



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **60081** (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) u201013759

(22) 19.11.2010

(24) 10.06.2011

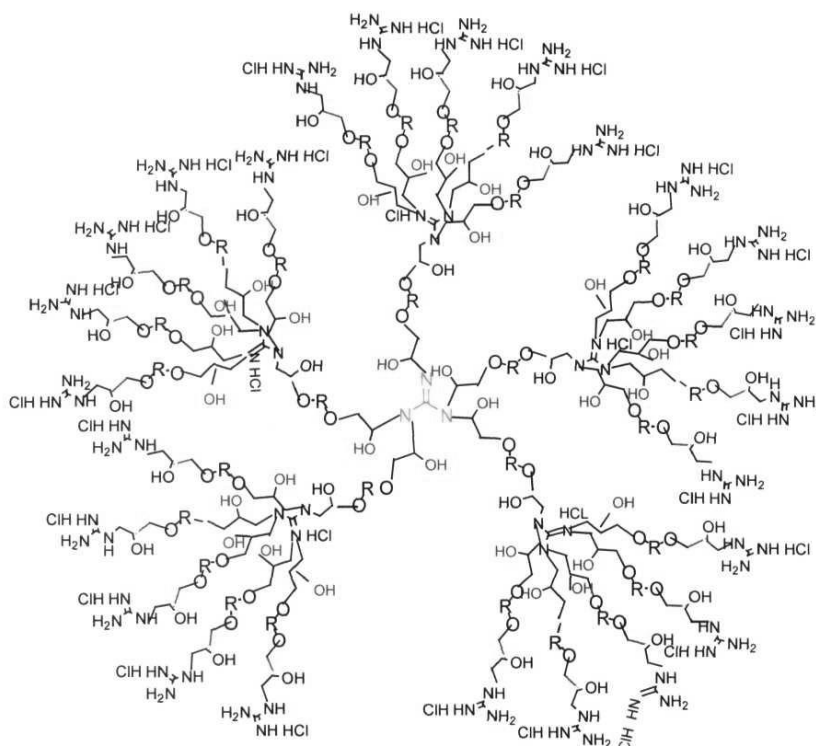
(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.

(72) ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, ГРОДЗЬЮК ГА-
ЛИНА ЯРОСЛАВІВНА, РАЄВСЬКА ОЛЕКСАНДРА
ЄВГЕНІВНА, ЛЕМЕШКО ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЙ-
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

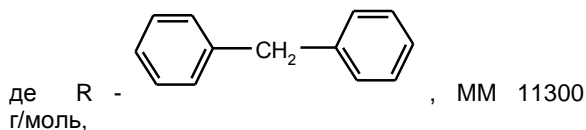
(57) Розгалужений гуанідиновмісний олігомер за-
гальної формули:



(13) **U**

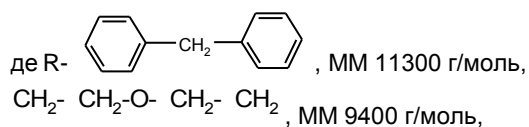
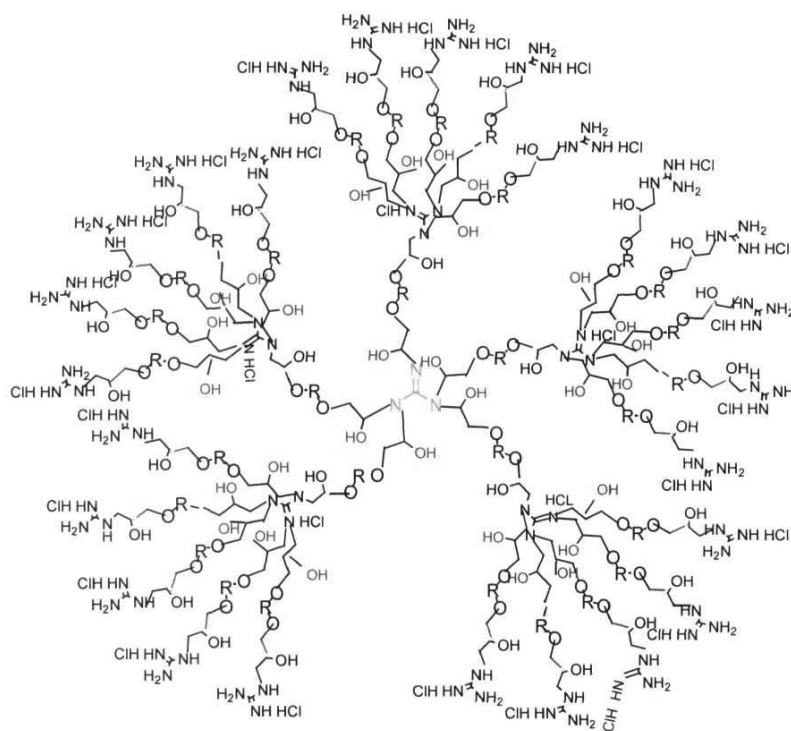
(11) **60081**

(19) **UA**



$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$, MM 9400 г/моль,
як стабілізатор люмінесцентних квантових точок
сульфіду кадмію.

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



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

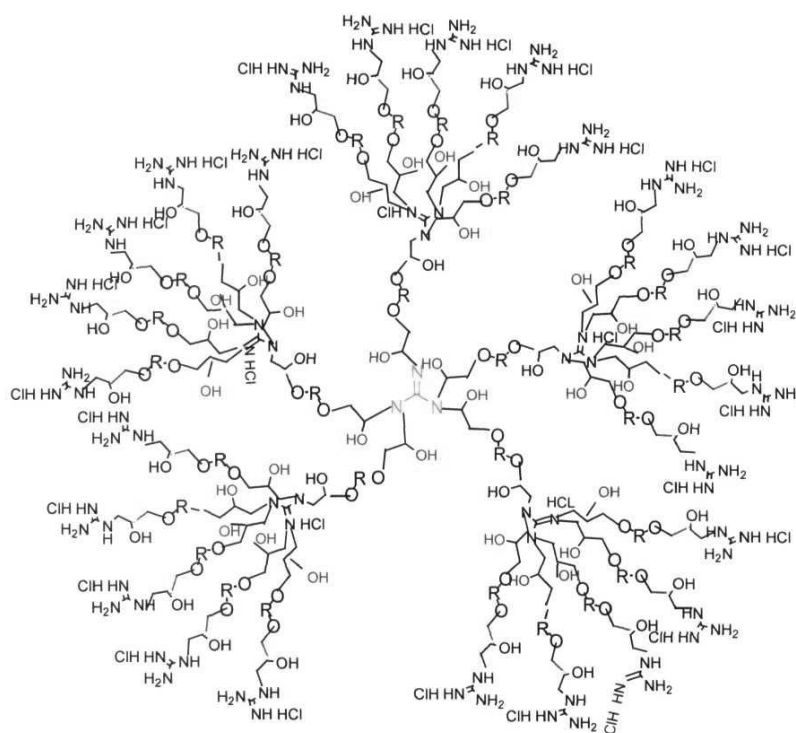
Відомі такі стабілізатори люмінесцентних квантових точок сульфідів кадмію: в органічних середовищах - триоктилфосфін або його оксид, октиламін, олеїнова кислота, в водних середовищах - полімери різної природи, наприклад полівініловий спирт, желатин, поліфосфат натрію тощо [1-6], або меркаптосполуки,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

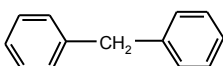
Перевагою відомих стабілізаторів є достатньо висока агрегаційна стабільність колоїдів сульфідів

кадмію (CdS). 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 в водному середовищі тіогліцерином [8]. 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 формули



де R - , MM 11300 г/моль,
CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂, MM 9400 г/моль,

як стабілізатора люмінесцентних квантових точок сульфід кадмію.

Синтез розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру як стабілізатора люмінесцентних квантових точок сульфід кадмію, наведеної вище формули, здійснювали у чотири стадії. На першій стадії в тригорлу колбу поміщали 5 молей епоксидної смоли DER-331 або ДЕГ-1 (40 % розчин в диметилформаміді) і при постійному перемішуванні при кімнатній температурі вводили спиртовий розчин 1 моля гуанідину, переведеного попередньо в основну форму реакцією солянокислого гуанідину з еквівалентною кількістю їдкою калі. Контроль за ходом реакції здійснювали методом ІЧ спектроскопії за витратою епоксидних груп (смуга при 920 см⁻¹) або відповідним функціональним аналізом по зменшенню кількості епоксидних груп у два рази. Отримали 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.

На третій стадії до 1 моля отриманого продукту (40 % розчин в диметилформаміді) додавали 20 молей епоксидної смоли DER-33 або ДЕГ-1 (40 % розчин в диметилформаміді). Контроль за ходом реакції здійснювали методом ІЧ спектроскопії за витратою епоксидних груп або відповідним функціональним аналізом по зменшенню кількості епо-

ксидних груп у два рази. Отримували розгалужений олігомер з кінцевими епоксидними групами.

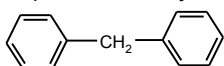
На четвертій стадії до 1 моля отриманого продукту (40 % розчин в диметилформаміді) додавали 20 молей гуанідину, переведеного попередньо в основну форму. Реакцію припиняли після витрачання епоксидних груп, згідно з даними методу ІЧ спектроскопії.

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

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⁻¹ та зникають смуги поглинання епоксидних груп при 920 см⁻¹.

Методом ебуліоскопії досліджена молекулярна маса одержаних сполук, яка становить 11300

(для R = ) та 9400 (для R = CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂) 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. За даними ЯМР ¹H спектроскопії в спектрах модельних сполук як в кислот, так і в основній формі присутні сигнали CH₃ при 0,8 м.д., CH₂ при 1,23, 1,42 м.д., NH груп при 7,3 м.д. Сигнали груп

CH-OH, CH₂-N дають у спектрі сумісний пік при 3,3 м.д. Таким чином, методами ІЧ- і ЯМР-спектроскопії та ебуліоскопії встановлено, що реакція іде згідно з еквівалентним співвідношенням 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 сульфід кадмію наступним чином. Як вихідні сполуки для синтезу квантових точок CdS використовувалися 1 моль/л розчин Cd(NO₃)₂×9H₂O в диметилформаміді (ДМФА) та 1 моль/л розчин Na₂S×9H₂O у воді, а також 10 % (по масі) розчин розгалуженого гуанідиновмісного 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 Cd¹¹ при 40

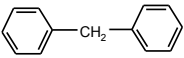
°С, при інтенсивному перемішуванні. Після синтезу розчини зазнавали термічної обробки при 80 °С для остаточного визрівання НЧ CdS.

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 Спекорд 210 (Zeiss). Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та збудження фотолюмінесценції реєстрували на люмінесцентному спектрометрі Perkin-Elmer LS55. Розчини збуджували світлом з λ = 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. В таблицях 1 та 2 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} =1,9 нм	D _{CdS} =2 нм	D _{CdS} =2,1 нм	D _{CdS} =2,4 нм
Розгалужений гуанідиновмісний олігомер де R- 	5,5	5,2	5	3,75	2
Прототип	0,1	0,133	0,167	0,168	0,033

Таблиця 2

Залежність квантового виходу люмінесценції НЧ CdS від їх розміру

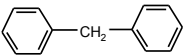
Вид стабілізатора	Квантовий вихід люмінесценції, %				
	D _{CdS} =1,8 нм	D _{CdS} =1,85 нм	D _{CdS} =1,9 нм	D _{CdS} =1,98 нм	D _{CdS} =2,1 нм
Розгалужений гуанідиновмісний олігомер CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂	5	2,5	3	2,4	1,15
Прототип	0,1	0,067	0,133	0,165	0,168

Як видно з таблиць 1 та 2, одержані люмінесцентні квантові точки сульфід кадмію володіють на порядок вищим квантовим виходом люмінесценції у порівнянні з прототипом.

В таблиці 3 та 4 представлені результати дослідження залежності квантового виходу люмінесценції від концентрації стабілізатора розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру.

Таблиця 3

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

Вид стабілізатора	Квантовий вихід люмінесценції, %				
	$C_{ст}=0,05\%$	$C_{ст}=0,25\%$	$C_{ст}=0,5\%$	$C_{ст}=1\%$	$C_{ст}=3\%$
Розгалужений гуанідиновмісний олігомер де R- 	1,1	2,4	2,8	2,5	5
Прототип		0,167	-	-	-

Таблиця 4

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

Вид стабілізатора	Залежність квантового виходу люмінесценції, %				
	$C_{ст}=0,05\%$	$C_{ст}=0,25\%$	$C_{ст}=0,5\%$	$C_{ст}=1\%$	$C_{ст}=3\%$
Розгалужений гуанідиновмісний олігомер де $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2$	2	3,7	5,2	5	5,5
Прототип	-	-	0,167	-	-

Як видно з таблиць 3 та 4 при збільшенні концентрації розгалуженого гуанідиновмісного олігомеру квантовий вихід люмінесценції також 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. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. - М.: -2006. - Т.1.- С.6.

2. Раевская А.Е., Гродзюк Г.Я., Строук А.Л. и соавт. II Теорет. эксперим. химия. - 2010. - 46, № 4. - С. 225-229.

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

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

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

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

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

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