



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **60080** (13) **U**

(51) МПК (2011.01)  
**C07C 279/02** (2006.01)  
**C09K 11/54** (2006.01)  
**C09K 11/89** (2006.01)  
**C09K 11/00**  
**C09K 11/02** (2006.01)  
**C09K 11/84** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) РОЗГАЛУЖЕНИЙ ГУАНІДИНОВІСНИЙ ОЛІГОМЕР ЯК СТАБІЛІЗАТОР ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК СУЛЬФІДУ КАДМІЮ**

1

2

(21) u201013758

(22) 19.11.2010

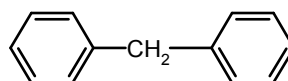
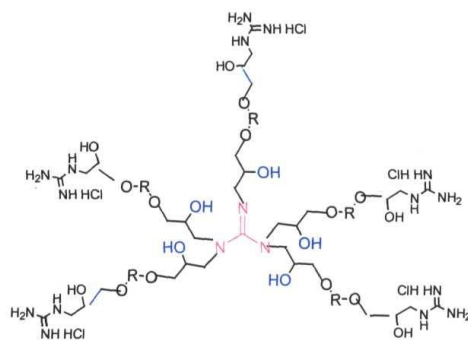
(24) 10.06.2011

(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.

(72) ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, ГРОДЗЬЮК ГА-  
ЛИНА ЯРОСЛАВІВНА, РАЄВСЬКА ОЛЕКСАНДРА  
ЄВГЕНІЇВНА, ЛЕМЕШКО ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇ-  
ВНА, БАТОГ ОЛЕГ ПЕТРОВИЧ, ШЕВЧЕНКО ВА-  
ЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, КУЧМІЙ СТЕПАН ЯРО-  
СЛАВОВИЧ

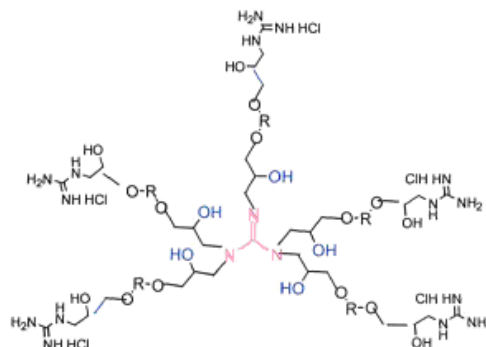
(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІ-  
МІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАН УКРАЇНИ

(57) Розгалужений гуанідиновмісний олігомер за-  
гальної формули:



де R-  
ММ 2700 г/моль  
як стабілізатор люмінесцентних квантових точок  
сульфіду кадмію.

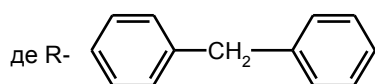
Корисна модель належить до гуанідину, його  
селей, комплексів, конкретно до розгалуженого  
гуанідиновмісного олігомеру загальної формули



(13) **U**

(11) **60080**

(19) **UA**



ММ 2700 г/моль

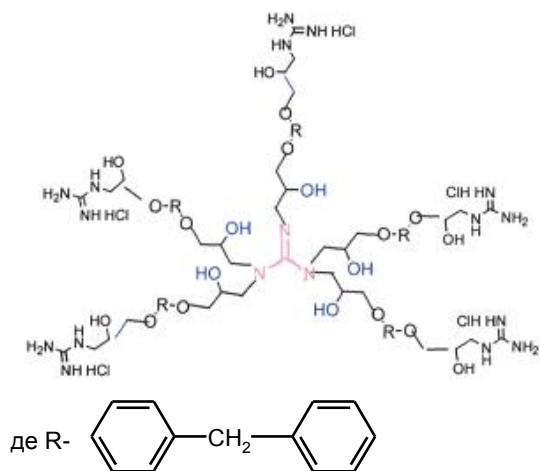
як стабілізатора люмінесцентних квантових точок сульфідів кадмію, та призначена для створення фото- та електролюмінесцентних пристроїв, що випромінюють "біле" світло, та люмінесцентних біомаркерів.

Відомі такі стабілізатори люмінесцентних квантових точок сульфідів кадмію: в органічних середовищах - триоктилфосфін або його оксид, октиламін, олеїнова кислота, в водних середовищах - полімери різної природи, наприклад полівініловий спирт, желатин, поліфосфат натрію тощо [1-6], або меркаптосполуки, що характеризуються високою токсичністю.

Перевагою відомих стабілізаторів є достатньо висока агрегаційна стабільність колоїдів сульфідів кадмію (CdS) в їх присутності. Їх недоліком є неможливість досягнути необхідного розмірного діапазону (як правило, продуктом синтезу є наночастинки (НЧ) CdS, розміром порядку 5-10 нм з широким 25-30 %, розподілом НЧ за розміром) та достатньо високої ефективності випромінювальної рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду - квантові виходи люмінесценції таких колоїдів не перевищують 1 %.

Прототипом даної корисної моделі є НЧ CdS, стабілізовані у водному середовищі тіогліцерином [7]. Їх позитивні риси - вони характеризуються малим, порядку 1,5-2 нм, розміром і широкими смугами фотолюмінесценції у видимій ділянці спектра, недоліком є малий квантовий вихід люмінесценції, який складає величину порядку 0,1 %.

Задачею корисної моделі є синтез розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру загальної форми,



ММ 2700 г/моль

як стабілізатора люмінесцентних квантових точок сульфідів кадмію.

Синтез розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру, який заявляється, здійснювали у дві стадії. На першій стадії в тригорлу колбу поміщали 5 молей епоксидної смоли DER-331 (40 % розчин в диметилформаміді) і при постійному перемішуванні при кімнатній температурі вводили спирто-

вий розчин 1 моля гуанідину, переведеного попередньо в основну форму реакцією солянокислого гуанідину з еквівалентною кількістю їдкого калію. Реакцію проводили 2 години при температурі 80 °С. Контроль за ходом реакції здійснювали методом ІЧ спектроскопії по зменшенню інтенсивності в два рази смуги поглинання епоксидних груп при 920 см<sup>-1</sup> в порівнянні з вихідною сумішшю, або відповідним функціональним аналізом по зменшенню кількості епоксидних груп у два рази. Отримували розгалужений олігомер з кінцевими епоксидними групами.

На другій стадії до 1 моля отриманого продукту (40 % розчин в диметилформаміді) додавали 5 молей гуанідину, переведеного попередньо в основну форму. Реакцію припиняли після витрачання епоксидних груп, згідно з даними методу ІЧ спектроскопії.

Після завершення процесу взаємодії реакційну суміш обробляли еквівалентною кількістю соляної кислоти у співвідношенні гуанідин/HCl = 1:1. Синтезований олігомер виділяли з реакційної суміші висаджуванням в гексан, після чого сушили при кімнатній температурі і далі при 60-70 °С до сталої маси.

На другій стадії контроль за перебігом реакції проводили методом ІЧ-спектроскопії за зникненням смуги поглинання епоксидних груп при 920 см<sup>-1</sup>.

Будова отриманого олігомеру підтверджується даними ІЧ-спектроскопії за кінетикою перебігу реакції та вмістом епоксидних груп в кінцевому продукті. В порівнянні зі спектром вихідного олігоепоксиду в спектрі кінцевого продукту з'являються смуги поглинання валентних коливань груп NH при 3300 см<sup>-1</sup> та зникають смуги поглинання епоксидних груп при 920 см<sup>-1</sup>.

За даними ЯМР Н<sup>1</sup> спектроскопії в спектрі розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру присутні сигнали СН<sub>3</sub> при 0,8 м. ч., СН<sub>2</sub> при 1,23, 1,42 м. ч., NH груп при 7,3 м. ч. Сигнали груп СН-OH, СН<sub>2</sub>-N дають у спектрі сумісний пік при 3,3 м. ч.

Методом ебуліоскопії досліджена молекулярна маса синтезованого олігомеру, яка становить 2700 г/моль.

Умови перебігу реакції між епоксидом та гуанідином досліджували у модельних системах - при взаємодії бутилгліциділового етеру та гуанідинхлориду при мольному співвідношенні компонентів 5:1. Методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, мас-спектроскопії та ебуліоскопії встановлено, що реакція йде згідно еквівалентному співвідношенню компонентів.

В конденсованому стані синтезований олігомер є в'язкою смолоподібною речовиною, яка добре розчиняється у воді в кислотній формі, спирті, ацетоні, хлороформі, діоксані, диметилформаміді.

Розгалужений гуанідиновмісний олігомер використовується як стабілізатор люмінесцентних квантових точок сульфідів кадмію наступним чином. Як вихідні сполуки для синтезу люмінесцентних квантових точок CdS використовувалися 1 моль/л розчин Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O в диметилформаміді (ДМФА) та 1 моль/л розчин Na<sub>2</sub>SxH<sub>2</sub>O у воді, а також 10 % (по масі) розчин розгалуженого гуані-

диновмісного олігомеру в ДМФА - стабілізатора люмінесцентних квантових точок CdS. Розчини готувалися при змішуванні у середовищі ДМФА сульфід натрію та попередньо синтезованого комплексу розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру з Cd<sup>II</sup> при 40 °С, при інтенсивному перемішуванні. Після синтезу розчини зазнавали термічної обробки при 80 °С для остаточного визрівання НЧ CdS.

Розмір НЧ CdS визначали із спектральних даних з використанням відомих кореляційних залежностей між положенням першого екситонного максимуму в спектрах поглинання колоїдів CdS та

середнім розміром НЧ CdS. Спектри поглинання реєстрували на двопроменевому спектрофотометрі Srecored 210 (Zeiss). Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та збудження фотолюмінесценції реєстрували на люмінесцентному спектрометрі Perkin-Elmer LS55. Розчини збуджували світлом з  $\lambda = 360$  нм, спектр збудження ФЛ реєстрували при 500 нм.

Квантовий вихід люмінесценції НЧ CdS визначали в умовах повного світлопоглинання з використанням лужних водних розчинів флуоресцеїну та твердого нафталіну як люмінесцентних стандартів [8]. В таблиці 1 наведені люмінесцентні властивості НЧ CdS.

Таблиця 1

Залежність квантового виходу люмінесценції НЧ CdS від їх розміру ( $D_{CdS}$ )

| Вид стабілізатора                      | Квантовий вихід люмінесценції, % |                     |                    |                     |                    |
|--|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
|  | $D_{CdS} = 1.8$ нм               | $D_{CdS} = 1.85$ нм | $D_{CdS} = 1.9$ нм | $D_{CdS} = 1.98$ нм | $D_{CdS} = 2.1$ нм |
| Розгалужений гуанідиновмісний олігомер | 5                                | 2.5                 | 3                  | 2.4                 | 1.15               |
| Прототип                               | 0.1                              | 0.067               | 0.133              | 0.165               | 0.168              |

Як видно з таблиці 1, одержані квантові точки сульфід кадмію володіють на порядок вищим квантовим виходом люмінесценції у порівнянні з прототипом.

В таблиці 2 представлені результати дослідження залежності квантового виходу люмінесценції від концентрації стабілізатора - розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру.

Таблиця 2

Залежність квантового виходу люмінесценції НЧ CdS від концентрації стабілізатора - розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру ( $C_{CT}$ )

| Вид стабілізатора                      | Квантовий вихід люмінесценції, % |                |              |              |              |
|--|----------------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|
|  | $C_{CT}=0.05$ %                  | $C_{CT}=0.5$ % | $C_{CT}=1$ % | $C_{CT}=3$ % | $C_{CT}=5$ % |
| Розгалужений гуанідиновмісний олігомер | 1.1                              | 2.4            | 2.8          | 2.5          | 5            |
| Прототип                               | -                                | 0.167          | -            | -            | -            |

Як видно з таблиці 2, при збільшенні концентрації розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру квантовий вихід люмінесценції НЧ CdS зростає і на порядок перевищує квантовий вихід люмінесценції наночастинок такої ж концентрації, стабілізованих тіогліцерином.

Таким чином, розгалужений гуанідиновмісний олігомер є ефективним стабілізатором люмінесцентних квантових точок сульфід кадмію з високим квантовим виходом люмінесценції, який залежить від розміру частинок сульфід кадмію та концентрації стабілізатора.

Джерела інформації:

1. Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. - М., 2006. - Т. 1. - С. 6.
2. А. Е. Раевская, Г. Я. Гродзюк, А. Л. Строук и соавт. // Теорет. эксперим. химия. - 2010. - 46, № 4. - С. 225-229.

3. А. Е. Раевская, Г. Я. Гродзюк, А. Л. Строук и соавт. // Теорет. эксперим. химия. - 2010. - 46, № 4. - С. 225.

4. А. Л. Строук, В. Н. Джаган, С. Я. Кучмий и соавт. // Теорет. эксперим. химия. - 2007. - 43, № 5. - С. 275-281.

5. V. M. Dzhanan, O. L. Stroyuk, O. Ye. Rayevska et al. // J. Colloid Interface Sci. - 2010. - 345, N. - P. 515-523.

6. А. Л. Строук, А. Е. Раевская, А. В. Коржак и соавт. // Теорет. эксперим. химия. - 2009. - 45, № 1. - С. 8-16.

7. Д. Б. Бавыкин, Е. Н. Савинов, В. Н. Пармон // Известия Академии наук. Серия химическая - 1998. - № 4. - С. 651-658. (прототип).

8. П. Прингсхейм, М. Фогель. // Люминесценция жидких и твердых тел. М.: Гос. изд. ин. лит., 1948.

