) и родамин 6Ж (КВ = 95% при λ<sub>возб</sub> = 490 нм). Рентгенограммы были записаны на дифрактометре Дрон 3.0. Для измерения на дифрактометре концентрированный раствор КТ в гексане помещали на стеклянную подложку и оставляли высушиваться в вытяжном шкафу.

## Результаты и их обсуждение

**Синтез ядер CdSe.** Ядра селенида кадмия были получены высокотемпературным синтезом в органическом растворителе октадецене с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора. На рис. 1 показано, как смещается спектр поглощения квантовых точек во время синтеза. У первых двух аликвот экситонный пик отсутствует, что свидетельствует о несформированности кристаллов, хорошо сформированные кристаллы получаются спустя ~1 мин синтеза. Очевидно, что в таких условиях можно получать квантовые точки с диаметром >2,5 нм и экситонным пиком >495 нм. Для получения ядер с меньшим диаметром необ-

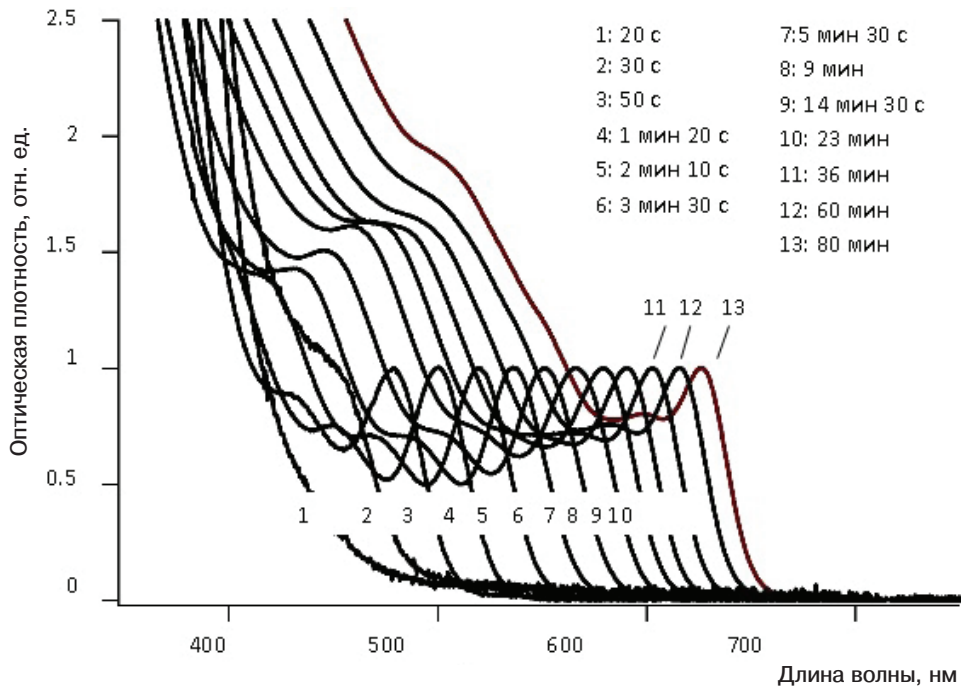


Рис.1. Изменение спектра поглощения КТ CdSe со временем синтеза

ходимо использовать помимо олеиновой кислоты другие стабилизаторы, например триоктилфосфин оксид [15]. Диаметр КТ и их концентрация в растворе были оценены по спектру поглощения [13]. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные таким образом КТ CdSe имеют кристаллическую структуру сфалерита.

#### Наращивание оболочек на ядрах CdSe.

В КТ структуры ядро–оболочка оболочка более широкозонного полупроводника пассивирует поверхность флуоресцирующего ядра – уменьшает число свободных валентностей, которые могут служить ловушками для носителей заряда, тем самым значительно повышая КВ флуоресценции. Также оболочка пространственно отделяет флуоресцирующее ядро от окружающей среды, таким образом уменьшается чувствительность оптических свойств к внешним изменениям. В результате КТ структуры ядро–оболочка обладают значительно большим КВ и фотостабильностью по сравнению с исходными ядрами КТ [10].

В данной работе структуры ядро–оболочка были получены двумя способами.

Суть метода послойного наращивания (SILAR-метод) заключается в попеременном добавлении прекурсоров металла и халькогенида в раствор КТ CdSe при высоких температурах [14]. Для эффективного наращивания оболочки необходимо, чтобы ядро и оболочка имели одинаковую кристаллическую структуру и близкие параметры кристаллической решётки [16]. Поэтому при наращивании оболочек на ядрах селенида кадмия по

данному методу между селенидом кадмия и сульфидом цинка помещают слой селенида цинка или сульфида кадмия, которые имеют промежуточные между CdSe и ZnS параметры кристаллической решётки (табл. 1) [10]. Разница между шириной запрещённой зоны CdSe и шириной запрещённой зоны CdS или ZnSe недостаточна, чтобы и электроны, и дырки оставались только в ядрах CdSe.

Таблица 1

Параметры кристаллических решёток халькогенидов кадмия и цинка

Полупроводник	Постоянная кристаллической решётки, Å	Ширина запрещённой зоны, эВ
CdSe	6,05	1,74
CdS	5,83	2,49
ZnS	5,42	3,61

Поэтому наращивание оболочек CdS или ZnSe на ядрах CdSe сопровождается значительным смещением максимумов поглощения и флуоресценции в красную область спектра [14]. На рис. 2 показано, как меняется спектр поглощения при наращивании на селениде кадмия трёх оболочек CdS и двух оболочек ZnS. При добавлении прекурсоров сульфида кадмия происходит сильное смещение в длинноволновую область спектра, при наращивании оболочки сульфида цинка смещения практически не происходит, после наращивания второй оболочки сульфида цинка спектр немного передвигается в коротковолновую часть спектра,

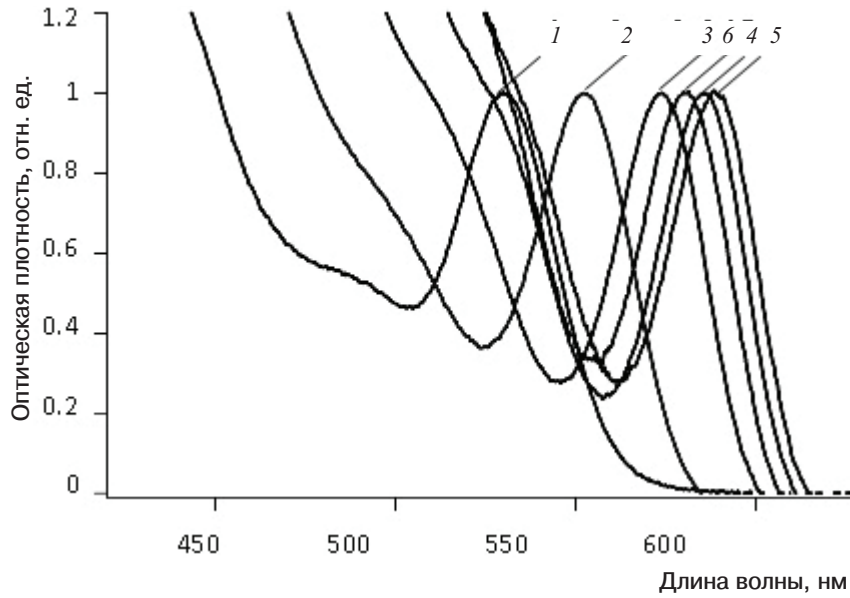


Рис. 2. Изменение спектров поглощения в процессе наращивания оболочек для точек состава CdSe/3CdS/2ZnS: 1 – CdSe, 2 – CdSe/CdS, 3 – CdSe/2CdS, 4 – CdSe/3CdS, 5 – CdSe/3CdS/ZnS, 6 – CdSe/3CdS/2ZnS

что, вероятно, связано с образованием твёрдого раствора сульфида цинка-кадмия и уменьшением диаметра флуоресцирующей части КТ. На-

ращивание оболочек приводит к значительному увеличению КВ флуоресценции (рис. 3, а, табл. 2). При этом ширина пиков остаётся неизменной.

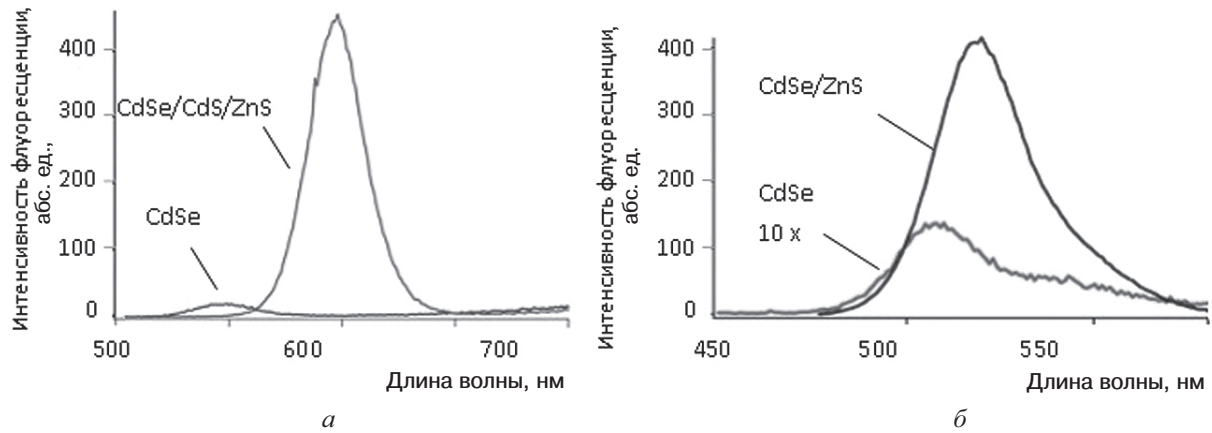


Рис. 3. Спектры флуоресценции КТ до и после наращивания оболочек: а – КТ состава CdSe/CdS/ZnS; б – КТ состава CdSe/ZnS

Таблица 2

Квантовые выходы растворов КТ

КТ	$\lambda$ (флуор.)	Растворитель	Лиганд	КВ, %
CdSe	510	Толуол	ОК	1.5
CdSe/ZnS	520	Толуол	ОЛА	45
CdSe/ZnS	520	Вода	МПК, дБСА	10
CdSe/ZnS	520	Вода	Полимер	40
CdSe	550	Толуол	ОК	1.5
CdSe/CdS/ZnS	597	Толуол	ОДА	37
CdSe/CdS/ZnS	597	Вода	МПК, дБСА	8
CdSe/CdS/ZnS	597	Вода	Полимер	35



Из-за сильного смещения спектров SILAR-методом получают, как правило, КТ на основе селенида кадмия с жёлтым и красным цветом свечения. Для получения КТ ядро-оболочка на основе CdSe с синим и зелёным цветом свечения применяют непосредственное наращивание сульфида цинка на селениде кадмия, поскольку в этом случае спектры флуоресценции КТ ядро-оболочка несильно изменяются по сравнению со спектрами ядер.

Ранее для получения КТ состава CdSe/ZnS использовались дорогие и крайне нестабильные реагенты-прекурсоры сульфида цинка – бис(триметилсилил)сульфид, диэтил цинка, синтез при этом проходил при высоких (>250°C) температурах. В последнее время получили распространение методы наращивания оболочки сульфида цинка с применением более стабильных прекурсоров сульфида цинка.

Для покрытия ядер CdSe оболочкой ZnS все прекурсоры сульфида цинка смешивались с ядрами селенида кадмия при комнатной температуре в атмосфере азота, затем смесь медленно нагревали до 140°C и выдерживали при этой температуре. Относительно низкая температура синтеза и медленный нагрев способствуют наращиванию оболочки сульфида цинка, а не зарождению отдельных ядер сульфида цинка. Количества прекурсоров цинка и серы, необходимые для получения заданной толщины оболочки ZnS, рассчитывали, используя параметры кристаллических решёток CdSe и ZnS [10].

На рис. 4 представлены спектры поглощения исходных ядер CdSe и КТ после наращивания оболочки. Экситонный пик только немного смещается в длинноволновую область. Это смещение, вызванное частичным проникновением экситона в оболочку, наблюдается и для других КТ состава CdSe/ZnS, полученных иными путями [7]. Для наблюдения за ходом реакции во время наращивания оболочек отбирались аликваты для измерения спектров поглощения и флуоресценции. Экситонный пик смещается в красную область спектра в первые 0,5–1 ч, затем его положение остаётся неизменным. Интенсивность флуоресценции начинает увеличиваться практически сразу после смешения прекурсоров ZnS и ядер CdSe и значительно возрастает в течение 2 ч синтеза, затем остаётся неизменной; после 3 ч синтеза наблюдается небольшое снижение интенсивности флуоресценции. После наращивания оболочки ZnS интенсивность флуоресценции значительно увеличивается (табл. 2, рис. 3, б). Кроме того, ширина пика флуоресценции практически не увеличивается при наращивании оболочки, что свидетельствует о сохранении исходного распределения частиц по размерам.

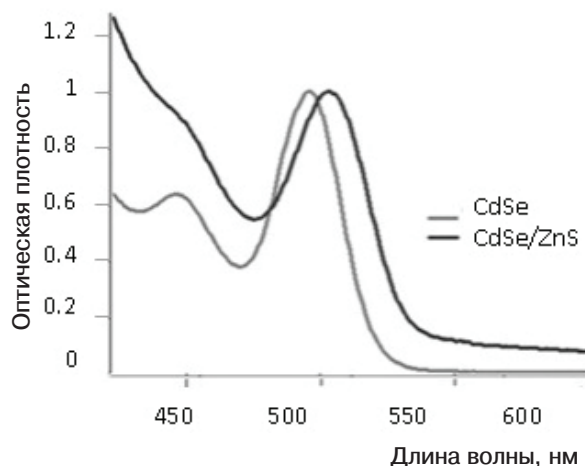


Рис. 4. Изменение спектра поглощения при наращивании оболочки ZnS на ядрах CdSe

**Перевод гидрофобных КТ CdSe/ZnS в водные растворы.** В данной работе гидрофобные КТ были переведены в воду по двум методам: путём замены лигандов на поверхности нанокристаллов на гидрофильные и покрытием КТ амфифильным полимером.

Исходный гидрофобный лиганд будет замещаться на гидрофильный в том случае, если гидрофильный лиганд имеет большее сродство к поверхности КТ, чем исходный [12]. Ранее было показано, что меркаптогруппа имеет наибольшее сродство к поверхности КТ, поэтому для гидрофилизации нанокристаллов по этому методу чаще всего используют гидрофильные лиганды с концевой меркаптогруппой. В нашей работе исходные гидрофобные лиганды (олеиламин, октадециламин) были замещены на МПК. Меркаптогруппа МПК связывается с поверхностными атомами цинка, а карбоксильная группа обеспечивает растворимость в воде и возможность конъюгации с биомолекулами [3, 8]. Известно, что при переводе в воду с помощью меркаптопроизводных КВ флуоресценции, как правило, уменьшается. Связано это с тем, что тиольные группы сильно тушат флуоресценцию [7]. Если оболочка сульфида цинка недостаточно равномерно покрывает флуоресцирующее ядро селенида кадмия, и создаются условия для непосредственного контакта меркаптогрупп с атомами кадмия – флуоресценция КТ резко уменьшается после перевода в воду. Таким образом, яркость КТ, переведённых в воду с помощью меркаптопроизводных, оказывается чувствительной к качеству оболочки из более широкозонного полупроводника. Кроме того, водные растворы КТ, покрытых МПК, не стабильны во времени: тиольные группы легко окисляются до дисульфидных. Для увеличения стабильности водных



растворов КТ использовали денатурированный бычий сывороточный альбумин (дБСА). Молекулы БСА содержат дисульфидные связи, которые могут быть восстановлены до тиольных, через которые и происходит связывание молекул белка с поверхностью КТ [1]. Объёмные молекулы дБСА создают хороший изолирующий слой между поверхностью КТ и внешним раствором, благодаря чему транспорт кислорода к поверхности затруднён, и водные растворы КТ, покрытых дБСА, стабильны во времени. КТ, покрытые меркаптопропиновой кислотой, стабильны в течение 3 дней, в то время как обработка дБСА позволяет получить растворы КТ, стабильные не менее полугода.

Как видно из табл. 2, после перевода в воду яркость флуоресценции водных образцов КТ, гидрофилизированных с помощью МПК, меньше, чем толуольных. Это свидетельствует о том, что изолирующий слой ZnS не покрывает равномерно флуоресцирующие ядра, присутствует взаимодействие между поверхностными атомами кадмия и меркаптогруппами.

По второму подходу КТ были переведены в водные растворы с помощью амфифильного полимера. Амфифильный полимер был синтезирован из недорогих реактивов: поли(малеиновый ангидрид-октадецена) и Джеффамина М1000. Первый реагент содержит в повторяющемся звене гидрофобную углеводородную цепочку и реакционноспособную группу малеинового ангидрида. Эта группа легко реагирует с аминогруппами с образованием амидной связи. Кроме того, происходит образование карбоксильной группы. Джеффамин представляет собой полиэфир с концевой аминогруппой. Таким образом, при взаимодействии этих двух реагентов происходит образование амфифильного полимера, содержащего гидрофобные цепи, гидрофильные полиэфирные цепи и реакционноспособные карбоксильные группы (рис. 5). Протекание реакции отслеживают по ИК-спектрам: при удачном синтезе колебания, характерные для карбонильных групп малеинового ангидрида, исчезают, а колебания карбонильной группы, входящей в состав карбоксильной, усиливаются.



Рис. 5. Схема синтеза амфифильного полимера

КТ структуры ядро-оболочка в органической фазе стабилизированы гидрофобными лигандами – олеиламином (в случае с CdSe/ZnS) и октадециламином (в случае с CdSe/CdS/ZnS). Амфифильный полимер своими углеводородными цепочками может взаимодействовать с этими лигандами по принципу гидрофоб-гидрофобного взаимодействия, а полиэфирные цепи обеспечивают водорастворимость КТ.

Основным преимуществом этого подхода является то, что в процессе гидрофизации исходные гидрофобные лиганды остаются на поверхности КТ, благодаря чему поверхность КТ не повреждается, и КВ флуоресценции уменьшается незначительно. Показано, что полученные таким образом гидрофильные КТ удерживают до 95% первоначальной яркости (см. табл. 2). Кроме того, полученные КТ стабильны в широком

интервале pH (3.5÷13), что позволит проводить реакции конъюгации в оптимальных условиях.

### Выводы

Были получены КТ структуры ядро-оболочка состава CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnS с флуоресценцией в интервале 520–620 нм. Показано, что для получения коротковолновой флуоресценции оптимальными являются КТ состава CdSe/ZnS, для получения более длинноволновой – состава CdSe/CdS/ZnS. Для гидрофизации КТ использовали два подхода – замена лигандов на гидрофильные и покрытие гидрофобных КТ амфифильным полимером. Первый подход отличается простотой выполнения, однако яркость гидрофильных образцов сильно зависит от качества оболочки сульфида цинка, поскольку тиольные группы тушат флуоресценцию. КТ,



покрытые амфифильным полимером, практически не теряют яркость после перевода в воду, поскольку исходные гидрофобные лиганды и поверхность КТ не претерпевают изменений во время процесса гидрофилизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-91167-ГФЕН\_а) и совместной программы «Михаил Ломоносов» Министерства образования и науки РФ и DAAD.*

### Список литературы

1. Wang Q., Kuo Y., Wang Y., Shin G., Ruengruglikit Ch., Huang Q. Soluble Denatured Bovine Serum Albumin-Coated CdTe Quantum Dots // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 16860–16866.
2. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. П. Флуоресцентные полупроводниковые кристаллы в биологии и медицине // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2, № 1–2. С. 160–173.
3. Gao X., Chan W. C. W., Nie Sh. Quantum-dot nanocrystals for ultrasensitive biological labeling and multicolor optical encoding // *J. of Biom. Optics*. 2002. Vol. 7. P. 532–537.
4. Drbohlavova J., Adam V., Kizek R., Hubalek J. Quantum dots – characterization, preparation and usage in biological systems // *Intern. J. Mol. Sci*. 2009. Vol. 10, № 2. P. 656–673.
5. Yu W. W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater*. 2003. Vol. 15, № 14. P. 2854–2860.
6. Hermanson G. T. Bioconjugate techniques. Second edition. Academic Press, Inc., 2008.
7. Lim S. J., Chon B., Joo T., Shin S. K. Synthesis and characterization of zinc-blende CdSe –based core/shell nanocrystals and their luminescence in water // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. P. 1744–1747.
8. Dzagli M. M., Canpean V., Iosin M., Mohou M. A., Astilean S. Study of the interaction between CdSe/ZnS core-shell quantum dots and bovine serum albumin by spectroscopic techniques // *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. 2010. Vol. 215, iss. 1. P. 118–122.
9. Aldana J., Wang Y.A., Peng X. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols // *J. Amer. Chem. Soc*. 2001. Vol. 123, № 36. P. 8844–8850.
10. Reiss P., Protière M., Liang L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. 2009. Vol. 5, iss. 2. P. 154–168.
11. Xia X., Liu Z., Du G., Li Y., Ma M. Structural evolution and photoluminescence of zinc-blende CdSe-blende CdSe/ZnS nanocrystals // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 13414–13420.
12. Lees E. E., Nguyen T. -L., Clayton A. H. A., Mulvaney P. The Preparation of Colloidally Stable, Water-Soluble, Biocompatible, Semiconductor Nanocrystals with a Small Hydrodynamic Diameter // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 1121–1128.
13. Capek R. K., Moreels I., Lambert K., Muynck D. De, Zhao Q., Tomme A. V., Vanhaecke F., Hens Z. Optical Properties of Zincblende Cadmium Selenide Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 6371–6376.
14. Li J. J., Wang Y. A., Guo W., Keay J. C., Mishima T. D., Johnson M. B., Peng X. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction // *J. Amer. Chem. Soc*. 2003. Vol. 125. P. 12567–12575.
15. Dai Q., Li D., Chen H., Kan S., Li H., Gao S., Hou Y., Liu B., Zou G. J. Colloidal CdSe Nanocrystals Synthesized in Noncoordinating Solvents with the Addition of a Secondary Ligand: Exceptional Growth Kinetics // *Phys. Chem. B* 2006. Vol. 110. P. 16508–16513.
16. Xie R., Kolb U., Li J., Basche Th., Mews A. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnS Multishell Nanocrystals // *J. Amer. Chem. Soc*. 2005. Vol. 127. P. 7480–7488.