



Synthesis of the MPA- Capped CdSe/ZnS Quantum Dots and Study the Quenching Effect of Azo Dyes on Them

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Authors

Hajipour F.¹ PhD,
Asad S.² PhD,
Amouzegar M.A.³ PhD,
Khajeh Kh.*¹ PhD

How to cite this article

Hajipour F, Asad S, Amouzegar M.A, Khajeh Kh. Synthesis of the MPA-Capped CdSe/ZnS Quantum Dots and Study the Quenching Effect of Azo Dyes on Them. Modares Journal of Biotechnology. 2019;10(3):407-413.

ABSTRACT

Quantum dots have received great attention for the past years as fluorescent markers for physical, chemical, and biological applications due to their unique size-dependent electrical and optical properties such as high extinction coefficient, broad absorption with narrow symmetric size-tunable fluorescent spectra, and strong resistance to photobleaching with significant luminescence quantum yield. In this study, at first the CdSe/ZnS quantum dots coated with oleylamine surface ligand were synthesized by high temperature injection method under vacuum conditions and stable nitrogen at 320°C. Then, in order to investigate the quenching effect of azo dyes, which is one of the most carcinogenic chemical colors used in various industries, on the emission of these nanoparticles, we used mercaptopropionic acid as a suitable hydrophilic ligand at the surface modification of quantum dots in the ligand exchange process as a proper aqueous phase transfer strategy. After confirming the proper synthesis of CdSe/ZnS nanoparticles by the transmission electron microscopy (TEM) test and the synthesized nanoparticle core and shell standard powder diffraction files (pdfs) in X-ray diffraction (XRD), the results of the studies showed that the methyl red due to its absorption spectrum overlapping with the emission spectrum of these quantum dots has a very powerful quenching effect on the emission of synthesized nanoparticles.

Keywords CdSe/ZnS quantum dots; Fluorescence resonance energy transfer (FRET); Methyl red

CITATION LINKS

[1] Beyond labels: (2010) A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical ... [2] Applications of quantum dots in food science and ... [3] Quantum dots as donors in fluorescence resonance energy transfer for the bioanalysis of nucleic acids, proteins, and other biological ... [4] Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and ... [5] Optical biosensors based on semiconductor ... [6] Small GSH-Capped CuInS₂ quantum Dots: MPA-assisted aqueous phase transfer and bioimaging ... [7] The use of quantum dots in organic ... [8] Fluorescence energy transfer in quantum dot/azo dye complexes in polymer track ... [9] An introduction to fluorescence resonance energy ... [10] Tuning luminescence and reducing reabsorption of CdSe quantum disks for luminescent sola ... [11] Industrial fabrication of Mn-doped CdS/ZnS core/shell nanocrystals for white-light-emitting ... [12] Alcohol-soluble quantum dots: enhanced solution processability and charge injection for electroluminescence ... [13] Hydroxyl-terminated CuInS₂ based quantum dots: toward efficient and bright light emitting ... [14] Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and ... [15] Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone ... [16] Azo dyes and human health: a ... [17] Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community ... [18] Bacterial biodegradation and decolourization of toxic textile azo ... [19] Biological applications of quantum ... [20] From diagnostics to therapy: prospects of quantum ... [21] Fluorescent nanosensors based on fluorescence resonance energy transfer ... [22] Modified ligand-exchange for efficient solubilization of CdSe/ZnS quantum dots in water: a procedure guided by computational ... [23] The molecular mechanism of the ligand exchange reaction of an antibody against a glutathione-coated gold ... [24] Overview of stabilizing ligands for biocompatible quantum dot ... [25] Quantum dots versus organic dyes as fluorescent ... [26] Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and ...

¹Biochemistry Department, Biological Sciences Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

²Biotechnology Department, Science Faculty, University of Tehran, Tehran, Iran

³Microbiology Department, Biology Faculty, University of Tehran, Tehran, Iran

*Correspondence

Address: Tarbiat Modares University, Nasr Bridge, Jalal-Al-Ahmad Highway, Tehran, Iran. Postal Code: 1411713116

Phone: +98 (21) 82884717

Fax: +98 (21) 82884717

khajeh@modares.ac.ir

Article History

Received: August 14, 2018

Accepted: September 30, 2018

ePublished: September 21, 2019

سنتز نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS پوشیده‌شده با مرکاپتوپروپیونیک‌اسید و بررسی اثر خاموش‌سازی رنگ‌های آزو روی آنها

فهیمه حاجی‌پور PhD

گروه بیوشیمی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

صدیقه اسد PhD

گروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

محمدعلی آموزگار PhD

گروه میکروبیولوژی، دانشکده زیست‌شناسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

خسرو خواجه PhD

گروه بیوشیمی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

خصوصیات منحصربه‌فرد و وابسته به اندازه نانوذرات کوانتومی از جمله گستره وسیع طیف‌های جذبی، طیف نشری تیز و باریک و متناسب با اندازه نانوذره، بهره کوانتومی زیاد و ضریب جذب مولی بسیار زیاد منجر به این شده است که امروزه نانوبلورهای نیمه‌هادی نقاط کوانتومی به‌عنوان برچسب‌های فلورسانسی مناسبی در حوزه‌های مختلف فیزیک، شیمی و زیست‌شناسی استفاده گسترده‌ای پیدا کنند. در این مطالعه در ابتدا نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS پوشیده‌شده با لیگاند سطحی اولئیل‌آمین با روش سنتز تزریق در دمای بالا تحت شرایط خلا و جریان نیتروژن پایدار در دمای ۳۲۰°C سنتز شد. در ادامه به‌منظور بررسی اثر خاموش‌سازی رنگ‌های گروه آزو که از پرکاربردترین و سرطان‌زاترین رنگ‌های شیمیایی مورد استفاده در صنایع مختلف هستند روی نشر این نانوذرات، به‌منظور سازش‌پذیری نانوذرات با محیط‌های آبی از تکنیک جایگزینی لیگاند سطحی مرکاپتوپروپیونیک‌اسید به‌عنوان یک لیگاند هیدروفیل مناسب در سطح نانوذرات استفاده شد. پس از تایید سنتز درست نانوذرات CdSe/ZnS توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و استفاده از پیک‌های نمونه استاندارد مربوط به هسته و پوسته نانوذرات سنتز شده در طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس (XRD)، نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که رنگ مونوآزوی متیل‌رد به‌دلیل هم‌پوشانی طیف جذبی که با طیف نشری این نانوذرات دارد با کارایی بسیار خوبی منجر به خاموش‌سازی نشر این نانوذرات می‌شود.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS، انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس (FRET)، متیل‌رد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۸

*نویسنده مسئول: khajeh@modares.ac.ir

مقدمه

نقاط کوانتومی بلورهای نیمه‌هادی در ابعاد نانو (یک تا ۱۰ نانومتر) هستند. این نانو ساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل می‌شوند و اندازه آنها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می‌کند. ساختار نقاط کوانتومی به‌طور معمول به‌صورت پوسته-هسته است. این نانوذرات از ترکیب عناصر جفت گروه‌های II-VI، III-V یا IV-VI جدول تناوبی شکل می‌گیرند^[1, 2]. برخی از انواع نقاط کوانتومی فقط از یک هسته (CdSe, CdTe, ZnSe, InP, InAs, GaAs) تشکیل شده‌اند اما در انواعی دیگر، روی هسته یک پوشش (ZnS, ZnSe,

InP, HgSe) نیز قرار گرفته است. پوسته و هسته هر دو نیمه‌هادی هستند. نیمه‌هادی‌ها موادی هستند که هدایت الکتریکی آنها حد واسط هدایت الکتریکی مواد هادی و نارسانا باشد^[3-5].

اگرچه سنتز نانوکریستال‌های CdSe/ZnS می‌تواند مستقیم در حلال‌های آبی صورت گیرد اما به‌دلیل اینکه نقاط کوانتومی حاصل‌شده بهره کوانتومی پایین، دامنه نشری گسترده و توزیع یکنواخت پایینی در ذرات از خود نشان می‌دهند و همچنین به‌دلیل این که در روند سنتز نانوپارتنیکل‌ها همواره امکان سنتز مستقیم نانوذرات با لیگندهای سطحی فعال در محیط مورد مطالعه وجود ندارد، بنابراین بهتر است که این نانوکریستال‌ها ابتدا با کارایی بسیار زیاد در حلال‌های آبی سنتز شوند و سپس با استفاده از تکنیک‌هایی با حفظ قابلیت‌های ابتدایی آنها، انتقال از فاز آبی به آبی نقاط کوانتومی حاصل‌شده صورت گیرد^[6]. به‌طور معمول چهار روش انتقال از فاز آبی به آبی وجود دارد که شامل تغییر لیگندهای سطحی، شکل‌گیری میسل از طریق برهم‌کنش‌های هیدروفوبی، کپسوله‌کردن پلیمر و همچنین سیلانیزه کردن نقاط کوانتومی است^[7]. غالب این روش‌ها به‌دلیل این که معمولاً اندازه نانوپارتنیکل‌ها را تا صدها برابر بزرگ می‌کنند چندان کارا نیستند اما روش تغییر لیگاند سطحی با حفظ سایز و یک‌دست‌بودن نانوکریستال‌ها به‌خوبی منجر به انتقال از فاز آبی به فاز آبی نانوپارتنیکل‌ها می‌شود^[8].

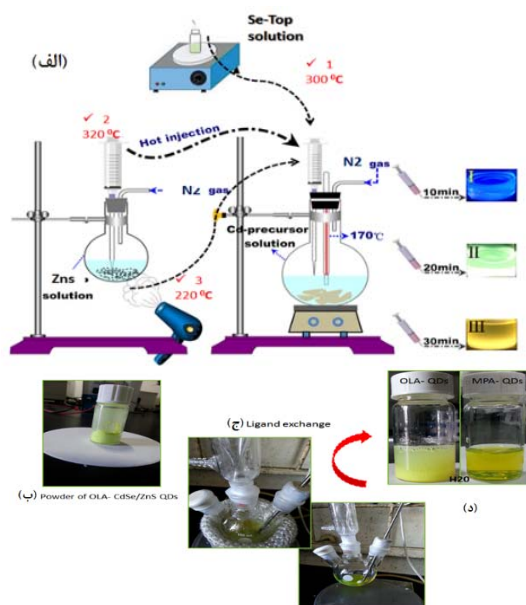
برای افزایش سازش‌پذیری نانوذرات کوانتومی با محیط‌های زیستی، نقاط کوانتومی با ترکیباتی مثل گلوکاتایون (GSH)، پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) یا ۳- مرکاپتوپروپیونیک‌اسید (MPA) به‌عنوان ماده پوشاننده سطح پوشش داده می‌شوند تا پایداری آنها افزایش یابد. در صورتی که لیگاند هیدروفوب سطحی نقاط کوانتومی با ترکیبی از مشتقات تیولی مانند MPA جایگزین شود علاوه بر آب‌دوست‌نمودن نانوذرات به‌منظور کاربردهای بیولوژیکی آنها، مشتقات تیولی همچنین فرصت برهم‌کنش و کانونج‌شدن با مولکول‌های زیستی مانند پروتئین‌ها را فراهم می‌کنند که از این خاصیت می‌توان در طیف وسیعی از زمینه‌های تحقیقات زیستی مانند داروسازی، طراحی زیست‌حسگرها و سنجش‌های ایمونولوژیکی استفاده نمود^[9].

در مطالعه‌ای که توسط گرومو و همکاران صورت پذیرفت، آنها پدیده انتقال انرژی رزونانس فلورسانس بین نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS و رنگ‌های آزو را مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که دو رنگ آزوی پیریدیل آزو ۲- نفتول (PAN) و پیریدیل آزو رزورسینول (PAR) به‌خوبی از طریق فرآیند انتقال انرژی رزونانسی فورستر (FRET) قادر به خاموش کردن نشر نانوذرات کوانتومی هستند^[8].

پدیده انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس یک فرآیند غیرتابشی است که در آن مولکول دهنده D که در فاز برانگیخته قرار دارد و معمولاً یک فلوئوروفور است انرژی را به مولکول پذیرنده A منتقل می‌کند. در اثر رخ‌دادن پدیده FRET، به‌دلیل هم‌پوشانی موجود بین طول

غیرفعال شدن حلال واسط OLA، رسوب را در مقداری متیل بنزن حل کرده و فلاسک روی دمای 45°C به مدت چند دقیقه حرارت داده شد. در این مرحله شست و شوی نانوذرات با نسبت برابر استون: متیل الکل آنهیدروس برای بار دوم تکرار شد. در مرحله سوم رسوب حاصل از سانتریفیوژ را مجدداً در متیل بنزن حل کرده و پس از حرارت دادن ملایم، میزان 20 میلی لیتر استیک اسید و 30 میلی لیتر متیل الکل آنهیدروس به فلاسک حاوی نانوذرات اضافه نموده و پس از حرارت دادن و سانتریفیوژ، محلول رویی را دور ریخته و رسوب را یا درون آن قرار داده تا خشک شده و پودر سبز رنگ CdSe/ZnS حاصل شود یا این که به منظور نگهداری در متیل بنزن حل شود (شکل ۱-ب).

آب دوست کردن نانوذرات سنتز شده با روش تغییر لیگاند سطحی
همان گونه که در شکل ۱-ج نشان داده شده است در ابتدا میزان 60 میلی گرم از نانوذرات سنتزی OLA-CdSe/ZnS را درون فلاسک 100 میلی لیتری در 5 میلی لیتر از حلال دای متیل فرمامید حل کرده و سپس مقدار 2 میلی لیتر از ترکیب MPA به فلاسک حاوی نانوذره اضافه شد. در حالی که مگنت روی هات پلیت استیرر در حال چرخش است دمای فلاسک را به تدریج تا 130°C بالا برده و بعد از چندین مرتبه ایجاد کردن شرایط خلا در فلاسک، جریان نیتروژن روی محیط واکنش پایدار شد. پس از انکوبه کردن فلاسک در دمای 130°C به مدت 10 دقیقه محلول شفاف درون فلاسک مشاهده شد. پس از این مرحله دمای فلاسک را پایین آورده و نمونه با حلال ۲- پروپانول یکی دو مرتبه شست و شو داده شد. بعد از سانتریفیوژ نهایی در دور 6000rpm به مدت 10 دقیقه، رسوب حاصل در بافر آبی کلیایی با میزان pH برابر با ۱۲ به منظور نگهداری و ذخیره سازی حل شد (شکل ۱-د) [13].



شکل ۱ (الف) سنتز نقاط کوانتومی CdSe/ZnS به روش Hot-Injection [11]؛ (ب) پودر سبز رنگ CdSe/ZnS؛ (ج) مراحل انجام جابه جایی لیگاند سطحی نانوذرات سنتز شده و تهیه نانوپار تیکل های همگن در فاز آبی؛ (د) نانوذرات سنتزی قبل و بعد از جابه جایی لیگاند سطحی در حلال آبی با pH کلیایی

موج نشری مولکول دهنده با طول موج جذبی مولکول پذیرنده، کاهش نشر یا خاموش سازی نشر مولکول دهنده را مشاهده خواهیم کرد [10]. هدف از این مطالعه ابتدا سنتز نانوذرات کوانتومی هسته-پوسته CdSe/ZnS با لیگاند سطحی اولئیل آمین توسط تکنیک تزریق در دمای بالا است در ادامه به منظور بررسی اثر خاموش سازی رنگ مونوآزوی متیل رد روی نشر آنها با استفاده از روش تغییر لیگاند سطحی لیگاند مرکاپتوپروپیونیک اسید را جایگزین لیگاند سطحی اولئیل آمین کردیم.

مواد و روش ها

مواد: کادمیوم اکسید (99.9% CdO)، استات روی $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ؛ پودری)، سلنیوم (Se؛ پودری)، سولفور (S؛ پودری)، تری اکتیل فسفین (TOP؛ 90%)، اولئیل آمین (OLA؛ 90%)، اولئیک اسید (OA؛ 90%)، ۱- اکتادسن (ODE؛ 90%) و مرکاپتوپروپیونیک اسید (MPA؛ 99.8%) (سیگما آلد ریچ؛ ایالات متحده آمریکا) خریداری شدند. متیل رد و اتانول (مرک؛ آلمان) تهیه شدند.

سنتز Hot-Injection نانوذرات کوانتومی OLA-CdSe/ZnS

همان گونه که در شکل ۱-الف ذکر شده است ابتدا ترکیبات پیش ماده کادمیوم در یک فلاسک 250 میلی لیتری مخلوط شده و تحت شرایط خلا و جریان نیتروژن پایدار دمای هات پلیت استیرر برای رسیدن به دمای 320°C مرحله به مرحله بالا برده شد. به محض رسیدن دمای فلاسک به 300°C ، به سرعت پیش ماده شفاف سلنیوم به همراه حلال TOP به فلاسک واکنش تزریق شد. به دنبال شکل گیری و رشد هسته نقاط کوانتومی طی چندین مرحله در دمای بالا در فواصل زمانی یکسان پیش ماده پوسته (ZnS) مجدداً تحت شرایط خلا و جریان نیتروژن به فلاسک حاوی هسته ها تزریق شد. به منظور اضافه نمودن پیش ماده پوسته به فلاسک واکنش، پمپ تزریق گر روی 4 میلی لیتر در 4 دقیقه تنظیم شد که بعد از پایان هر تزریق مدت زمان 3 دقیقه فلاسک در همان دمای 320°C برای انجام واکنش انکوبه شد. متناسب با اندازه نانوذرات کوانتومی مورد نظر تعداد تزریقات در دمای بالا (320°C) تکرار شد که به این تزریقات، تزریق در دمای بالا اطلاق می شود. در این روش سنتز هر چه بخواهیم پوسته قطورتر و بزرگ تر باشد تعداد دفعات تزریق در دمای بالا بیشتر خواهد بود. بعد از این مرحله دمای هات پلیت استیرر روی 220°C تنظیم شد و بلافاصله تزریق در دمای پایین از سر گرفته شد. به منظور تزریق پیش ماده پوسته به فلاسک واکنش، پمپ تزریق گر روی 4 میلی لیتر در 4 دقیقه تنظیم شد که بعد از پایان هر تزریق مدت زمان 10 دقیقه فلاسک واکنش به منظور انجام واکنش انکوبه شد. پس از انجام تزریقات در دمای پایین، دمای فلاسک حاوی پیش ماده هسته و پوسته را به تدریج کم کرده و نانوذرات سنتز شده پس از انجام فرآیند تخلیص در حلال های آلی مورد نظر حل شد [6, 11, 12] (شکل ۱).

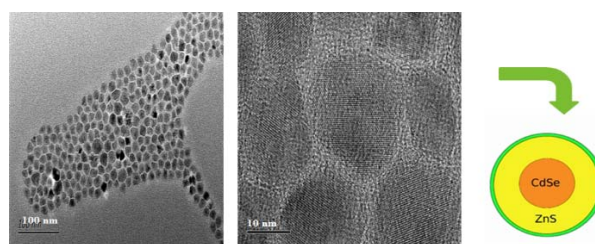
تخلیص نانوذرات کوانتومی OLA-CdSe/ZnS

پس از جدا کردن فلاسک حاوی نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS، نانوذرات را با نسبت برابر استون: متیل الکل آنهیدروس شست و شو داده و پس از سانتریفیوژ در 6000rpm به مدت 3 دقیقه، محلول سوپ رویی دور ریخته شد. در ادامه به منظور جلوگیری از انجماد و

یافته‌ها

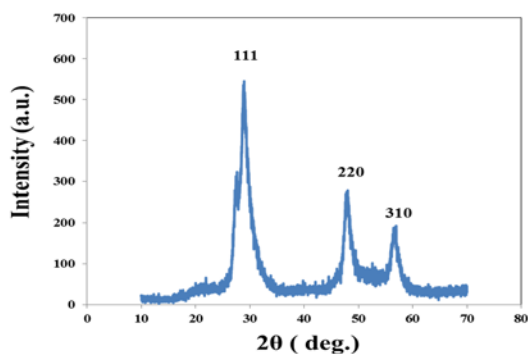
پس از سنتز نانوذرات، به‌منظور بررسی خصوصیات سطحی مثل مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و توزیع فضایی اجزای نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): همان‌گونه که در شکل ۲ تصویر TEM نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد، این نقاط کوانتومی هسته‌ای از جنس CdSe و پوسته‌ای از جنس ZnS داشتند و دارای ساختار کروی و همگن هستند و کلوخگی در آنها مشاهده نشد (شکل ۲).

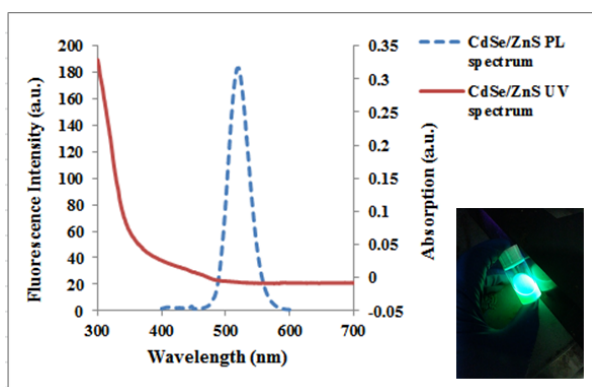


شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نقاط کوانتومی CdSe/ZnS در دو بزرگ‌نمایی ۱۰ و ۱۰۰ نانومتر و طرحی شماتیک از آنها

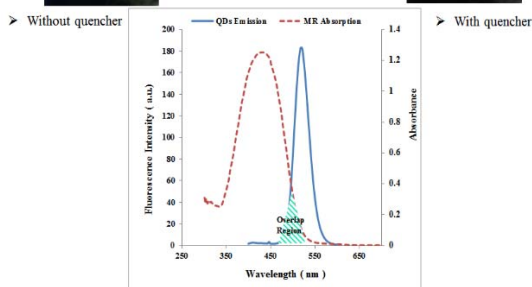
CdSe/ZnS، تغییرات فلورسانس نقاط کوانتومی در لاندای ۵۲۰ نانومتر با افزایش غلظت‌های مختلف متیلرد مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار ۴ نشان‌دهنده نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش نشر فلورسانس نانوذرات کوانتومی در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف متیلرد در دمای ۲۵°C است. نشر فلورسانس نانوذرات با افزایش غلظت‌های مختلف متیلرد به‌ترتیب کاهش می‌یابد. به‌طوری که به تدریج با افزایش غلظت متیلرد کاهش نشر فلورسانس تا خاموشی کامل نشر نانوذرات ادامه می‌یابد (نمودار ۴).



نمودار ۱ پراش پرتوی ایکس نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS سنتز شده؛ سه قله تیز با شدت‌های متفاوت تاییدکننده سنتز درست نانوذرات است.



نمودار ۲ طیف نشری و جذبی نقاط کوانتومی CdSe/ZnS



نمودار ۳ هم‌پوشانی طیف جذبی رنگ آزوی متیلرد و طیف نشری نانوذرات CdSe/ZnS منجر به انتقال انرژی رزونانسی از نانوذره به رنگ متیلرد و بروز پدیده خاموش‌سازی نانوذرات شده است.

طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس (XRD): با استفاده از طیف پراش پرتوی ایکس به بررسی خواص بلوری نانوذرات پرداختیم. نمودار ۱ طیف پراش پرتوی ایکس نانوذرات سنتزی CdSe/ZnS را نشان می‌دهد. همان‌طور که در طیف مشاهده می‌شود سه پیک اصلی در زوایای ۱۱۱، ۲۲۰ و ۳۱۰ درجه دیده شده است که براساس پیک‌های نمونه استاندارد مربوط به هسته و پوسته نانوذرات سنتز شده CdSe/ZnS موجود در منابع، سنتز درست CdSe/ZnS تایید شد (نمودار ۱).

طیف جذبی و نشری نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS: همان‌گونه که در نمودار ۲ نشان داده شده است در محدوده ۵۲۰ نانومتر که مربوط به λ_{max} نقاط کوانتومی سنتز شده است پیک نشری تیزی مشاهده شد و همچنین نانوذرات سنتز شده پیک جذبی بسیار ناچیزی در لاندای حدود ۴۰۰ نانومتر از خود نشان می‌دهند (نمودار ۲).

هم‌پوشانی طیفی نانوذره و متیلرد و بروز پدیده FRET: همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است هم‌پوشانی که بین طیف نشری نانوذرات کوانتومی در λ_{max} ۵۲۰ و طیف جذبی رنگ آزوی متیلرد در λ_{max} ۴۳۰ وجود دارد منجر به این شده که در اثر تهییج نانوذرات فلورسانس‌کننده بوسیله یک منبع خارجی به‌دلیل جفت‌شدگی دوقطبی-دوقطبی، انرژی از مولکول دهنده به مولکول گیرنده آزو منتقل و منجر به بروز پدیده خاموش‌شدگی در نانوذرات شود (نمودار ۳).

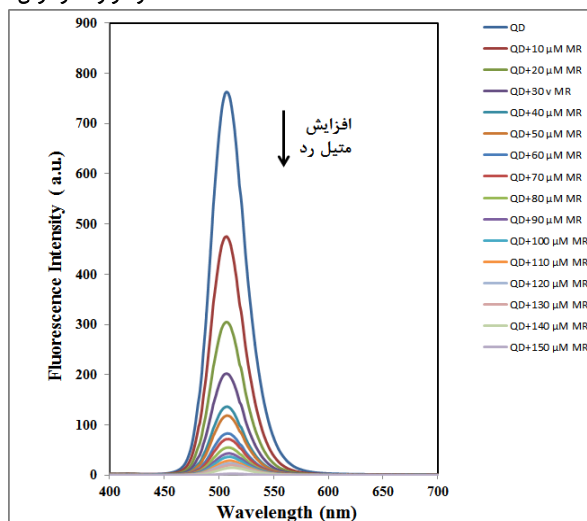
تأثیر غلظت‌های مختلف متیلرد روی شدت نشر نانوذرات CdSe/ZnS: به‌منظور مطالعه تأثیر غلظت‌های مختلف متیلرد به‌عنوان خاموش‌کننده روی زایل‌شدن نشر نوری نانوذرات

نانوکریستالی کادمیوم سولنید با چندین لایه اتمی سولفیدروی به دور آن، تشکیل شده است. رشد پوسته سولفیدروی به دور هسته کادمیوم سولنید در روند سنتز نقاط کوانتومی، از چهار منظر منجر به حفظ و بهبود ویژگی های نوری بخش هسته کوانتوم دات می شود: (۱) غیرفعال کردن هسته به منظور جداسازی آن از بخش های پیرامونی هسته؛ (۲) کوچک نمودن اندازه هسته بدون ایجاد شکستگی و آسیب به ساختار کریستالی آن؛ (۳) فراهم آوردن سد انرژی پتانسیل بزرگتر برای حفره اکسایتون درون هسته؛ (۴) حفاظت از ساختار هسته در مقابل خردشدن

در این مطالعه به منظور هیدروفیل کردن و سازش پذیری نانوذرات سنتز شده با کاربردهای زیستی، از لیگاند سطحی MPA به عنوان جایگزینی مناسب برای OLA در تکنیک جابه جایی لیگاند سطحی استفاده شد. ساختار لیگاند MPA به گونه ای است که یک سر آن گروه تیولی وجود دارد که قدرت الکترون کشندگی قوی به گروه Zn موجود در بخش پوسته ZnS نانوذرات سنتزی از خود نشان می دهد که سرعت جایگزینی MPA با OLA را به مراتب افزایش می دهد. سر دیگر MPA دارای گروه کربوکسیل است که قدرت آب دوستی نانوذرات را افزایش می دهد [23, 24].

داده های حاصل از تصویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) نشان داد که این نانوذرات سنتز شده هسته ای از جنس CdSe و پوسته ای از جنس ZnS داشتند، دارای ساختار کروی و همگن هستند و کلوخگی در آنها مشاهده نشد و اندازه ای در حدود ۴ نانومتر دارند. پوشش دار کردن نانوذرات سنتز شده با مرکاپتوپروپیونیک اسید منجر به افزایش پایداری نانوپارتیکل ها در محیط آبی و بررسی اثر خاموش کنندگی رنگ آزو متیل رد در محیط قطبی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که هم پوشانی که بین طیف نشری نانوذرات کوانتومی در λ_{max} ۵۲۰ و طیف جذبی رنگ آزو متیل رد در ۴۳۰ λ_{max} وجود دارد منجر به این می شود که در اثر تهییج نانوذرات فلورسانس کننده دهنده به وسیله یک منبع خارجی، انرژی از مولکول دهنده به مولکول گیرنده آزو منتقل شود و رفته رفته با افزایش غلظت متیل رد در محیط واکنش پدیده خاموش شدگی در نانوذرات را مشاهده خواهیم کرد.

پایداری در برابر نور یک ویژگی مهم در بسیاری از کاربردهای مبتنی بر فلورسانس است. برخلاف فلوروفورهای آلی که تنها پس از چند دقیقه قرارگیری در برابر نور بی رنگ می شوند، نقاط کوانتومی بسیار پایدار بوده و می توانند به دفعات توسط شدت های بالای نور، تحت تابش قرار گرفته، تحریک و برانگیخته شوند. پایداری نقاط کوانتومی در برابر نور نسبت به چندین رنگ آلی متداول در مقالات مختلف گزارش شده است [25]. پایداری نقاط کوانتومی سبب شده تا امکان پیگیری سیگنال های فلورسانس که به منظور نشان دار کردن مورد استفاده قرار می گیرند، برای مدت زمان بیشتری میسر باشد. قطر پوسته اطراف هسته نانوذره نیز تاثیر بسزایی در پایداری آنها در برابر واکنش های شیمیایی و نوری دارد [26] و از آنجایی که در روند سنتز نقاط کوانتومی استفاده شده در مطالعه حاضر، ۴ بار تزریق پیش ماده



نمودار ۴) نشر فلورسانس نانوذرات CdSe/ZnS در حضور غلظت های صفر تا ۱۵۰ میکرومولار متیل رد در دمای ۲۵°C

بحث

رنگ های آزو بزرگترین کلاس از رنگ های شیمیایی هستند و بیش از نیمی از رنگ های مورد استفاده در صنایع که سالیانه تولید می شوند مربوط به رنگ های آزو هستند که با پیوند دوگانه نیتروژن=نیتروژن متصل به گروه های آروماتیک شناخته می شوند. این رنگ ها قابلیت تبدیل شدن به انواع ترکیبات آروماتیک سرطان زا را دارند. استفاده گسترده بشر از رنگ های آزو و توسعه صنایع مختلف منجر به ورود مقادیر بالایی از این ترکیبات به محیط زیست شده است و بنابراین بهبود روش های شناسایی و سنجش این آلودگی های زیست محیطی بیش از پیش مورد توجه قرار دارد [14-18]. خصوصیات منحصر به فرد و وابسته به اندازه نقاط کوانتومی منجر به این شده است که امروزه نانوبلورهای نیمه هادی نقاط کوانتومی به عنوان پرچسب های فلورسانسی مناسبی در حوزه های مختلف فیزیک، شیمی و زیست شناسی استفاده گسترده ای پیدا کنند و نسبت به رنگ های معمولی متداول مانند رنگ های آلی، پروتئین های فلورسنت و کیلیت های لانتانیدی که خاصیت فلورسانسی دارند مزایایی از جمله گستره وسیع تر طیف های جذبی، طیف نشری شارپ و باریک و متناسب با سایز نانوذره، بهره کوانتومی زیاد، ضریب جذب مولی بسیار زیاد (۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر رنگ های فلورسانسی آلی) و پایداری بیشتر را دارند [19, 20]. در دهه اخیر با استفاده از فناوری نانوذرات کوانتومی چندین سیستم هیبریدی نانوذرات کوانتومی به عنوان حسگر در تشخیص نشانگرهای زیستی مختلف گزارش شده است که در غالب این مطالعات، غلظت نشانگر مورد نظر در محیط شناسایی، با میزان افزایش یا خاموش سازی خاصیت فلورسانس نانوذره، رابطه مستقیم معنی داری را نشان می دهد [21, 22].

نانوکریستال های CdSe/ZnS از جمله پرکاربردترین کوانتوم دات هایی هستند که در دهه اخیر در کاربردهای زیستی از آنها استفاده شده است. این نقاط کوانتومی از یک هسته

پوسته در دمای بالا و ۲ بار تزریق در دمای پایین وجود داشته، نانوذرات سنتزی پایداری قابل ملاحظه‌ای دارند و امکان نگهداری و استفاده طولانی‌مدت از آنها در مطالعات میسر شده است. علاوه بر ضخامت پوسته اطراف هسته نانوذرات سنتز شده، جابه‌جایی لیگاند سطحی در فرآیند آب‌دوست‌کردن نانوذرات منجر به پایداری کلوییدی آنها در فاز آبی به مدت ۲ الی ۳ ماه در دمای ۴°C می‌شود.

با توجه به این که امکان انتقال انرژی فلورسانسی از نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS به رنگ آزوی متیل‌رد وجود دارد به نظر می‌رسد چنین تحقیقاتی می‌تواند کاربردهای نانوذرات کوانتومی در سنجش و پاک‌سازی آلاینده‌های زیست‌محیطی قبل از ورود آنها از پساب‌های صنعتی به آب‌های زیرزمینی را افزایش داده و چشم‌اندازهای جدیدی برای استفاده از آنها در طراحی نانوزیست حسگرها پیش‌روی ما قرار دهند.

از محدودیت‌های مطالعه حاضر این است که لیگاند MPA دارای فعالیت بسیار زیادی در تشکیل باندهای دی‌سولفیدی و خروج نانوذرات از محیط آبی در زمان بسیار کوتاهی پس از انتقال به فاز آبی دارد، بنابراین در مطالعات بعدی به‌منظور افزایش حلالیت در فاز آبی نانوذرات کوانتومی و همچنین سازش‌پذیری با محیط‌های زیستی بهتر است از لیگاندهای مناسب‌تری به لحاظ زیست‌سازگاری مانند گلو‌تاتیون (GSH) در فرآیند تغییر لیگاند سطحی نانوذرات استفاده کرد. در روند سنتز نانوذرات کوانتومی از حلال آلی واسطه‌ای از جمله TOP به‌عنوان تعدیل و پایدارکننده در شکل‌گیری هسته نانوذرات، تعیین سایز، شکل و ویژگی‌های نوری آنها استفاده شده است. این حلال آلی غالباً سمی و گران‌قیمت بوده و در دماهای بالای مورد نیاز برای سنتز نانوذرات چندان پایدار نیستند. بنابراین در مطالعات آتی بهتر است از حلال‌های مناسب‌تری از جمله گلیسرین به‌منظور سنتز و شکل‌گیری کریستال‌های نانوذرات استفاده شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS توسط روش Hot-injection سنتز شدند. پس از تایید سنتز درست نانوذرات توسط TEM و XRD به‌دلیل هم‌پوشانی طیفی که بین رنگ آزوی متیل‌رد و نانوذرات وجود دارد، رفته‌رفته با افزایش غلظت متیل‌رد نشر نانوذرات کم شد تا به مرحله خاموشی کامل رسید. با توجه به این که امکان انتقال انرژی فلورسانسی از نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS به رنگ آزوی متیل‌رد وجود دارد به نظر می‌رسد چنین تحقیقاتی می‌تواند کاربرد نانوذرات کوانتومی در سنجش و پاک‌سازی آلاینده‌های زیست‌محیطی قبل از ورود آنها از پساب‌های صنعتی به آب‌های زیرزمینی را افزایش داده و چشم‌اندازهای جدیدی برای استفاده از آنها در طراحی نانوزیست حسگرها پیش‌روی ما قرار دهد.

تشکر و قدردانی: نویسندگان از گروه پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر تامین مالی این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تاییدیه اخلاقی: ما نویسندگان مقاله "سنتز نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS پوشیده‌شده با مرکاپتوپروپیونیک‌اسید و بررسی اثر خاموش‌سازی رنگ‌های آزو روی آنها" با اعلام موافقت خود مبنی بر ارسال این مقاله به نشریه زیست‌فناوری دانشگاه تربیت‌مدرس تعهد می‌نماییم که این مقاله در زمان ارسال برای این نشریه در هیچ نشریه ایرانی یا غیرایرانی در حال بررسی نبوده و تا تعیین تکلیف قطعی در این نشریه ایرانی یا غیرایرانی ارسال نخواهد شد و خانم فهیمه حاجی‌پور را (از نویسندگان) به‌عنوان نویسنده رابط معرفی نموده و وکالت تمام ایشان در کلیه امور مرتبط با این مقاله (به‌ویژه انجام اصلاحات احتمالی) نزد نشریه زیست‌فناوری دانشگاه تربیت‌مدرس را می‌پذیرم.

تعارض منافع: ما نویسندگان با اختیار و آگاهی کامل، حقوق مادی مربوط به انتشار این مقاله (صرفاً انتشار مقاله و نه محتوای آن) را به نشریه زیست‌فناوری دانشگاه تربیت‌مدرس واگذار می‌نماییم و نشریه در انتشار این مقاله به هر صورت (نسخه کاغذی، آنلاین، لوح فشرده، نمایه‌های بین‌المللی و داخلی) اختیار تام دارد و منافع مادی احتمالی متعلق به نشریه است. این حق تنها با رد انتشار این مقاله در نشریه یا انصراف نویسندگان از ادامه همکاری تا قبل از تعیین تکلیف قطعی مقاله سلب خواهد شد.

سهم نویسندگان: فهیمه حاجی‌پور (نویسنده اول)، پژوهشگر اصلی/نگارنده بحث (۵۵٪)، صدیقه اسد (نویسنده دوم)، روش‌شناس (۱۵٪)، محمدعلی آموزگار (نویسنده سوم)، پژوهشگر کمکی (۱۵٪)، خسرو خواجه (نویسنده چهارم)، پژوهشگر کمکی (۱۵٪)

منابع مالی: منابع مالی این پژوهش توسط معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت‌مدرس تامین شده است.

منابع

- 1- Algar WR, Tavares AJ, Krull UJ. Beyond labels: (2010) A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction. *Anal Chim Acta*. 2010;673(1):1-25.
- 2- Bonilla JC, Bozkurt F, Ansari S, Sozer N, Kokini JL. Applications of quantum dots in food science and biology. *Trends Food Sci Technol*. 2016;53:75-89.
- 3- Algar WR, Krull UJ. Quantum dots as donors in fluorescence resonance energy transfer for the bioanalysis of nucleic acids, proteins, and other biological molecules. *Anal Bioanal Chem*. 2008;391(5):1609-18.
- 4- Medintz IL, Uyeda HT, Goldman ER, Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater*. 2005;4:435-46.
- 5- Martín-Palma RJ, Manso M, Torres-Costa V. Optical biosensors based on semiconductor nanostructures. *Sensors*. 2009;9(7):5149-72.
- 6- Zhao C, Bai Z, Liu X, Zhang Y, Zou B, Zhong H. Small GSH-Capped CuInS₂ quantum Dots: MPA-assisted aqueous phase transfer and bioimaging applications. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(32):17623-9.
- 7- Galian RE, De la Guardia M. The use of quantum dots in organic chemistry. *Trends Anal Chem*. 2009;28(3):279-91.
- 8- Gromova YA, Orlova AO, Maslov VG, Fedorov AV, Baranov AV. Fluorescence energy transfer in quantum dot/azo dye complexes in polymer track membranes.

oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. *Chem Eng J*. 2015;270:290-9.

18- Saranraj P. Bacterial biodegradation and decolourization of toxic textile azo dyes. *Afr J Microbiol Res*. 2013;7(30):3885-90.

19- Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian AM. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials*. 2007;28(31):4717-32.

20- Azzazy HM, Mansour MM, Kazmierczak SC. From diagnostics to therapy : prospects of quantum dots. *Clin Biochem*. 2007;40(13-14):917-27.

21- Chen G, Song F, Xiong X, Peng X. Fluorescent nanosensors based on fluorescence resonance energy transfer (FRET). *Ind Eng Chem Res*. 2013;52(33):11228-45.

22- Pong BK, Trout BL, Lee JY. Modified ligand-exchange for efficient solubilization of CdSe/ZnS quantum dots in water: a procedure guided by computational studies. *Langmuir*. 2008;24(10):5270-6.

23- Rojas-Cervellera V, Raich L, Akola J, Rovira C. The molecular mechanism of the ligand exchange reaction of an antibody against a glutathione-coated gold cluster. *Nanoscale*. 2017;9(9):3121-27.

24- Zhang Y, Clapp A. Overview of stabilizing ligands for biocompatible quantum dot nanocrystals. *Sensors (Basel)*. 2011;11(12):11036-55.

25- Resch-Genger U, Grabolle M, Cavaliere-Jaricot S, Nitschke R, Nann T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat Methods*. 2008;5(9):763-75.

26- Li JJ, Wang YA, Guo W, Keay JC, Mishima TD, Johnson MB, 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 Am Chem Soc*. 2003;125(41):12567-75.

Nanoscale Res Lett. 2013;8(452):1-6.

9- Hussain SA. An introduction to fluorescence resonance energy transfer (FRET). *arXiv Prepr*. 2009;1815:1-4.

10- Lin H, Xie P, Liu Y, Zhou X, Li B. Tuning luminescence and reducing reabsorption of CdSe quantum disks for luminescent solar concentrators. *Nanotechnology*. 2015;26(33):335401.

11- Gao X, Zhuo N, Liao C, Xiao L, Wang H, Cui Y, et al. Industrial fabrication of Mn-doped CdS/ZnS core/shell nanocrystals for white-light-emitting diodes. *Opt Mater Expr*. 2015;5(10):2164-73.

12- Chang S, Zhang X, Wang Z, Han D, Tang J, Bai Z, et al. Alcohol-soluble quantum dots: enhanced solution processability and charge injection for electroluminescence devices. *IEEE*. 2017;23(5):1-8.

13- Bai Z, Ji W, Han D, Chen L, Chen B, Shen H, et al. Hydroxyl-terminated CuInS₂ based quantum dots: toward efficient and bright light emitting diodes. *Chem Mat*. 2016;28(4):1085-91.

14- Chen BY. Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics. *Process Biochem*. 2002;38(3):437-46.

15- Novotný C, Dias N, Kapanen A, Malachová K, Vandrovcová M, Itävaara M, et al. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006;63(9):1436-42.

16- Chung KT. Azo dyes and human health: a review. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*. 2016;34(4):233-261.

17- Punzi M, Anbalagan A, Aragão Börner R, Svensson BM, Jonstrup M, Mattiasson B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton