



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Metody funkcionalizace nanočástic s využitím organokovových sloučenin

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Kateřina Prouzová**
Vedoucí práce: prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

The methods of nanoparticles functionalization using organometallic compounds

Diploma thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942T002 – Nanomaterials
Author: **Bc. Kateřina Prouzová**
Supervisor: prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Prouzová**
Osobní číslo: **M14000219**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Metody funkcionalizace nanočástic s využitím organokovových sloučenin**
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše (metody tvorby SAM).
2. Syntéza organokovových činidel.
3. Příprava a charakterizace modifikovaných nanočástic.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- Scholz, F.; Kaletová, E.; Stensrud, E. S.; Ford, W. E.; Kohutová, A.; Mucha, M.; Stibor, I.; Michl, J.; von Wrochem, F. J. *Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2624-2629.
- Mucha, M.; Kaletová, E.; Kohutová, A.; Scholz, F.; Stensrud, E. S.; Stibor, I.; Pospíšil, L.; von Wrochem, F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5669-5677.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.

Katedra chemie

Datum zadání diplomové práce:

1. října 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. října 2015

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 16. 5. 2016

Podpis: Proszová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda vyjádřila vřelý dík všem, kteří se mnou sdíleli své cenné zkušenosti a neváhali mi poradit při vypracování méj diplomové práce.

Panu prof. Ing. Ivanu Stiborovi, CSc. za vedení práce, odborný nadhled a především trpělivost. RNDr. Michalovi Řezankovi, Ph.D. a Ing. Janu Lukáškoví za čas a energii, které věnovali mému zasvěcení do tajů organické syntézy, a Mgr. Veronice Zajícové, Ph.D. a Mgr. Janě Karpíškové, které mi byly výraznou psychickou podporou ve chvílích, kdy se nedařilo, a vždy mi připomněly, že s dobrou náladou jde všechno lépe.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi přípravy a funkcionalizace zlatých nanočástic. Zlaté nanočástice mají velký potenciál pro budoucí využití, ať už pro aplikace v medicíně pro cílený transport látek, nebo jako katalyzátory v chemické syntéze. Pro veškeré jejich využití je důležité připravit tyto nanočástice stabilní a s možností cílené funkcionalizace povrchu. Součástí práce je literární rešerše zabývající se samoorganizovanými monovrstvami (SAM), možnostmi jejich přípravy a využitím. V další části jsou popsány způsoby přípravy zlatých nanočástic, funkcionalizace a jsou zde naznačeny potenciální možnosti jejich aplikace. Běžně využívanými látkami pro funkcionalizaci povrchu zlatých nanočástic jsou thioly, v této práci se zabývám alternativní možností funkcionalizace pomocí organokovových sloučenin, konkrétně s použitím organokovových sloučenin cínu, které by mohly být schopny navázat uhlíkové řetězce na zlatý povrch přímo vytvořením vazby Au-C. Součástí experimentální části práce je příprava zlatých nanočástic stabilizovaných trifenyfosfinem postupy popsány v literatuře, snaha o výměnu slabě vázaného fosfinového ligandu za *n*-butylové řetězce pomocí hexabutyldicínu a také pokusy o alternativní přípravu zlatých nanočástic s použitím hexabutyldicínu současně jako redukčního činidla i stabilizátoru. Výsledky pokusů o alternativní přípravu zlatých nanočástic naznačují, že tento způsob je možný, ale připravené nanočástice vykazují odlišné vlastnosti, než částice vzniklé výměnou povrchového ligandu. Spektra naměřená po modifikaci částic výměnou povrchových ligandů vypovídají o tom, že trifenyfosfin byl skutečně nahrazen *n*-butylovými řetězci, ačkoliv nelze prokazatelně určit, zda došlo k vytvoření přímé vazby Au-C.

Klíčová slova:

Zlaté nanočástice, výměna ligandu, organokovové deriváty cínu, self-assembly

ABSTRACT

This thesis deals with possibilities of preparation and further functionalisation of gold nanoparticles. The gold nanoparticles exhibit great potential for future utilization for example in medicine for targeted drug delivery or in chemistry as a catalyst. For all kinds of their applications it is necessary to prepare them stable and with the possibility of further surface functionalisation. A part of this work is a review on self-assembled monolayers (SAM), in which the ways to prepare and use them are mentioned. In the next part, ways to prepare and use gold nanoparticles are described. Compounds usually used for functionalisation of gold nanoparticles are thiols; in this work I deal with an alternative way of functionalisation with organometallic compounds, to be specific with organotin compounds, which could be able to cause bonding of alkyl chains to gold surfaces directly via Au-C bond. In the experimental part, the preparation of triphenylphosphine stabilised gold nanoparticles according to the literature procedure, attempt to replace triphenylphosphine ligand with n-butyl chains using hexabutyltin and also experiments of alternative preparation of gold nanoparticles using hexabutyltin as a reduction and stabilising agent are described. The results of the experiments on alternative preparation of gold nanoparticles suggest that this kind of preparation is possible but the prepared nanoparticles possess different qualities than the nanoparticles prepared by the ligand exchange reaction. The spectra measured after the surface modification by the ligand exchange suggest that triphenylphosphine was really replaced by n-butyl chains although there is no direct evidence that Au-C bond was created.

Key words:

Gold nanoparticles, ligand exchange, organotin compounds, self-assembly

OBSAH

Poděkování.....	5
Abstrakt.....	6
Abstract.....	7
Obsah.....	8
Seznam použitých zkratk.....	10
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část.....	12
2.1 SAM - samoorganizované monovrstvy.....	12
2.1.1 Příprava SAM.....	12
2.1.2 Metody pro studium vlastností SAM.....	13
2.1.3 Některé možnosti využití SAM.....	15
2.2 Organokovové sloučeniny.....	17
2.2.1 Organokovové deriváty cínu.....	18
2.3 Zlaté nanočástice.....	18
2.3.1 Příprava zlatých nanočástic.....	18
2.3.2 Možnosti využití zlatých nanočástic.....	22
3 Experimentální část.....	25
3.1 Použité chemikálie a instrumentace.....	25
3.2 Příprava zlatých nanočástic dle J. E. Hutchinsona.....	25
3.3 Příprava zlatých nanočástic z komplexu ClAuPh ₃ P.....	27
3.4 Příprava zlatých nanočástic s použitím hexabutyldicínu současně jako redukčního činidla a stabilizátoru.....	28
3.5 Příprava organocíničitého činidla.....	31
3.6 Modifikace zlatých nanočástic pomocí organocíničitých sloučenin.....	35
4 Výsledky a diskuse.....	37

4.1	Příprava zlatých nanočástic dle J. E. Hutchinsona	37
4.2	Příprava zlatých nanočástic z komplexu ClAuPh ₃ P.....	40
4.3	Příprava zlatých nanočástic s použitím hexabutyldicínu současně jako redukčního činidla i stabilizátoru	43
4.4	Příprava organocíničitého činidla.....	51
4.5	Modifikace zlatých nanočástic s použitím organocíničitých sloučenin	52
5	Závěr	54
	Seznam obrázků.....	55
	Seznam použité literatury	57

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AFM – mikroskopie atomárních sil

AuNPs – zlaté nanočástice

CTAB – cetyl(trimethyl)amonium bromid

DLS – dynamic light scattering

GPC – gelová chromatografie (gel permeation chromatography)

NMR – nukleární magnetická rezonance

SAM – self-assembled monolayers

SEM – skenovací elektronový mikroskop

TEM – transmisní elektronový mikroskop

THF - tetrahydrofuran

TOAB – tetraoktylamonium bromid

1 ÚVOD

Výzkum v oblasti nanomateriálů jde v poslední době kupředu mílovými kroky a dostává se do povědomí široké veřejnosti. Možné aplikace produktů s nanorozměry, ať už se jedná o nanočástice, nanovlákna či tenké vrstvy, jsou velmi rozmanité a téměř neomezené. Z informací, které se šíří prostřednictvím televizních a novinových reportáží, by se mohlo zdát, že známe téměř vše a už nic nebrání širokému rozšíření produktů s nanomateriály, které umožní zvýšit kvalitu lidského života a v některých případech i lidský život zachránit. Bohužel tato optimistická představa ještě zcela neodpovídá realitě. I přes velké snahy o uplatnění nanomateriálů v reálném životě, jsou komerčně dostupné prostředky na bázi nanomateriálů spíše výjimkou. Na jednu stranu je to dáno překotným vývojem, kdy legislativa nestíhá reagovat na vědecké objevy a pro uplatnění nanomateriálů na trh chybí patřičné předpisy, na druhou stranu je to dáno i tím, že se nanomateriály chovají v mnoha případech neočekávaně a k dosažení reprodukovatelných vlastností je nutné pečlivě optimalizovat reakční podmínky. To je důvodem, proč většina experimentů s nanomateriály je stále ještě ve stádiu základního výzkumu, bez něhož by nebylo možné objasnit chování a vlastnosti daných materiálů a posunout je blíže k reálným aplikacím. Pro tyto aplikace je mimo jiné potřeba, aby tyto částice byly dostatečně stabilní. K jejich stabilizaci často slouží povrchově aktivní látky, jejichž molekuly spontánně vytvářejí na povrchu materiálu monomolekulární vrstvy.

V této diplomové práci se zabývám zkoumáním zlatých nanočástic, které jsou nadějným materiálem nejen pro uplatnění v medicíně, protože zatím nevykazují nežádoucí interakce s živou tkání a současně je možné jejich povrch cíleně funkcionalizovat a využít je pro cílený transport léčiv, ale jsou také nadějným materiálem pro využití jako katalyzátory v chemické syntéze. Pro úpravu povrchu zlatých nanočástic se velmi často používají thioly, ty však mohou podléhat oxidaci, a proto je nelze využít pro katalýzu oxidačních reakcí. Možným řešením by mohla být úprava povrchu zlatých nanočástic přímo uhlovodíky, bez atomu síry jako spojovacího prvku. Příprava takových struktur by měla být možná s využitím organokovových derivátů cínu, což jsem se snažila prokázat a takto modifikované částice připravit.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 SAM - SAMOORGANIZOVANÉ MONOVRSTVY

Zkratka SAM pod sebou ukrývá označení Self-Assembled Monolayers, tedy monomolekulární vrstvy, které vznikají samovolně, pokud se do kontaktu dostane vhodný substrát s vhodnou molekulou. Tyto molekuly se nazývají surfaktanty, neboli povrchově aktivní látky, často se vyznačují amfifilní povahou a musí obsahovat atom nebo funkční skupinu s velkou afinitou k danému substrátu. Zatím nejprozkoumanější páry jsou thioly na zlatém substrátu či silany na substrátu křemíkovém. V přírodě je samoorganizace, tedy spontánní uspořádávání jednotlivých náhodně orientovaných stavebních bloků do vysoce uspořádaných funkčních struktur, hybnou silou vývoje a vůbec vzniku života. Pro příklad stačí uvést buňku: buňka sama je ohraničena lipidovou dvojvrstvou, která vzniká samoorganizací, vnitřní orgány v buňce jsou také složeny z jednotlivých stavebních „součástek“, které se správně seskládaly dohromady, a více buněk stejného typu se, bez nutnosti vnějšího zásahu, seskupí, sestaví do vyššího funkčního uspořádání a vytvoří tkáň. V technické oblasti se samoorganizace jako taková využívá při tvorbě nanočástic, SAM následně pro jejich stabilizaci v roztoku, či pro ovlivnění vnějších vlastností povrchů.

2.1.1 Příprava SAM

Základní způsob přípravy samoorganizovaných monovrstev je poměrně jednoduchý. Stačí vhodné molekuly pro tvorbu SAM na daném substrátu dostat do kontaktu s povrchem, molekuly se chemisorbují a spolu dohromady utvoří uspořádanou vrstvu. Obvykle tento děj probíhá v roztoku, který obsahuje povrchově aktivní látky v množství kritické micelární koncentrace nebo vyšším, je ale možné provést depozici vrstvy i z parní fáze (Schreiber, 2000). Takový způsob však vyžaduje složitější přístrojové vybavení a je vhodný především pro anorganické sloučeniny.

Pro některé aplikace je výhodné vytvářet vrstvy kombinované, kdy je použito více různých funkčních molekul a je možné tak dosáhnout různých vlastností na různých místech substrátu. Tyto vrstvy je možné připravit opět depozicí z roztoku, který bude obsahovat více funkčních sloučenin současně. Tento postup obvykle vede k náhodnému rozložení skupinek stejných molekul na povrchu. Pomocí různých technik lze však dosáhnout i cíleného rozložení molekul do požadovaných tvarů. Jedním ze způsobů je

tzv. mikrokontaktní tisk, kdy roztok aktivních molekul nanášíme na substrát pomocí razítka, které je vyrobeno elektronovou litografií. Zbytek substrátu je poté zaplněn dalším typem molekul již klasicky roztokem. Rozlišení takto vytvořených struktur se pohybuje pod 100 nm. Další možností je nanést vrstvu jednoho typu molekul, a poté pomocí energetického svazku odstranit molekuly z povrchu v požadovaných obrazcích. Volná místa na substrátu jsou poté zaplněna jiným typem molekuly. Velmi zajímavým způsobem je „kreslení“ struktur pomocí hrotu mikroskopu atomárních sil (AFM), kdy je hrot cantileveru namáčen do roztoku aktivních molekul, a poté jsou tyto molekuly přeneseny pomocí kapilárních sil na požadovaná místa substrátu. Tímto způsobem je možné tvořit vzory s rozlišením linek až 15 nm. Problémy, se kterými se výše zmíněné metody pro tvorbu vzorovaných SAM potýkají, je difuze molekul na substrát i na nezamýšlená místa, složitá optimalizace vnějších podmínek (teplota, vlhkost vzduchu, tlak, čas depozice...) a především obrovská časová náročnost tvorby těchto struktur (Smith et al., 2004).

Úskalím pro všechny typy tvorby SAM je vysoký požadavek na kvalitu substrátu. Jakékoliv nečistoty i defekty na atomární úrovni mohou způsobit nehomogenitu navázané vrstvy a tím silně ovlivnit její výsledné vlastnosti.

2.1.2 Metody pro studium vlastností SAM

2.1.2.1 Měření kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu je poměrně jednoduchá metoda, která nám umožňuje zjistit, zda je povrch substrátu hydrofilní nebo hydrofobní. Pomocí mikropipety je na substrát nanesena kapička tekutiny (obvykle vody, ale v principu lze použít i jiné látky, pokud se poté správně interpretuje výsledek) a pomocí kamery je pořízen snímek kapky na substrátu. Poté se z pořízeného snímku vyhodnotí velikost kontaktního úhlu, tedy úhlu, který svírají síly působící na rozhraní kapalina-pevná látka a kapalina-plyn. Pokud je úhel menší než 90° , kapalina smáčí daný povrch a substrát je hydrofilní (je-li použitou kapalinou voda), úhel větší než 90° indikuje hydrofobní, nesmáčivý povrch. Tato metoda nám umožňuje vyhodnotit nejen makroskopickou vlastnost povrchu, ale poskytuje i drobný náhled do mikrostruktury vrstvy. Změna smáčivosti povrchu značí přítomnost různých funkčních skupin, což umožňuje potvrdit, že se na substrát požadované molekuly skutečně navázaly. Kontaktní úhel bude také různý u různého stupně uspořádanosti dané vrstvy. Vrstvy s paralelně uspořádanými alkylovými řetězci

zakončenými polární skupinou budou více hydrofilní, než náhodně orientované a ohnuté řetězce, kde bude k povrchu na mnoha místech blíže uhlíkatý řetězec než polární skupina. Rozlišení metody se však pohybuje v řádu desítek mikrometrů, takže vzorkování vrstev v řádu stovek nanometrů není možné touto metodou rozlišit.

2.1.2.2 Elipsometrie

Charakterizace povrchu s pomocí elipsometrie umožňuje určit různé vlastnosti povrchové vrstvy počínaje indexem lomu, přes tloušťku vrstvy s citlivostí v Angströmech, až po drsnost vrstvy a její krystalinitu. Jedná se o optickou metodu, kdy je zkoumána změna polarizace světla po kontaktu se vzorkem. V základním experimentálním uspořádání je vzorek vystaven paprsku elipticky polarizovaného světla a pomocí detektorů je snímána polarizace paprsku světla odraženého od vzorku. Pomocí matematických modelů je poté signál softwarově vyhodnocen. Tato metoda je ve své kategorii unikátní, protože se jako jediná optická metoda dokáže svým rozlišením dostat pod 1 nm.

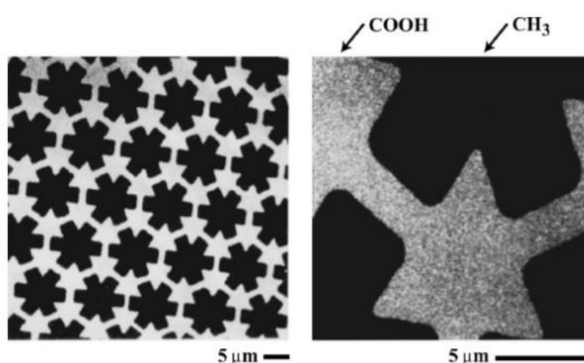
2.1.2.3 Fotoelektronová spektroskopie (XPS, ESCA)

Fotoelektronová spektroskopie je metoda, která umožňuje studovat povrchové vrstvy z hlediska jejich tloušťky, ale i chemického složení a dokonce i podat informaci o typu vazeb mezi povrchovými atomy. Principem je studium energetických spekter elektronů emitovaných ze vzorku po ozáření vzorku fotony rentgenového záření (metoda tedy funguje na základě fotoefektu). Rozdělení kinetických energií emitovaných elektronů je unikátní pro každý prvek, je tedy možná jeho identifikace. Pokud je atom daného prvku vázán k dalším atomům, jsou energie emitovaných elektronů těmito vazbami ovlivněny a ve spektru dochází k takzvanému chemickému posuvu. Z takto získaných údajů je pak možné určit i typ vazby mezi atomy. Vzorek musí být během měření umístěn do prostředí ultravysokého vakua, aby nedocházelo ke srážkám fotonů a emitovaných elektronů s ionty vzduchu a tím ke znehodnocení signálu.

2.1.2.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Tato metoda patří mezi metody mikroskopie rastrující sondou. Sonda je tvořena tenkým raménkem zvaným cantilever, na jehož konci je velmi ostrý hrot, který bývá často z křemíku, nebo může na svém konci obsahovat magnetickou nanočástici. Sonda se pohybuje v těsné blízkosti povrchu a působením přitažlivých a odpuzivých van der

Waalsových sil dochází k ohýbání pružného raménka. Změna polohy raménka je detekována pomocí laserového paprsku a fotodetektoru, přijatý signál je poté softwarově vyhodnocen a zpracován ve výsledný digitální obraz povrchu. Výhodou této metody je, že nevznášá žádné speciální požadavky na vzorek (el. vodivost, průsvitnost, chemická odolnost...) a je možné ze základního uspořádání odvodit mnohé další metody pro studium i jiných vlastností, než jen topografie povrchu. Příkladem je mikroskopie laterálních sil (LFM), kdy je detekován nejen pohyb cantileveru nahoru a dolů, ale rovněž i jeho zákrut. Výsledná analýza umožní zobrazit i chemický kontrast, tedy rozložení různých typů molekul na povrchu v nanometrovém rozlišení (obrázek 1).



Obrázek 1: Snímek vzorkovaného povrchu SAM z molekul zakončených karboxylovou nebo methylovou skupinou. Snímek byl pořízen pomocí mikroskopu laterálních sil (Smith et al., 2004).

2.1.3 Některé možnosti využití SAM

Povrch je rozhraní mezi materiálem a vnějším prostředím, modifikací povrchu pomocí self-assembly lze ovlivnit chování materiálu vůči vnějšímu prostředí a tedy i možnosti jeho využití.

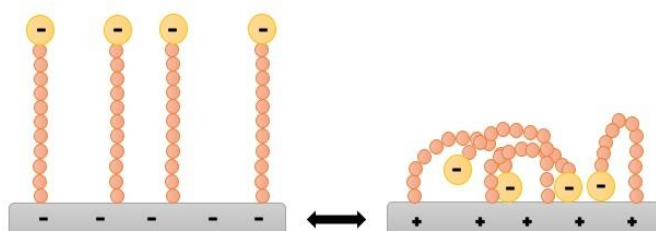
2.1.3.1 Tvorba „chytrých“ povrchů

Chytré, neboli smart, materiály jsou materiály, které dokáží reagovat na vnější podnět a v závislosti na okolních podmínkách změnit svoje vlastnosti. Tyto změny jsou navíc vratné, takže při obnovení výchozích podmínek dochází i k obnovení původních vlastností materiálu.

Zásadním krokem pro vytvoření na podnět reagujícího povrchu je syntéza správných stavebních molekul, které musí obsahovat funkční skupinu schopnou navázat se na substrát, funkční skupinu reagující na vnější podnět a také části s odlišnou charakteristikou, které způsobí změnu povrchových vlastností. Odpovědí molekul

monovrstvy na vnější podnět pak může být reversibilní sorpce/desorpce molekul, konformační změna uspořádání nebo záměna funkčních skupin.

Jednou z možností, jakým způsobem přimět molekuly povrchu provést konformační změnu, je působením el. pole. Modifikace povrchu molekulou, která obsahuje dlouhý alkylový řetězec a na volném konci, který není pevně navázán na povrch, polární skupinu, je možné změnou polaritý přivedeného napětí ovlivnit smáčivost povrchu a také impedanci. Bude-li náboj substrátu opačný, než náboj polární hlavičky, dojde k el. statickému přitahování a alkylový řetězec se ohne, následkem toho se povrch stane hydrofobním. Pokud bude náboj substrátu stejný, bude polární hlavička odpuzována od substrátu, alkylové řetězce se narovnej a povrch bude dobře smáčivý (obrázek 2) (Nandivada, 2010).



Obrázek 2: Schematické znázornění „smart“ povrchu reagujícího na přivedený náboj na substrát.

Stejného principu lze využít také pro konstrukci separačních zařízení v malém měřítku (lab-on-chip), kdy skupina vědců (Mu et al., 2007) vytvořila zařízení schopné separovat dva různě nabitě proteiny. Důležitou podmínkou pro fungování takto vytvořených vrstev je dostatek místa, kam se řetězce mohou ohnout. V případě, že jsou molekuly navázány příliš blízko k sobě, není možné provést změnu konformace a tedy ani změnu vlastností. Řešením je při tvorbě SAM využít molekuly opatřené větší hlavičkou, která je po navázání substituována požadovanou funkční skupinou, nebo již připravenou molekulu pro tvorbu SAM „navléknout“ do přepravní makromolekuly, která je následně odstraněna (např. cyklodextrin) (Liu et al., 2004).

Další možností je použití fotocitlivých molekul, např. azobenzenu, který reaguje na UV záření (o vlnové délce 365 nm) změnou konformace z trans na cis. Pro zpětný přechod funguje viditelné světlo (440 nm). Zakomponováním azobenzenu do monovrstvy můžeme opět ovlivnit smáčivost povrchu, nicméně byly provedeny i studie, kde takto vytvořené vrstvy hrají roli substrátu pro růst buněk s proměnlivou buněčnou adhezí,

tedy takový povrch, který buňky nejprve dobře přichytí, podpoří jejich adhezi a tím i růst, a pak je při osvětlení správnou vlnovou délkou pustí (Chan et al., 2008).

Zajímavé možnosti aplikace především v systémech cíleného dodávání léčiv jsou SAM tvořené tzv. polymerními kartáči (polymer brushes) (Chen et al., 2010). Polymerní kartáče jsou větvené makromolekuly, kde základem je lineární polymer jednoho typu a na něj jsou naroubovány postranní větve z dalších polymerů, případně funkční molekuly. Většina těchto polymerních kartáčů jsou polyelektrolyty a jsou schopné reagovat na změny vnějšího prostředí, tedy na změnu teploty, pH nebo i použitého rozpouštědla.

2.1.3.2 Ochrana proti korozi

Organické vrstvy jsou používány pro ochranu kovových materiálů proti korozi již mnoho let. V posledních letech se však objevují i snahy využít v ochraně proti korozi samoorganizované monomolekulární vrstvy organických molekul. Výhodou SAM je jejich rovnoměrné rozložení na povrchu a celistvé pokrytí povrchu, které, i přes velmi malou tloušťku vrstvy, dokáže efektivně oddělit materiál od korozivního prostředí. Navíc často zkoumané alkylové řetězce působí jako elektrické izolátory a snižují množství elektrického proudu protékajícího mezi katodickými a anodickými částmi materiálu. Mezi nedávno publikované studie patří ochrana nízkouhlíkové oceli pomocí vrstvy cetyl-trimethyl ammonium bromidu (CTAB) (Shubha et al., 2016), *n*-alkanthioly na mědi (Petrović et al., 2008), alkansilany pro ochranu hliníkových slitin (Wang et al., 2005), (3-merkaptopropyl)trimethoxy silan na zinku (Sinapi et al., 2003), či vrstvy solí karboxylových kyselin na slitinách hořčíku (Liu et al., 2015).

2.2 ORGANOKOVOVÉ SLOUČENINY

Organokovové sloučeniny jsou sloučeniny, které obsahují přímou vazbu kov-uhlík. Vzhledem k tomu, že atomy kovů se obecně vyznačují nízkou elektronegativitou, nižší než atom uhlíku, dochází k nerovnoměrnému rozložení elektronů podél vazby s přebytkem u uhlíku a atom uhlíku tedy nese parciální záporný náboj. Stává se nukleofilem, což umožňuje tyto sloučeniny využít pro reakce, kdy potřebujeme na novou sloučeninu navázat uhlíkový řetězec. V chemické syntéze mají výsadní postavení tzv. Grignardova činidla, což jsou organohorečnaté sloučeniny s obecným vzorcem R-Mg-X, kde R představuje alkyl nebo aryl a X atom halogenu, nejčastěji brom. François

Auguste Victor Grignard, francouzský chemik, publikoval přípravu těchto sloučenin již v roce 1900, později v roce 1912 za svou práci obdržel Nobelovu cenu.

2.2.1 Organokovové deriváty cínu

První sloučeniny s vazbou C-Sn byly připraveny již v polovině devatenáctého století, nicméně širšího využití se dočkaly, až v průběhu století dvacátého, kdy byla zjednodušena jejich příprava, především díky objevu Grignardových činidel, a také bylo nalezeno jejich využití v organické syntéze. Organokovové deriváty cínu je možné klasifikovat podle oxidačního stavu cínu, který v nich vystupuje. Nejčastěji se jedná o sloučeniny cíničitě. V současné době lze nalézt jejich uplatnění v mnoha odvětvích lidské činnosti. V průmyslové výrobě jsou využívány pro stabilizaci PVC či jako katalyzátory při vzniku polyurethanů. Dále jsou využívány v zemědělství jako insekticidy a fungicidy a dokonce jsou nyní zkoumány možnosti jejich uplatnění pro léčbu rakoviny. Velké uplatnění měl tributylcín oxid v námořnictví, kde jako součást nátěru trupů lodí zamezoval růstu řas a přichytávání planktonu na loď. Bohužel je tato sloučenina natolik účinná, že později likvidovala i nezamýšlené organismy a v současné době je její použití zakázáno. Z pohledu toxicity jsou nejproblémovější R_3Sn deriváty (R je alkylový řetězec – čím kratší, tím horší), které působí na nervový systém a mohou způsobit jeho poškození (Pereyre et al., 1987).

Pro tuto práci zajímavou vlastností cíničitých sloučenin je jejich schopnost přenést alkylový řetězec na zlatý substrát. (Kaletová et al., 2015). Při probíhajícím výzkumu se zjistilo, že nejlépe reagují sloučeniny typu Me_3SnR , kde R představuje substituent, který je přenesen na zlatý povrch. V současné době je možné získat některé komerčně dostupné sloučeniny, jako například trimethyl(butyl)cín či fenyl-trimethylcín. V případě, že máme zájem o jiné substituenty, je možné je v laboratorních podmínkách připravit z trimethylcín chloridu a příslušného Grignardova činidla.

2.3 ZLATÉ NANOČÁSTICE

2.3.1 Příprava zlatých nanočástic

Možnosti přípravy zlatých nanočástic jsou již od poloviny dvacátého století podrobeny intenzivnímu výzkumu s cílem vyvinout metodu, která by umožňovala přípravu zlatých nanočástic požadovaných vlastností v dostatečném měřítku pro jejich široké využití (Granmayeh Rad et al., 2011; Zhao et al., 2013). Dalším trendem současné praxe je

nalézat takzvané „zelené syntézy“, které využívají látky z přírodních zdrojů, nebo alespoň nahrazují původně používané toxické reagenty jinými, více šetrnými k životnímu prostředí. Zlaté nanočástice je možné připravit přístupem „top-down“, kdy použitím různých technik, jako jsou například litografie elektronovým svazkem nebo laserová ablace, rozrušíme makroskopický zlatý substrát a „rozdrobíme“ ho na částice v měřítku nanometrů. Opačným přístupem je metoda „bottom-up“, kdy se nanočástice samoorganizací během chemické reakce sestaví přímo z jednotlivých molekul. Částice připravené chemickou cestou jsou pro další modifikace vhodnější, v dalším textu se tedy zaměřím již jen na přístup „bottom-up“. Obecně se příprava zlatých nanočástic odehrává ve dvou krocích: nejprve dojde k vytvoření nukleačních center, tedy shluků atomů, které jsou zárodky vznikajících nanočástic, následně dochází k dalšímu nabalování atomů, růstu částic a jejich stabilizaci pomocí vhodných sloučenin. Pokud se oba kroky odehrávají současně, hovoříme o syntéze „*in situ*“. Pokud dojde nejprve k vytvoření nukleačních center, a teprve poté jsou dodávány reagenty pro růst samotných nanočástic, jedná se o „*seed-growth*“ metodu.

2.3.1.1 Příprava „*in situ*“

Příprava „*in situ*“ v sobě zahrnuje redukci atomů zlata z oxidačního stupně III, který je typický pro zlato v jeho sloučeninách, na oxidační stupeň 0. Pro tyto účely je možné využít nepřeberné množství sloučenin od diboranu a tetrahydridoboritanu, přes citrát, až po redukující cukry. Volba redukčního činidla má vliv na průběh reakce i na vlastnosti výsledného produktu. Druhým důležitým krokem je stabilizace vzniklých nanočástic. Pro stabilizaci, v praxi tedy „obalení“ vzniklých nanočástic monovrstvou organických sloučenin, která zamezí dalšímu zvětšování nanočástic a jejich agregaci, je opět možné využít různé látky. Pro příklad organické deriváty síry, citrát či trifenylfosfin. V současnosti nejvyužívanější metody pro přípravu zlatých nanočástic jsou následující tři:

- **Turkevichova metoda:** Postup pro přípravu zlatých nanočástic byl autorem publikován už v roce 1951. Zlaté nanočástice byly připraveny z roztoku HAuCl_4 pomocí citrátu, který vystupoval současně jako redukující i stabilizační složka. Vzhledem k tomu, že citrát nemá příliš silné redukční účinky, musela reakce probíhat za vysoké teploty. V průběhu let prošla metoda pečlivým výzkumem s cílem objasnit do detailu reakční mechanismus a optimalizovat reakční

podmínky. Ve své původní podobě reakce vede ke vzniku nanočástic o velikosti kolem 20 nm, různou úpravou koncentrací citrátu je možné ovlivnit velikost vznikajících částic (čím vyšší koncentrace citrátu, tím menší nanočástice), ale pro částice nad 20 nm se často vyskytuje problém polydisperzity. Částice menší než 20 nm lze získat obrácením postupu, kdy roztok HAuCl_4 přidáváme do roztoku citrátu (Sivaraman et al., 2011). Zlaté nanočástice stabilizované citrátem jsou dispergovatelné ve vodných roztocích.

- **Brust-Schiffrinova metoda:** Tato metoda byla vyvinuta na počátku devadesátých let minulého století a umožnila přípravu zlatých nanočástic stabilizovaných thioley. V původní podobě se jedná o dvoufázovou syntézu, kdy je zlatý prekursor přenesen z vodného roztoku do nepolárního organického rozpouštědla pomocí kvartérní amoniové soli (např. tetraoktylamonium bromidu), kam je posléze přidán lipofilní thiol a redukční činidlo (velmi často je používán tetrahydroboritan sodný). Výsledkem jsou zlaté nanočástice stabilizované monovrstvou thiolu. Metoda taktéž prošla vývojem a různými vylepšeními, ukázalo se například, že při použití polární sloučeniny obsahující thiolovou skupinu je možné syntézu provést jen v jedné fázi (v methanolu, vodě nebo jiném polárním rozpouštědle). Ačkoliv by se na první pohled mohlo zdát, že se reakce liší pouze použitým systémem rozpouštědel, výzkum průběhu reakce ukázal, že se mechanismus dvoufázové a jednofázové metody významně liší. Zatímco u dvoufázové metody se zlato Au III nejprve redukuje na Au I účinkem kvartérní amoniové soli, která kolem atomů zlata formuje inverzní micelu, a teprve po přidání tetrahydridoboritanu sodného dojde k tvorbě vazeb Au-S , při jednofázové syntéze dochází k reakci s thioley okamžitě za vzniku větších makromolekul, obsahujících vazbu Au(I)-S . Po přidání redukčního činidla dochází opět k redukci Au(I) na Au (0) , nicméně tento proces nemusí proběhnout zcela kompletně a výsledný materiál je znečištěn.
- **Přípravy odvozené od Schmidovy metody:** Jedná se o přípravu zlatých nanočástic stabilizovaných fosfíny. Výhodou metody je, že poskytuje monodisperzní nanočástice o rozměrech kolem 1,5 nm. Fosfinové ligandy na povrchu částic jsou relativně slabě vázané a umožňují tedy další cílenou modifikaci povrchu nanočástic. Původní procedura však zahrnovala redukci diboranem, což činilo syntézu velmi obtížnou a nepřívětivou. Krokem kupředu

byla modifikace metody týmem J. E. Hutchinsona (Weare et al., 2000), kdy s využitím upravené Brust-Schiffrinovy dvoufázové syntézy nahradili diboran tetrahydridoboritanem sodným. Tato metoda byla využita pro přípravu zlatých nanočástic použitých v této práci. V literatuře se objevují i další metody, které se snaží eliminovat nutnost fázového přenosu, pracného promývání produktu a celý proces zlevnit.

2.3.1.2 Příprava „seed-growth“

Metoda „seed-growth“ je významná pro tvorbu nanočástic specifických tvarů. Zatímco „in situ“ metody vedou převážně ke sférickým nanočásticím a parametrem, který jsme schopni reakčními podmínkami ovlivnit, je velikost výsledných nanočástic, pomocí postupného růstu můžeme připravit nanočástice různých velikostí i struktur: kubické, hvězdicovité, válcovité či tetraedrické. Prvním krokem je příprava malých nanočástic, které slouží jako růstová centra. K takto připraveným částicím se přidá kultivační roztok, který obsahuje zlatitý prekursor, stabilizátor a mírné redukční činidlo. Redukční činidlo musí být tak slabé, aby bylo schopné vyredukovat zlato v nulomocné formě ze zlatité sloučeniny, pouze s katalytickým přispěním již existujících zlatých nanočástic. Díky tomu redukující reakce probíhá výhradně na povrchu nukleačních center a dochází pouze ke zvětšování přítomných částic, nikoliv k tvorbě částic nových. Nejlépe zvládnutou syntézou tímto způsobem je příprava zlatých nanotyčinek (AuNRs). Kombinací CTAB stabilizovaných nukleačních center, přidavkem dusičnanu stříbrného a snížením pH reakční směsi lze dosáhnout selektivního vzniku zlatých nanotyčinek až z 99%. Příprava zlatých nanotyčinek ve vodném prostředí je již dobře propracovaná i co se týče objasnění mechanismu jejich vzniku. Ostatní tvary zatím ještě čekají na efektivní metody přípravy i na důkladné porozumění dějům, které jejich vznik provází (Grzelczak et al., 2008; Zhao et al., 2013).

2.3.1.3 „Zelené“ syntézy

V literatuře lze nalézt i syntézy zlatých nanočástic, kde autoři nahrazují běžně užívané chemikálie alternativami z přírodních zdrojů, případně se snaží nalézt cestu, jak nanočástice efektivně připravit s co nejmenším množstvím chemického odpadu. Tyto snahy pramení ze dvou základních důvodů: zaprvé je v současném bio trendu udržitelného rozvoje moderní navracet se ke zdrojům, které nám poskytuje sama příroda, protože tyto látky jsou povětšinou netoxické a nevzniká při jejich použití

škodlivý odpad, zadruhé průmyslově připravené chemické sloučeniny i různá rozpouštědla jsou drahé, takže eliminace jejich použití může umožnit výrazné zlevnění produkce nanočástic. Což může vést k jejich širšímu využití.

Jako příklad použití přírodních sloučenin pro syntézu zlatých nanočástic lze uvést např. přípravu, kde roli redukující i stabilizující složky hraje chitosan (Huang and Yang, 2004). Literatura dále uvádí použití extraktů z arabské gummy (Renuga Devi et al. 2015), ibišku (Philip, 2010), citronové trávy či aloe vera (Zhao et al., 2013). Nanočástice stabilizované výtažky z rostlin mají velký potenciál pro použití v medicínských aplikacích. Nicméně obvyklým problémem těchto syntéz je proměnlivost vstupních surovin a také polydisperzita vznikajících nanočástic. Zajímavou možností přípravy AuNPs je jejich produkce pomocí mikroorganismů, tedy bakterií, kvasinek či hub. Redukce zlatitých sloučenin probíhá za pomoci enzymů, které mikroorganismy produkují při tvorbě intra a extracelulární matrix (Ahmad et al., 2013).

Relativně nedávno publikovanou metodou je příprava nanočástic pomocí ultrazvuku (Cubillana-Aguilera et al., 2011). Autoři představují možnost, jak velmi efektivně a rychle připravit zlaté nanočástice ve vodném prostředí za použití citrátu jako redukujícího a stabilizačního činidla pomocí sonikace. Vzniklé částice bývají označovány jako sononanočástice (AuSNPs). Částice takto připravené byly stabilní, poměrně monodisperzní s velikostí od 5 do 17 nm, což je sice příliš mnoho pro katalýzu, ale pro využití v elektronice je to velikost naprosto vyhovující.

2.3.2 Možnosti využití zlatých nanočástic

Zmínit všechny oblasti, kde mohou zlaté nanočástice nalézt svoje uplatnění, by vydalo na samostatnou knihu. Vyčerpávající výčet není účelem této práce, omezím se tedy na stručné shrnutí a nastínění základních směrů.

2.3.2.1 Medicínské aplikace

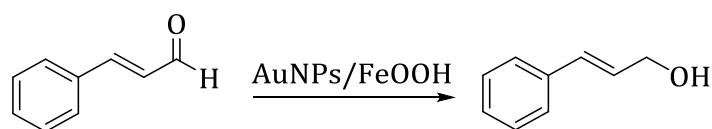
Zlato bylo již ve starověku pokládáno za zázračnou substanci, která blahodárně působí na lidský organismus a zvyšuje jeho vitalitu. Ve středověku v době renesance pak bylo zlato používáno jako jedna ze složek při hledání elixíru věčného mládí. V dnešní době vědeckého poznání již nevěříme na zázraky, nicméně zlato nalézá své uplatnění v mnoha odvětvích moderní medicíny. První použití zlata v léčivých přípravcích se objevilo u léků

na zmírnění projevů revmatoidní artritidy (např. Myocrisin). V tomto případě se však jedná o ve vodě rozpustné komplexy zlata, nikoliv o nanočástice.

Zlaté nanočástice jako takové jsou ideální objekty pro využití v teranostice (současná kombinace diagnostiky a terapie). Kombinují výhody odolného substrátu, jehož povrch je možné snadno cíleně funkcionalizovat a navázat na něj požadované látky, s unikátními optickými a elektronovými vlastnostmi, které umožňují využít nanočástice jako kontrastní látku pro diagnostiku, nebo jako léčebný prostředek reagující na vnější podnět. Konkrétním příkladem je využití zlatých nanočástic pro boj s rakovinou, kde již výzkum pokročil i do fáze testování *in vivo* (Zou et al., 2015).

2.3.2.2 Katalýza

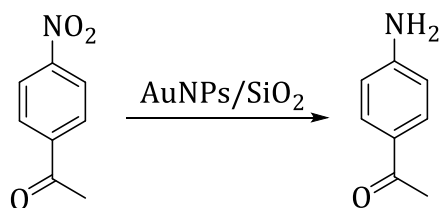
Zlato ve své klasické makroskopické podobě je ušlechtilý kov, který vykazuje pramalou reaktivitu. To však neplatí, pokud zlato převedeme do nanosvětla, tedy pokud použijeme zlato ve formě nanočástic (AuNPs), případně pro svou ještě vyšší reaktivitu v současnosti hojně studovanou formu zlatých nanoporézních částic (AuNPore), které pro své katalytické působení nepotřebují pevný substrát (Takale et al., 2014). Obrovský katalytický význam mají zlaté nanočástice především v organické chemii, kde často umožňují provést reakce při mnohem nižších reakčních teplotách nebo bez použití toxických a nebezpečných činidel. Jako jednu z možností lze uvést **hydrogenaci nenasycených uhlovodíků**, kdy použití zlatých nanočástic v kombinaci s různými nosnými substráty umožnilo selektivní redukci vazby C=O i v přítomnosti dalších nenasycených vazeb. Jako příklad může sloužit redukce cinnamaldehydu na cinamylalkohol (látky vyskytující se v extraktu skořice, které nachází uplatnění v různých odvětvích průmyslu, především při výrobě parfémů a potravinářských ochucovadel, ale mohou sloužit také jako pesticidy a insekticidy v zemědělství.), kdy byly využity zlaté nanočástice na substrátu FeOOH. (obrázek 3).



Obrázek 3: Selektivní hydrogenace cinnamaldehydu na cinamylalkohol

Další využití zlatých nanočástic je pro **redukci nitroskupiny**. Aromatické aminy jsou důležitou surovinou chemické výroby, především pro přípravu barviv a pigmentů.

Zjednodušení jejich přípravy má velký průmyslový význam. Jako příklad uvádím selektivní redukci 3-nitrostyrenu na 3-aminostyren (obrázek 4).



Obrázek 4: Redukce 3-nitrostyrenu na 3-aminostyren

Neméně důležitou skupinou reakcí, kde mohou zlaté nanočástice nalézt své uplatnění, je i **oxidace**. Oxidace oxidu uhelnatého na oxid uhličitý vzdušným kyslíkem při běžných teplotách pomocí velmi jemných (<10 nm) nanočástic zlata byla publikována již v roce 1989. (Haruta et al., 1989) od té doby došlo k výzkumu i u dalších sloučenin např. cyklohexanu, toluenu či alkenů.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A INSTRUMENTACE

Speciální chemikálie HAuCl_4 hydrát, NaBH_4 , tetraoktylamonium bromid, trifenylfosfin, hexabutyldicín, fenyl-trimethylcín, trimethylcín chlorid byly dodány firmou Sigma-Aldrich. Běžné chemikálie a rozpouštědla pochází od firmy Penta a Lachema. Všechny chemikálie byly použity, tak jak byly dodány s výjimkou chloroformu při syntéze zlatých nanočástic, který byl před použitím přečištěn přes bazický oxid hlinitý (viz příprava zlatých nanočástic dle J. E. Hutchinsona).

Veškeré laboratorní sklo, které bylo použito při syntéze zlatých nanočástic, bylo předem důkladně vypláchnuto lučavkou královskou, tedy směsí kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné v objemovém poměru 3:1, dále destilovanou vodou a acetonem.

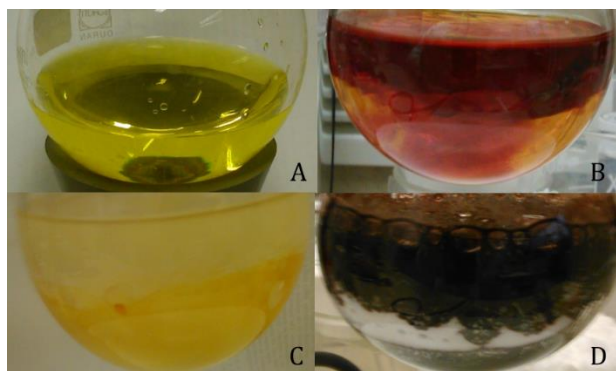
Měření vzorků proběhlo na přístrojích: Zetasizer Nano ZS od Malvern instruments, transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM-1011, skenovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus, NMR spektrometr Bruker Bio Spin GbmH a Ramanův spektrometr DXR Nicolet od firmy Thermo Scientific.

3.2 PŘÍPRAVA ZLATÝCH NANOČÁSTIC DLE J. E. HUTCHINSONA

První vzorek zlatých nanočástic určených pro další modifikaci byl připraven postupem, který publikoval J. E. Hutchinson s kolegy (Weare et al., 2000). Jedná se o postup, který umožňuje získat trifenylfosfinem stabilizované zlaté nanočástice o průměru 1,5 nm.

Nejprve byl v 250ml kulaté baňce rozpuštěn 1 g hydrátu kyseliny tetrachlorozlatité v 60 ml destilované vody, tím byl získán roztok jasně žluté barvy. Poté bylo přilito 60 ml toluenu, čímž vznikl dvoufázový systém. Za stálého intenzivního míchání bylo do reakční směsi přidáno 1,41 g tetraoktylamonium bromidu, což vyvolalo přenos reaktantu z vodné do organické fáze a změnu barvy organické fáze z bezbarvé na rubínově červenou. Po dalších 10 ti minutách míchání bylo přidáno 2,30 g trifenylfosfinu. Tento krok byl následován změnou barvy organické fáze na bílou. Reakční směs byla míchána dalších 10 minut. Posledním krokem syntézy jako takové je přidání redukčního činidla, v tomto případě tetrahydridoboritanu sodného. 2,01 g NaBH_4 bylo rozpuštěno v 10 ml destilované vody a ihned přilito do reakční směsi. Veškerý roztok byl přilít najednou

a velmi rychle. Následovala prudká reakce, během které se z reakční směsi uvolňovaly bublinky vodíku, a reakční směs změnila barvu na tmavočerveno-hnědo-černou. Změna barev reakční směsi je zachycena na obrázku 5. Reakční směs byla poté ponechána míchat za laboratorní teploty další 3 hodiny.



Obrázek 5: Změna barev reakční směsi během syntézy AuNPs stabilizovaných trifenylofosfinem.

Následovala izolace produktu. Nejprve byla reakční směs přelita do děličky 250ml, kde byla oddělena vodná fáze. Poté byla organická vrstva protřepána se 100 ml nasyceného roztoku chloridu sodného, směs byla ponechána ustát, aby se od sebe oddělily přítomné fáze, a vodná fáze byla opět odlita. Tento postup byl zopakován ještě dvakrát. Poté byla organická vrstva vakuově přefiltrována přes fritu s porozitou S4 do kulaté 100ml baňky. Toluén byl odpařen na vakuové odparce při tlaku 15 mbar, otáčkách 100 rpm a teplotě lázně 40°C. Během sušení byl do aparatury odparky třikrát přifouknut inertní plyn. Následně byl sušený produkt rozpuštěn v 35 ml chloroformu. (Chloroform byl před použitím přečištěn přes bazický oxid hlinitý (Sigma-Aldrich Lot#BCBN3050V), což proběhlo přefiltrováním chloroformu přes fritu S2, která byla do poloviny naplněna zmíněnou aluminou). K důslednému rozpuštění byl využit ultrazvuk (4 x 2 minuty). I tak přetrvávaly obavy, že by roztok mohl obsahovat velké agregáty nerozpuštěných částic, a tak následovala ještě jedna filtrace přes fritu S4 do kulaté 500ml baňky. Nicméně usazenin na fritě bylo naprosto minimální množství. Poté bylo do baňky s v chloroformu rozpuštěnými nanočásticemi pomalu a po troškách přidáno 300 ml pentanu (čímž došlo k vysrážení produktu, protože v pentanu jsou tyto nanočástice špatně rozpustné).

Následovala vakuová filtrace na fritě s porozitou S4 a promývání vzorku sekvencí rozpouštědel:

- 2 x (100 ml hexan, následováno 100 ml směsi MeOH : H₂O v poměru 2 : 3)
- 2 x (100 ml hexan, následováno 100 ml směsi MeOH : H₂O v poměru 1 : 1)

- 100 ml hexan
- 2 x (150 ml směsi pentan : chloroform 3 : 1)
- 2 x (150 ml směsi pentan : chloroform 2 : 1)
- 2 x (150 ml směsi pentan : chloroform 1 : 1)

Filtrace probíhala zpočátku velmi špatně a pomalu. Z časových důvodů musela být dvakrát přerušena a fritta s produktem byla v mezičase umístěna v mrazničce. Po převedení produktu do jiné frity S4 již filtrace probíhala poměrně dobře. Pro zmírnění ztrát byla novým roztokem vždy vypláchnuta i původní fritta. Při promývání směsí pentanu a chloroformu byl produkt vždy rozmíchán špachtlí a 5 minut ponechán usadit bez připojeného vakua.

Získané zlaté nanočástice byly ve formě černého prášku převedeny do 4ml vialky a vysušeny na vakuové odparce (vialka byla umístěna do kulaté baňky vystlané vatou, aby mohla být připojena k odparce). Tímto postupem bylo získáno 262 mg trifenyfosfinem stabilizovaných zlatých nanočástic, které byly umístěny do mrazničky.

Byl odebrán vzorek pro NMR analýzu (obrázek 11), ze které vyplynulo, že produkt stále obsahuje zbytkové reaktanty, a proto byla přidána další promývací sekvence:

- 2 x 6 ml roztoku MeOH : H₂O 1:1
- 3 x 9 ml směsi pentan : chloroform 1:1

Produkt byl opět vysušen na vakuové odparce. Takto připravené nanočástice byly použity pro testování modifikace pomocí organocínitých sloučenin.

3.3 PŘÍPRAVA ZLATÝCH NANOČÁSTIC Z KOMPLEXU ClAuPh₃P

Příprava komplexu:

Do 25ml baňky bylo naváženo 97,31 mg HAuCl₄ a rozpuštěno ve 2 ml ethanolu. Následně bylo do srdcové baňky naváženo 148,13 mg trifenyfosfinu, který byl poté rozpuštěn v horkém ethanolu (5 ml). Za stálého, poměrně intenzivního, míchání byl roztok trifenyfosfinu přidán do reakční směsi. Při tomto kroku došlo ke změně barvy z jasně žluté na bílou. Po krátké chvíli bylo patrné, že se roztok vyčeřil a obsahuje bílou pevnou složku. Reakční směs byla ponechána míchat při laboratorní teplotě 30 minut. Dalším krokem byla filtrace produktu na fritě s porozitou S4 a jeho promytí 2x2 ml ethanolu a 2x2 ml diethyletheru. Poté byl produkt na fritě chvíli ponechán uschnout na vzduchu

a následně dosušen na vakuové odparce. Tímto postupem bylo připraveno 79,7 mg bílého produktu.

Příprava nanočástic:

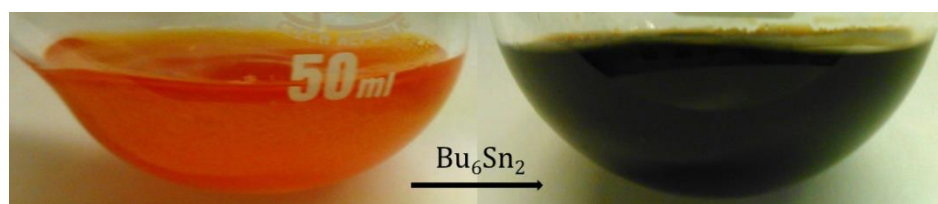
Do skleněné 10ml vialky bylo naváženo 171 mg komplexu ClAuPh_3P (0,346 mmol). Komplex byl rozpuštěn v THF (cca 4 ml). Na magnetické míchačce byl ponechán míchat deset minut a poté bylo přidáno 25 μl hydrazinu monohydrátu (1,5 molárního ekvivalentu). Zpočátku nebyla na reakční směsi pozorována žádná změna, ale po zhruba deseti minutách míchání roztok začal tmavnout a zakalovat se. Přes zlatavou barvu cejlonského čaje přešel roztok do černé barvy a po půl hodině míchání se na stěně objevilo zrcátko. Po hodině bylo míchání ukončeno a reakční směs byla odstředěna při 2000 otáčkách za minutu 30 minut. Na stěnách se během tohoto procesu objevilo další množství usazeného materiálu. Kapalná fáze byla odpipetována do nové vialky a původní reakční vialka byla vysušena pod vakuem. Hmotnost produktu usazeného na stěnách byla 6,7 mg. (Vialka s roztokem nebyla vážena.) Oba vzorky byly umístěny do mrazničky. Následně byly analyzovány pomocí TEM.

3.4 PŘÍPRAVA ZLATÝCH NANOČÁSTIC S POUŽITÍM HEXABUTYLDICÍNU SOUČASNĚ JAKO REDUKČNÍHO ČINIDLA A STABILIZÁTORU

Vzorek QP19:

Do 50ml kulaté baňky bylo naváženo 48,6 mg HAuCl_4 , které byly rozpuštěny v 7 ml destilované vody. Následně bylo v 10 ml toluenu rozpuštěno 93,7 mg tetraoktylamonium bromidu a organický roztok byl přilít k vodné fázi. Za intenzivního míchání došlo k fázovému přenosu z vodné do organické fáze provázenému změnou barvy organické fáze z čiré na oranžovo-červenou. Směs byla ponechána míchat 15 minut. Poté byla přelita do děličky, vodná vrstva byla oddělena a organická vrstva byla vytřepána 2x7 ml destilované vody. Poté byla organická fáze přelita do čisté 50ml baňky. Za stálého míchání bylo přidáno 210 μl hexabutyldicínu. Tento krok byl provázen rychlou změnou barvy z původní oranžovo-červené přes bílou na tmavě hnědo-černou (obrázek 6). Směs byla ponechána 1 h míchat za laboratorní teploty, poté byla ochlazená v ledové lázni a byl přidán čerstvě připravený roztok NaBH_4 (54,8 mg ve 3 ml destilované vody). Při tomto kroku nebyla patrná žádná změna. Při pozdějším pozorování byla patrná přítomnost drobných částic, které tvořily lehký zákal. Druhý

den bylo odebráno 1,5 ml vzorku organické fáze, který byl v 4ml vialce postupně zahříván na vodní lázni do teploty 80 °C. Další den byla oddělena vodná vrstva a toluenová fáze byla vysušena na vakuové odparce (tlak 15 mbar, 100 otáček za minutu a teplota lázně 40 °C.) Tímto postupem bylo získáno 326 mg černého prášku.



Obrázek 6: Změna barev provázející přidání hexabutyldicínu

Vzorek QP20:

V 7 ml destilované vody bylo rozpuštěno 47,7 mg HAuCl_4 , poté byl přidán roztok 91,5 mg tetraoktylamonium bromidu v 10 ml toluenu a dohromady bylo mícháno ještě 15 minut. Poté byla vodná vrstva oddělena a organická dvakrát protřepána se 7 ml destilované vody. Následně byla organická vrstva přelita do kulaté baňky a za stálého míchání bylo přidáno 210 μl hexabutyldicínu. Reakční směs byla míchána další hodinu, pak byl odebrán vzorek 1,5 ml, který byl na vodní lázni zahříván do teploty 80 °C. Současně bylo ukončeno míchání reakční směsi a vzorek byl ponechán ustát do dalšího dne. Původní toluen byl odpipetován a do baňky bylo přilito 15 ml nového toluenu. Za pomoci ultrazvuku byly do roztoku sklepany částice usazené na stěnách a roztok byl převeden do skleněné vialky. Po usazení částic byla vrstva toluenu opět odstraněna a bylo přidáno ještě 15 ml čerstvého toluenu. Opět byly částice dispergovány pomocí ultrazvuku a ponechány usadit. Toluén byl odpipetován, zbylé množství bylo vyfoukáno vzduchem a následně byl produkt, který byl ve formě černého prášku, dosušen na vakuové odparce. Získaný materiál byl analyzován skenovacím elektronovým mikroskopem s funkcí elektronové mikroanalýzy a pomocí dynamického rozptylu světla (DLS). Pro měření pomocí DLS byl připraven zásobní roztok, kdy byly 2 mg částic dispergovány v toluenu s přispěním ultrazvuku a z tohoto roztoku bylo odebráno několik kapek pro analýzu.

Vzorek QP22:

V kulaté baňce bylo v 7 ml destilované vody rozpuštěno 49,4 mg HAuCl_4 , následně bylo přilito 10 ml toluenu, v němž bylo rozpuštěno 93,8 mg TOAB, následovalo 15 minut intenzivního míchání, během kterých došlo k fázovému přenosu provázeného

zbarvením organické fáze do oranžovo-červené barvy. Poté byla vodná vrstva oddělena a organická vrstva byla dvakrát protřepána se 7 ml destilované vody. Organická fáze byla převedena do kulaté 50ml baňky a za stálého míchání bylo přidáno 210 μl hexabutyldicínu. 15 minut po přidání hexabutyldicínu byl injekční stříkačkou odebrán první vzorek pro měření na Zetasizeru a po 2 hodinách bylo míchání ukončeno a stejným způsobem byl odebrán druhý vzorek. Reakční směs byla ponechána ustát do dalšího dne, poté byl za pomoci ultrazvuku (2 min) sklepan do roztoku materiál, který se mezitím usadil na stěnách reakční baňky. Získaný roztok byl přelit do dvou vialek a odstředěn při 6500 otáčkách za minutu 35 minut. Vrchní toluenová vrstva byla poté slita do nové vialky a byl z ní odebrán vzorek pro TEM analýzu.

Vzorky QP23 a QP24:

Následující dva vzorky byly připraveny výše popsáním postupem pro vzorek QP22. Jediným rozdílem bylo, že v případě vzorku QP24 byla po přidání hexabutyldicínu reakční baňka ponechána otevřená. Navážky pro jednotlivé experimenty jsou uvedeny v tabulce č. 2. Po odstředění vzorků byly vrchní vrstvy uloženy odděleně. A byly odebrány vzorky pro měření. Hmotnosti jednotlivých částí nebyly sledovány.

Tabulka 1: Navážky reagentů pro vzorky QP23 a QP24

	H ₂ AuCl ₄	TOAB	Bu ₆ Sn ₂
QP23	47,1 mg	92,7 mg	210 μl
QP24	50,9 mg	92,2 mg	210 μl

Vzorky QP26a-c:

V kulaté 50ml baňce bylo v 7 ml destilované vody rozpuštěno 48,9 mg H₂AuCl₄, poté přidáno 10 ml toluenu s rozpuštěnými 91,8 mg tetraoktylamonium bromidu. Po 15 minutách míchání byla vodná vrstva oddělena a organická vrstva dvakrát vytřepána se 7 ml destilované vody. Poté byla organická fáze rozdělena na třetiny do samostatných skleněných vialek. Ke vzorku QP26a bylo za stálého míchání magnetickým míchadlem přidáno 10 μl hexabutyldicínu, ke vzorku QP26b 30 μl hexabutyldicínu a nakonec za stejných podmínek ke vzorku QP26c 50 μl hexabutyldicínu. Následujícího dne byly vzorky zdokumentovány a kapalná fáze ze vzorků QP26b (2,857 g) a QP26c (2,897 g) byly přepipetovány do nových vialek. Z obou kapalných fází byl odebrán vzorek pro měření na Zetasizeru a kapalná fáze QP26b byla rovněž nasnímána transmisním elektronovým mikroskopem. Do původních

vialek bylo přidáno po 3 ml toluenu a za pomoci ultrazvuku (3 min) byly do roztoku sklepany usazeniny ze stěn.

Vzorek QP32:

V 50ml kulaté baňce bylo v 7 ml destilované vody rozpuštěno 48,02 mg HAuCl_4 . Poté bylo přidáno 92,3 mg TOAB rozpuštěného v 10,5 ml toluenu. Poté byla směs ponechána 15 minut míchat. Následovala separace vodné fáze a promytí organické fáze 2 x 7 ml destilované vody v dělicí nálevce. Poté byla organická fáze umístěna do kulaté 50ml baňky a za stálého míchání bylo přidáno 210 μl hexabutyldicínu. Po dvou hodinách bylo míchání ukončeno a směs byla ponechána ustát do dalšího dne. Následovalo odpaření toluenu na vakuové odparce, a poté byl vzorek umístěn přes noc do mrazničky. Další den byl vzorek vytažen z mrazničky, byl ponechán ohřát na laboratorní teplotu, a poté byl pomocí ultrazvuku dispergován ve 2 ml IPA. Poté byl pomocí injekční stříkačky přes stříkačkový filtr 0,22 μm nadávkován do chromatografické kolony, jejíž náplň tvořil Sephadex LH-20 (5 g) a rozpouštědlem byl isopropylalkohol.

3.5 PŘÍPRAVA ORGANOCÍNIČITÉHO ČINIDLA

Vzorek QP29:

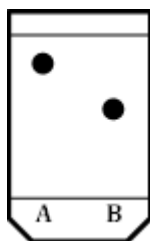
Pro přípravu fenyl-trimethylcínu bylo použito komerční Grignardovo činidlo fenylmagnesium chlorid 2M roztok v tetrahydrofuranu a hexamethyldicín.

Reakční aparatura se sestávala z Erlenmeyerovy baňky 25ml a zpětného chladiče a počáteční procedura probíhala v bezvodém a inertním prostředí, které zajišťoval argon. Do baňky bylo pomocí injekční stříkačky s dlouhou jehlou nalito 2,9 ml fenylmagnesium chloridu 2M roztoku v THF, následně bylo, opět injekční stříkačkou, přikapáno 1 g hexamethyldicínu rozpuštěného v 2,9 ml suchého toluenu. Poté byla baňka s reakční směsí umístěna do ohřívací lázně a při teplotě 60 °C udržována po dobu 6 hodin.

Po zchladnutí na laboratorní teplotu byla reakční směs za stálého míchání překapána do stejného objemu studené destilované vody. (Erlenmeyerova baňka byla umístěna z bezpečnostních důvodů v chladicí lázni.) Následně bylo přidáno 10 ml 10% roztoku chloridu amonného a také byla reakční směs naředěna 30 ml destilované vody a 30 ml toluenu, což umožnilo separaci fází, která byla provedena v dělicí nálevce. Organická vrstva byla uložena do Erlenmeyerovy baňky a vodná fáze byla ještě dvakrát vytřepána

vždy s 25 ml toluenu. Získané organické vrstvy byly přidány do baňky k původní organické vrstvě.

Následně byl připraven vzorek pro tenkovrstvou chromatografií. (Malé množství organické fáze bylo odebráno pipetou a bylo naředěno chloroformem. Výsledek je zachycen na obrázku 7.) Jako vzorek pro srovnání byl použit komerční fenyl-trimethylcín. Vytvářecí soustavu tvořil cyklohexan a chloroform v poměru 10:1, materiálem TLC destičky byl silikagel.



Obrázek 7: záznam TLC, A: vzorek komerčního fenyl-trimethylcínu, B: vzorek z reakce

K organické vrstvě byl následně přidán chlorid vápenatý pro vysušení zbytkové vody. Další den bylo sušidlo odfiltrováno přes filtrační papír a roztok byl jímán do 250ml baňky.

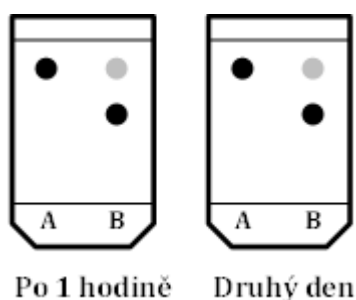
Dalším krokem byla destilace. Do baňky bylo přidáno magnetické míchadlo, baňka byla umístěna do olejové lázně a byl na ni nasazen mikrochladič. Na druhý konec mikrochladiče byla nasazena 100ml baňka, do které bylo jímáno rozpouštědlo. V první fázi probíhala destilace za atmosférického tlaku, po odpaření většiny rozpouštědla, kdy na dně baňky zbylo několik málo mililitrů nažloutlé kapalné látky, byla destilace přerušena, odebrané rozpouštědlo bylo vylito a nažloutlá kapalná látka byla převedena do 25ml baňky. (K převedení byla použita pipeta a původní baňka byla vypláchnuta trochou toluenu.) Poté byla aparatura opět sestavena a byl vydestilován toluen. Následně byla původní baňka k odebírání rozpouštědla vyměněna a nahrazena 10ml srdcovou baňkou, chladič byl vypláchnut acetonem a vysušen. Poté byla provedena vakuová destilace.

Ke konečnému přečištění byla použita chromatografická kolona naplněná silikagelem. Jako eluent byla zvolena kombinace rozpouštědel hexan:chloroform v poměru 10:1. (Bylo použito 43 g silikagelu a 550 ml rozpouštědla.) Vzorek byl smísen s trochou silikagelu a eluentu, poté vysušen na vakuové odparce a nasypán do kolony. Přítomnost vzorku ve vytékajícím rozpouštědle byla sledována pomocí silikagelové destičky, na niž

byla pipetou nanese na kapička protékajícího rozpouštědla. Frakce se vzorkem pod UV lampou svítla. Získaná frakce se vzorkem byla přelita do srdcové baňky a rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce. Následně byl vzorek za pomoci pipety a trochy rozpouštědla převeden do 10 ml srdcové baňky a rozpouštědlo bylo opět odpařeno na vakuové odparce. Nakonec byl vzorek stejným způsobem převeden do 4ml skleněné vialky, rozpouštědlo bylo vyfoukáno vzduchem a poté dosušeno na vakuové odparce. (Vialka byla umístěna do kulaté baňky vystlané vatou.) Tímto způsobem bylo získáno 134 mg lehce bělavé látky.

Vzorek QP33:

Jako výchozí látky byly použity trimethylcín chlorid a komerční Grignardovo činidlo fenylmagnesium chlorid 2M roztok v THF. Do skleněné 4ml vialky bylo naváženo 237 mg trimethylcín chloridu (1,19 mmol). Vialka byla opatřena uzávěrem se septem. V inertní atmosféře bylo přidáno 0,6 ml THF a při stálém míchání za laboratorní teploty následně 1,2 ml 2M roztoku fenylmagnesium chloridu v THF (2,38 mmol). Poté byla reakční směs zahřívána v olejové lázni k refluxu. Po 1 hodině byl odebrán vzorek pro tenkovrstvou chromatografii (obrázek 8). (Byla použita silikagelová destička a jako vyvíjecí soustava směs rozpouštědel cyklohexan:chloroform v objemovém poměru 10:1) Směs byla ponechána míchat do dalšího dne, byl odebrán další vzorek pro TLC (obrázek 8) a reakce byla ukončena.

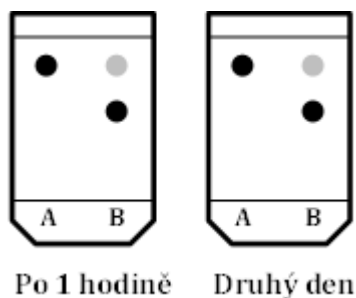


Obrázek 8: záznam TLC, A: komerční fenyl-trimethylcín, B: Vzorek z reakce QP33

Vzorek QP34:

Pro přípravu byl použit trimethylcín chlorid a komerční Grignardovo činidlo fenylmagnesium bromid 1M roztok v THF. Do skleněné 4ml vialky, která byla opatřena uzávěrem se septem, bylo naváženo 116 mg trimethylcín chloridu (0,586 mmol), které byly rozpuštěny v 0,3 ml sušeného tetrahydrofuranu. Následně bylo přidáno 1,2 ml Grignardova činidla (1,17 mmol). Směs byla za stálého míchání 400 otáček za minutu

zahřívána v olejové lázni k refluxu. Po 1 hodině byl odebrán vzorek pro TLC (silikagelová destička, cyklohexan:chloroform 10:1), poté byla směs ponechána míchat do dalšího dne a opět byl odebrán vzorek (obrázek 9). Následně byla reakce ukončena.



Obrázek 9: Záznam TLC, A: vzorek komerčního fenyl-trimethyl cínu, B: vzorek z reakce QP34

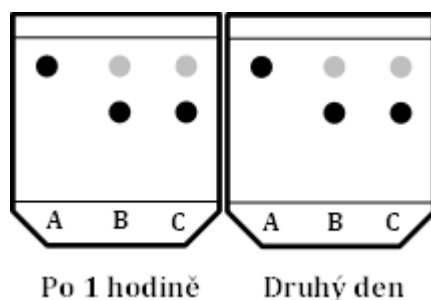
Vzorek QP35:

Nejprve byl v 10ml srdcové baňce připraven zásobní roztok trimethylcín chloridu rozpuštěním 208 mg této látky v sušeném THF (2 ml) a byla přidána malá lžička molekulových sít. Roztok byl ponechán v baňce uzavřené septem do druhého dne.

Pro reakci bylo odebráno 0,9 ml zásobního roztoku (což odpovídá 0,45 mmol trimethylcín chloridu) do skleněné 4ml vialky opatřené uzávěrem se septem, ke kterému bylo přidáno 0,9 ml komerčního Grignardova činidla fenylmagnesium bromidu 1M roztok v THF (2 molární ekvivalenty). Poté byla reakční směs za stálého míchání 400 otáček za minutu zahřívána na olejové lázni k refluxu. Po 1 hodině byl odebrán vzorek pro TLC (silikagelová destička, cyklohexan:chloroform 10:1). Reakce byla ponechána běžet do dalšího dne, kdy byla ukončena a opět byl odebrán vzorek pro TLC (obrázek 10).

Vzorek QP36:

Ze zásobního roztoku (viz vzorek QP35) bylo odebráno 0,3 ml (0,15 mmol trimethylcín chloridu) do 4 ml vialky uzavřené víčkem se septem. Poté bylo přidáno 0,15 ml komerčního Grignardova činidla fenylmagnesium chloridu 2M roztoku v THF. Reakční směs byla zahřívána na olejové lázni k refluxu za stálého míchání 400 otáček za minutu. Po 1 hodině byl odebrán vzorek pro TLC (silikagelová destička, cyklohexan:chloroform 10:1). Reakční směs byla ponechána míchat a zahřívána do dalšího dne, kdy byla ukončena a byl odebrán další vzorek pro TLC (obrázek 10).



Obrázek 10: záznam TLC, A: komerční fenyl-trimethylcín, B: vzorek QP35, C: vzorek QP36

3.6 MODIFIKACE ZLATÝCH NANOČÁSTIC POMOCÍ ORGANOCÍNIČITÝCH SLOUČENIN

Modifikovány byly nanočástice připravené metodou dle J. E. Hutchinsona (viz kapitola 3. 2). Pracovní postup byl proveden vždy stejně: do kulaté 50ml baňky bylo naváženo cca 10 mg zlatých nanočástic, ty byly pomocí magnetického míchadla dispergovány v 30 ml toluenu, a poté byla za laboratorní teploty přidána cíničitá sloučenina. Následně se reakční směs ponechala v olejové lázni při 55 °C a otáčkách 450 rpm míchat 24 hodin. Poté byla směs vyjmuta z lázně, ponechána zchladnout na laboratorní teplotu a rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové odparce. Černý prášek usazený na stěnách baňky byl s přispěním ultrazvuku rozpuštěn ve 2 ml isopropylalkoholu a následně přečištěn na GPC koloně. Náplň chromatografické kolony tvořil Sephadex LH-20 v IPA. Jímána byla čajově zabarvená frakce, která byla následně vyfoukána vzduchem a dosušena na vakuové odparce.

Vzorek QP27:

Do 50ml kulaté baňky bylo naváženo 10,79 mg AuNPs(Ph₃P) (vzorek QP15) a pomocí magnetického míchadla byly částice dispergovány v 30 ml toluenu. Za laboratorní teploty bylo automatickou pipetou přidáno 12 µl hexabutyldicínu (22,5 µmol) a baňka byla za stálého míchání ponořena do ohřívací lázně. Při teplotě 55 °C byla reakční směs ponechána míchat při 450 otáčkách za minutu 24 hodin. Poté byl toluen odpařen na vakuové odparce, suché částice byly za použití ultrazvuku dispergovány ve 2 ml IPA a přes 0,22 µm stříkačkový filtr nadávkovány do GPC kolony. Jímána byla čajově zabarvená frakce. Poté byla získaná frakce vyfoukána vzduchem a dosušena na vakuové odparce. Tímto způsobem bylo získáno 8,6 mg vzorku, který byl odeslán na analýzu NMR.

Vzorek QP28:

V toluenu bylo dispergováno 10,46 mg AuNPs(Ph₃P) (vzorek QP15) a pomocí Hamiltonovy stříkačky bylo přidáno 6 µl (11,25 µmol) hexabutyldicínu. Za stálého míchání byl vzorek zahříván v olejové lázni při 55 °C 24 hodin. Následovalo odpaření toluenu na vakuové odparce, poté dispergace částic ve 2 ml IPA a nanesení vzorku přes stříkačkový filtr (0,22 µm) do GPC kolony. Jímána byla čajově zabarvená frakce. Poté byl vzorek vyfoukán vzduchem a dosušen na vakuové odparce. Tímto způsobem bylo získáno 6,9 mg vzorku, který byl následně odeslán na měření NMR.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

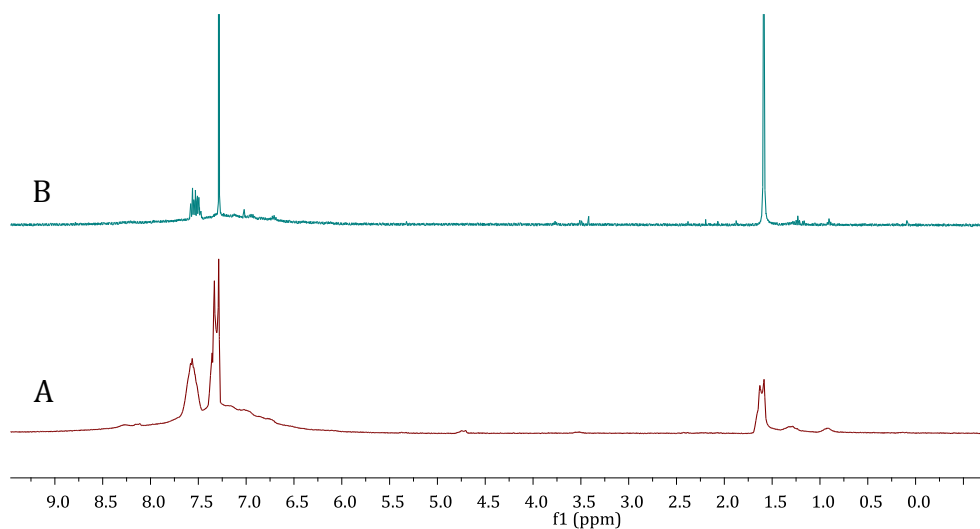
4.1 PŘÍPRAVA ZLATÝCH NANOČÁSTIC DLE J. E. HUTCHINSONA

Zlaté nanočástice připravené metodou dle J. E. Hutchinsona byly připraveny výše popsaným způsobem. Tato metoda přípravy není svým provedením příliš obtížná ve smyslu použití drsných reakčních podmínek, či nepříjemných reakčních sloučenin, ale přesto se jedná o poměrně náročnou metodu, především pro nutnost mnohonásobného promývání vzniklého produktu. S tímto souvisí i poměrně nízká produktivita reakce, protože při mnohonásobném promývání dochází ke značným ztrátám. Navíc pro zcela přesné nalezení potřebného množství promývacích roztoků by bylo nejvhodnější vznikající produkt průběžně analyzovat pomocí nukleární magnetické rezonance, což jednak vyžaduje drahé laboratorní vybavení, prodlužuje to dobu samotné syntézy a také to přináší další ztráty výtěžku. Dalším kritickým krokem, který tato metoda přípravy zlatých nanočástic obsahuje, je přidání redukčního činidla. Tetrahydridoboritan sodný je činidlo se kterým se poměrně dobře pracuje, nicméně pokud není várka zcela čerstvá, může vykazovat stopy degradace a redukční schopnost je snížena. To při syntéze vede k pomalejšímu průběhu redukce a ke vzniku nežádoucích větších částic (i velikosti mikrometrů a více).

Při první přípravě zlatých nanočástic jsem se držela množství promývacích roztoků přesně podle použité literatury. Dosáhla jsem sice výtěžku 262 mg, což odpovídá výtěžkům, které deklarují autoři, nicméně při analýze pomocí NMR se ukázalo, že předepsané množství rozpouštědel na promytí nestačilo a připravené nanočástice jsou ještě stále znečištěny organickými sloučeninami použitými při syntéze. Před jejich modifikací bylo tedy pristoupeno k dalšímu promývání navíc.

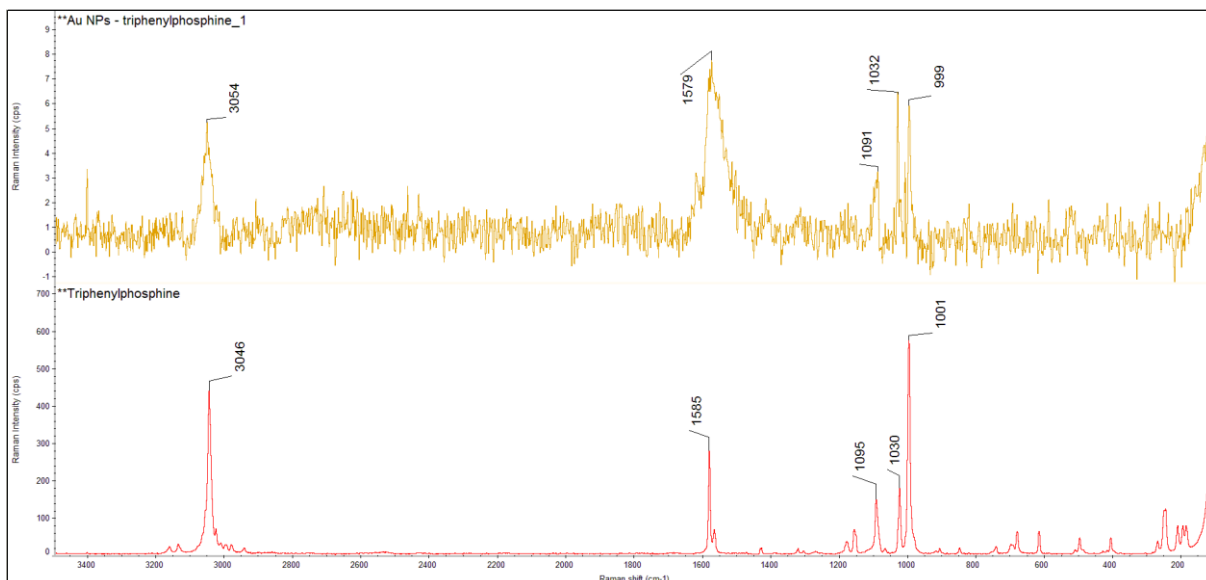
Naměřená spektra jsou na obrázku 11. Spodní spektrum A patří k původnímu vzorku odebranému po dokončení syntézy podle postupu uvedeného v literatuře. Je zde patrná široká rezonance v rozmezí 6 – 8 ppm, která dle autorů náleží trifenylofosfinu v kombinaci se zbylým komplexem $(PPh_3)AuCl$, který vzniká během syntézy, k tomuto komplexu náleží i pík v oblasti 7,5 ppm. Ostrý pík na pozici 7,28 ppm náleží chloroformu. Signály v oblasti od 0,7 do 1,8 pochází od zbylých surfaktantů a také od vody (1,58 ppm). Spektrum B, na obrázku nahoře, bylo naměřeno u stejných částic po dodatečném promytí. Je patrné, že v oblasti 0,5 – 2 ppm je intenzivní pouze pík na pozici 1,58 ppm,

který náleží vodě, ale signály surfaktantů zmizely. V oblasti 6 – 8 ppm již není tak patrná široká rezonance. Zdá se tedy, že přidané kroky promývání přinesly významně čistší produkt.



Obrázek 11: ¹H NMR spektrum AuNPs, měřeno v chloroformu
A: částice před přídavným promytím, B: částice po přídavném promytí

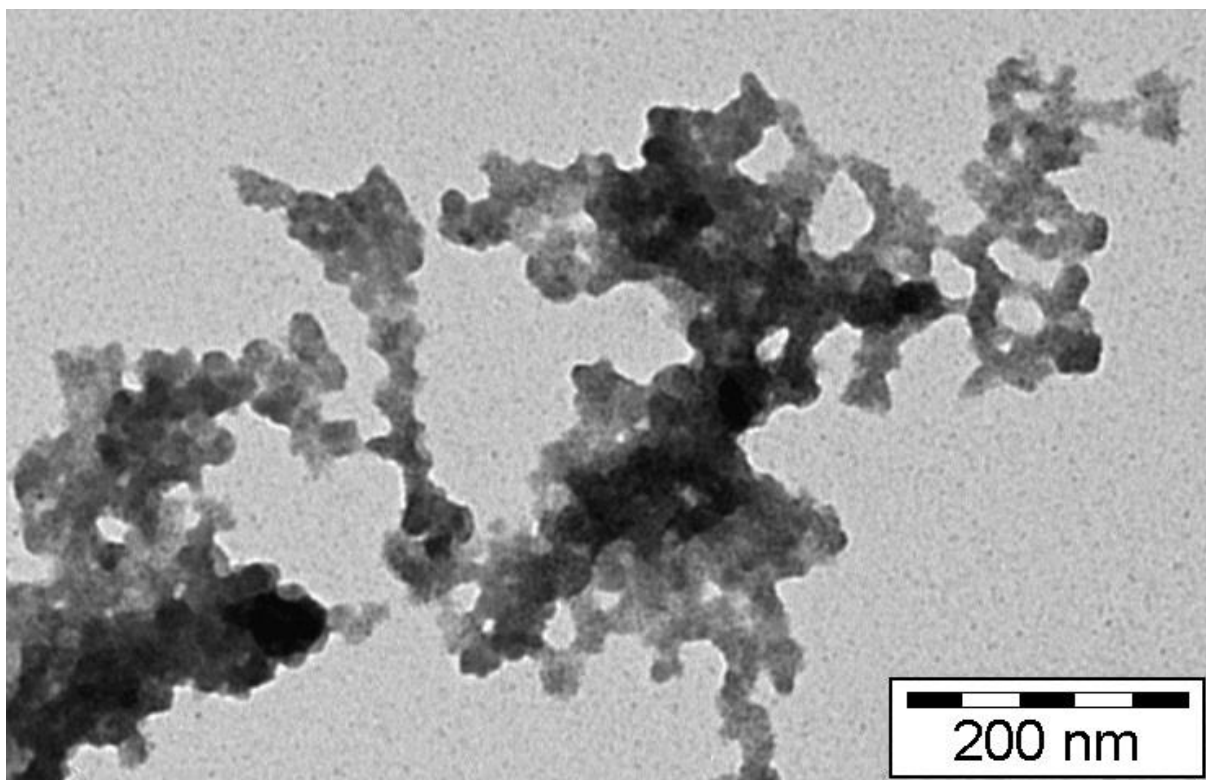
Od těchto více promytých nanočástic bylo rovněž naměřeno Ramanovo spektrum (obrázek 12, horní spektrum). Měření vyžadovalo velmi nízkou intenzitu záření, neboť při zvýšení intenzity vzorek degradoval. Z tohoto důvodu je v naměřeném spektru nanočástic poměrně dost šumu. Avšak díky porovnání se spektrem čistého trifenylofosfinu (obrázek 12, dolní spektrum) lze v signálu zlatých nanočástic na základě vyznačených píků signál trifenylofosfinu skutečně identifikovat. Což potvrzuje, že připravené nanočástice jsou produktem, který jsme očekávali.



Obrázek 12: Ramanovo spektrum AuNPs (nahore) a trifenylofosfinu (dole)

Získané nanočástice byly rovněž studovány pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) (obrázek 13). Jedná se o vzorek nanočástic před přidaným promývacím krokem (viz výše). V tomto případě nebylo možné získat fotografie TEM dostatečné kvality. To se obvykle vysvětluje přítomností organických molekul. Při podrobném zkoumání (a bylo to mnohem lépe patrné přímo během analýzy, než na vyfocených snímcích) si lze povšimnout, že vzorek na snímku není jednoduše celkem, ale jedná se o množství částic malých rozměrů (o něco tmavší tečky v šedavých částech vzorku).

Shrnou-li získané poznatky, lze říci, že příprava trifenylofosfinem stabilizovaných nanočástic uvedenou metodou je možná. K získání čistých nanočástic je však zapotřebí promývání velkým množstvím rozpouštědel a toto množství nelze určit univerzálně, ale je nutné ho optimalizovat pro každou jednotlivou syntézu na základě průběžného proměření produktu pomocí nukleární magnetické rezonance



Obrázek 13: TEM snímek AuNPs stabilizovaných fosfiny, vzorek QP15

4.2 PŘÍPRAVA ZLATÝCH NANOČÁSTIC Z KOMPLEXU ClAuPh_3P

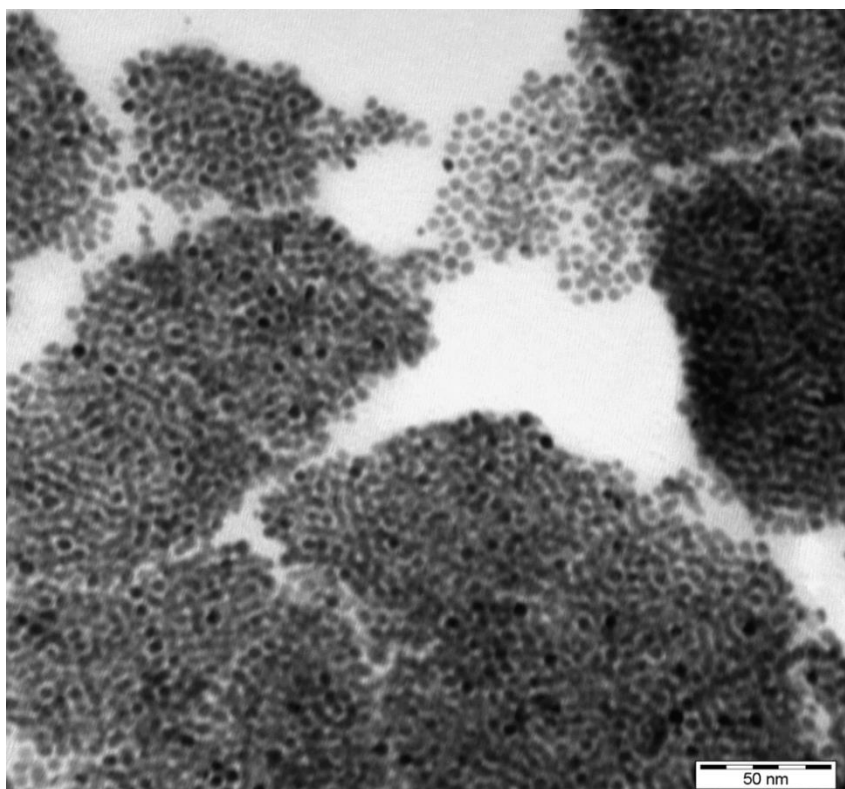
Druhou metodou pro přípravu zlatých nanočástic stabilizovaných trifenylofosfinem, která byla vyzkoušena, je příprava redukcí zlatitého komplexu ClAuPh_3P . Komplex byl připraven laboratorním postupem popsaným v literatuře, kdy k jednomu molárnímu ekvivalentu HAuCl_4 jsou přidány 2 molární ekvivalenty trifenylofosfinu (Zaleskiy et al., 2013).

Příprava komplexu postupem popsaným v literatuře je velmi dobře proveditelná i reprodukovatelná. Komplex se z reakční směsi dobře izoluje, lze bez problémů přečistit promytím na fritě a také se s ním dále dobře manipuluje, protože je na vzduchu stálý. Popsaným postupem jsem z 97,3 mg HAuCl_4 získala 79,7 mg komplexu ClAuPh_3P .

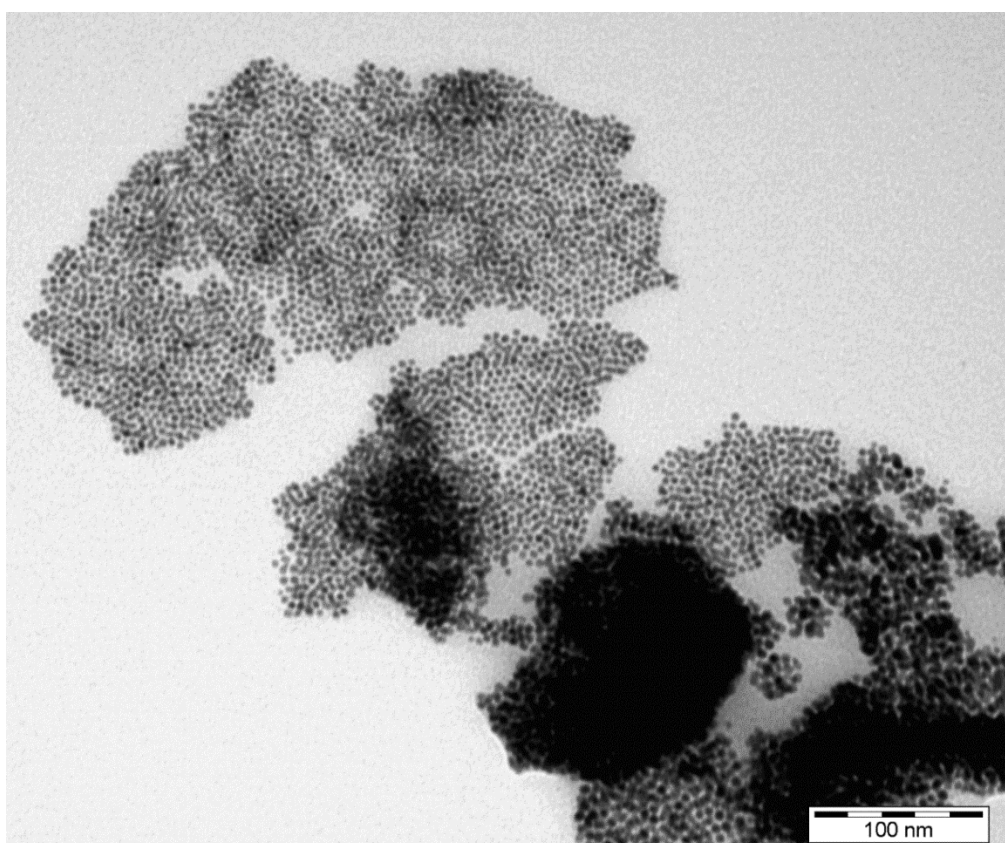
Samotná příprava zlatých nanočástic redukcí tohoto komplexu je možná jak s využitím redukčního činidla hydrazin monohydrátu, tak i s využitím tetrahydridoboritanu sodného. Velkou výhodou této metody přípravy zlatých nanočástic je, že není zapotřebí žádných dalších chemikálií pro fázový přenos či stabilizaci. Proces samotné přípravy probíhá poměrně rychle, bez potřeby nějakých složitých postupů či nákladného

přístrojového vybavení. Výsledným produktem popsané procedury jsou malé monodisperzní nanočástice o velikosti kolem 2 nm. Jejich podoba je zachycena na připojených snímcích z transmisního elektronového mikroskopu při různých zvětšeních (obrázek 14, 15 a 16). Problémem však nadále zůstává izolace čistých nanočástic z reakční směsi. Pořízené snímky jsou snímky nanočástic, které ulpěly při reakci na stěně reakční baňky (těchto nanočástic bylo 6,7 mg). (Při přípravě vzorku pro TEM byly stěny vialky s vysušeným vzorkem opláchnuty trochou chloroformu.) Ve vzorku je tedy přítomno málo organických látek, které by bránily zaostření. Jiná situace nastala při analýze vzorku, který byl ve formě tmavě hnědého roztoku a byl po centrifugaci odpipetován do nové vialky. (Pro vzorek na TEM byl použit přímo tento roztok bez dalších úprav.) I tento vzorek obsahoval stejně velké nanočástice, protože šlo však v podstatě o vzorek reakční směsi, bylo přítomno velké množství organických látek, které nanočástice překrývaly, bránily přesnějšímu zaostření a neumožňovaly dosáhnout tak velkého zvětšení. Přesto si myslím, že daný vzorek obsahoval nanočástice stejné kvality, jako vzorek částic ze stěny vialky.

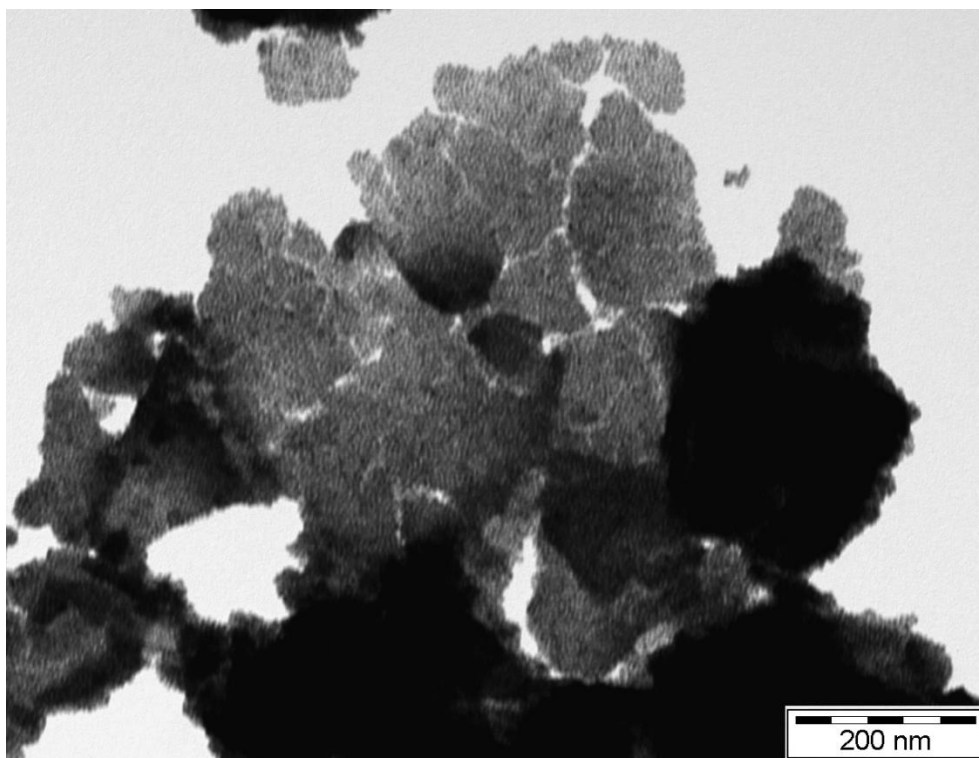
Další vlastností připravených nanočástic je jejich tendence ulpívat na stěnách nádoby, ve které se nacházejí. Jinak řečeno, dlouhodobě jsou v roztoku nestabilní, ponecháme-li jejich roztok nějakou dobu stát, část vzorku se usadí na stěnách a vytvoří kovové zrcátko. Vzorek usazený na stěnách baňky je možné znovu dispergovat, ale ani s použitím ultrazvuku to není možné na 100 % a část částic zůstane na skle. Usazené částice by sice bylo možné bez problémů promýt a zbavit jakýchkoli nečistot, nicméně takto zakotvené nanočástice již těžko můžeme využít, protože je nedostaneme zpět do roztoku. K promytí a přečištění částic přímo z reakční směsi by mohla být využita centrifugace, pokud bychom disponovali dostatečně rychlou centrifugou.



Obrázek 14: TEM snímek, nanočástice připravené z komplexu redukci hydrazinem



Obrázek 15: TEM snímek, nanočástice připravené z komplexu redukci hydrazinem



Obrázek 16: TEM snímek, nanočástice připravené z komplexu redukci hydrazinem

4.3 PŘÍPRAVA ZLATÝCH NANOČÁSTIC S POUŽITÍM HEXABUTYLDICÍNU SOUČASNĚ JAKO REDUKČNÍHO ČINIDLA I STABILIZÁTORU

Na základě postupu pro přípravu zlatých nanočástic s použitím thiolů jako stabilizátorů uvedeném v literatuře (Li et al., 2014) byla připravena série vzorků s použitím hexabutyldicínu namísto thiolů (teoretické množství reagentů viz tabulka 1). Tato metoda byla s úspěchem použita pro zlaté tenké vrstvy (Kaletová et al., 2015).

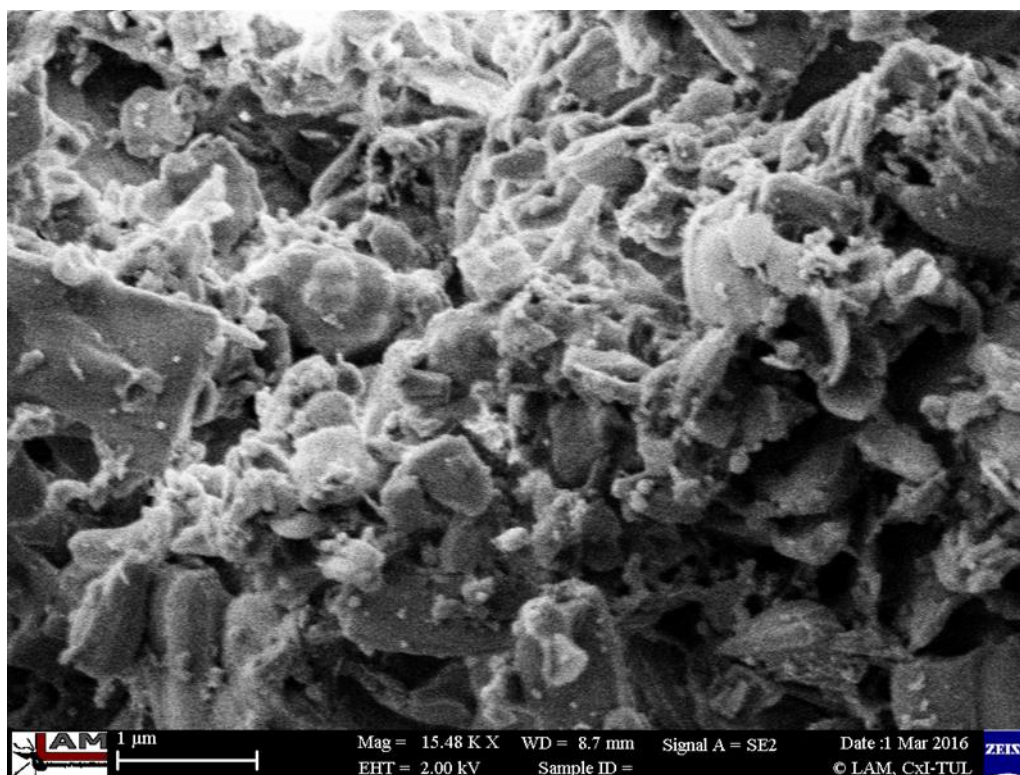
Tabulka 2: Množství reagentů pro přípravu nanočástic (Li et al., 2014)

Reagent	HAuCl ₄	TOAB	NaBH ₄	Bu ₆ Sn ₂	
Množství	1	1,14	10	2	Molární ekvivalenty
Hmotnost	50	92	55	171	mg

První pokusy přípravy zlatých nanočástic s použitím hexabutyldicínu vypadaly poměrně nadějně. Průběh reakce po přidání hexabutyldicínu velmi připomínal krok redukce v přípravě dle J. E. Hutchinsona, zdálo se tedy, že by mohla tato cesta přinášet obdobné výsledky, tedy velmi malé zlaté nanočástice stabilizované však přímo *n*-butylovými

skupinami. Při přípravě vzorku QP19 byl přesně dodržen postup uvedený ve výchozím článku, po přidání hexabutyldicínu bylo přidáno i redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný, nicméně na reakční směsi již nebyly patrné žádné změny a při dalších experimentech byl proto krok přidání tohoto redukčního činidla vynechán.

Tak vznikl vzorek QP20, kde jsem se snažila získat promytý černý prášek, který se během reakce usadil na stěnách baňky. Vzorek tohoto jemného prášku byl opětovně dispergován v toluenu pro měření velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla na Zetasizeru a část v suché formě byla studována skenovacím elektronovým mikroskopem s funkcí analýzy chemického složení pomocí elektronové mikroanalýzy. Měření velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla nebylo příliš úspěšné, neboť přístroj hlásil velkou polydisperzitu vzorku. Po získání obrázků ze SEM (obrázek 17) bylo jasné, že takto vypadající vzorek nespĺňuje kritéria pro určení velikosti částic pomocí DLS, protože obsahuje množství částic různých velikostí a především deskovitých tvarů, pro které nemůže software správně vyhodnotit výsledek.



Obrázek 17: SEM QP20

Z chemické analýzy však také vyplynulo, že v daném vzorku je nejvíce zastoupen cín (49 hm%) a zlata je zde relativně málo (14,7 hm%). Na základě těchto zjištění a také na základě chování vzorku QP22 (viz dále) jsem došla k názoru, že je možné, že vzorek

QP20 mohl obsahovat malé zlaté nanočástice v roztoku a několikerým promýváním toluenem jsem o ně přišla.

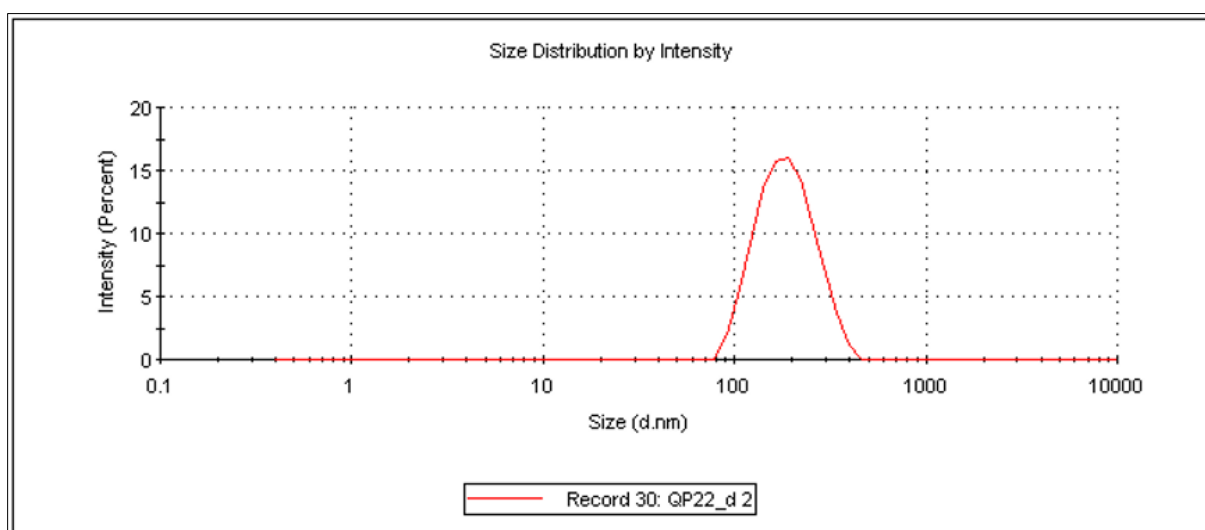
U obou zmíněných vzorků (QP19 i QP20) jsem na části vzorku vyzkoušela, zda nebudou při zahřívání vykazovat nějaké změny. Žádný viditelný vliv však postupné zahřívání do 80 °C na vzorky nemělo.

Vzorek QP22 byl připravován stejným postupem, jako všechny ostatní vzorky, ale přinesl zcela jiné výsledky. Namísto čajově zbarveného roztoku a černé usazeniny na stěně baňky se jednalo o vínově zbarvený roztok, který obsahoval minimum černých usazenin (obrázek 18).



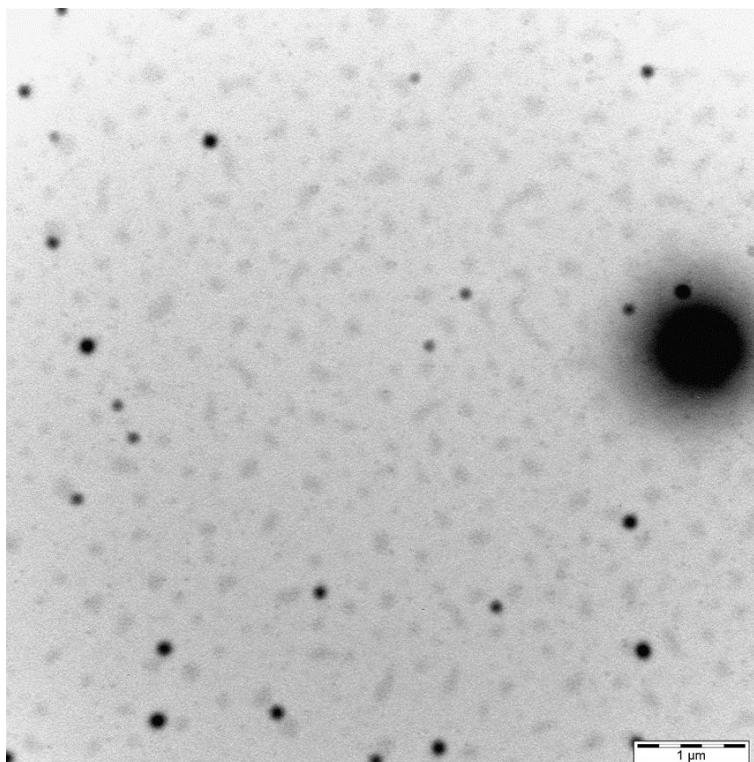
Obrázek 18: Vzorek QP22

Tento vzorek byl analyzován pomocí DLS jako první a jako jediný při měření splnil kritéria kvality. Dle výsledků (obrázek 19) vzorek obsahuje částice o průměrné velikosti okolo 170 nm. S přihlédnutím k barvě vzorku jsem usoudila, že by to tak mohlo skutečně být. Vzorek byl zcela stabilní a při uchovávání při laboratorní teplotě nejevil žádné změny.

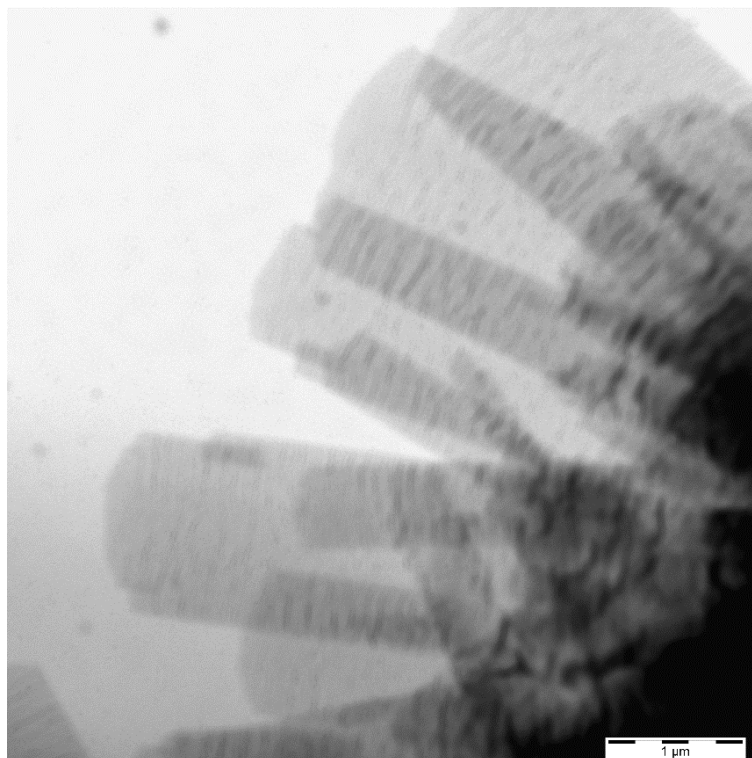


Obrázek 19: Výsledky měření DLS vzorku QP22, distribuce velikosti dle naměřené intenzity

Nakonec byly získány i obrázky z transmisního elektronového mikroskopu a ukázalo se, že vzorek obsahuje kulaté částice o velikosti cca 200 nm, což je v dobré shodě s výsledky ze Zetasizeru. Tyto částice jsou viditelné jako tmavé kontrastní puntíky (obrázek 20). Světlejší, méně kontrastní objekty různých tvarů, které jsou na snímku rovněž zachyceny, by měly být útvary organické. Vzorek však také obsahuje velké ploché útvary o velikosti několika mikrometrů (obrázek 21). Tyto ploché útvary nejsou v TEM snímku opět příliš kontrastní, takže se pravděpodobně jedná o organické krystaly.

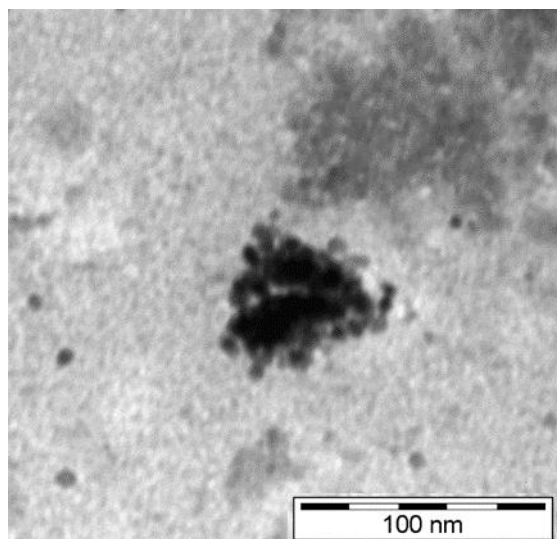


Obrázek 20: Snímek TEM vzorku QP22

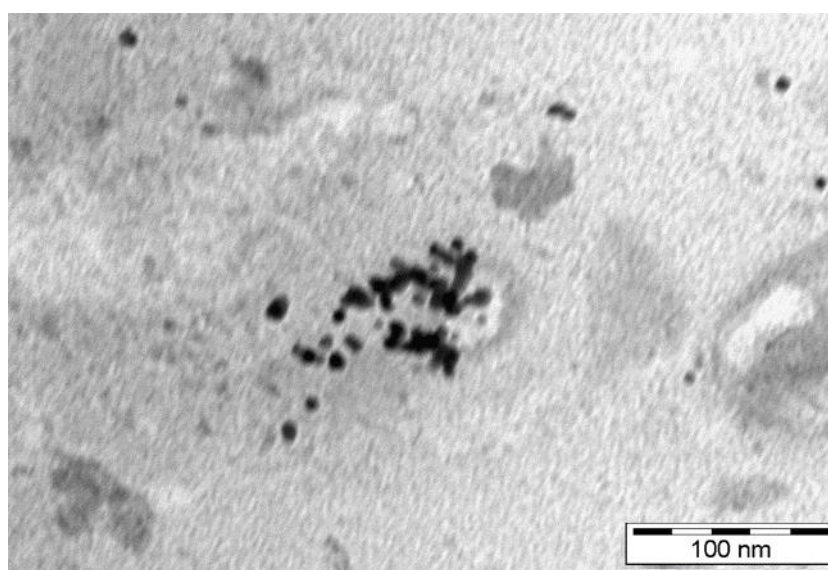


Obrázek 21: Snímek TEM vzorku QP22

Následovala snaha zopakovat výsledek pokusu QP22, ale všechny ostatní vzorky, které byly připraveny stejným postupem, se chovaly jako vzorek QP20, tedy po reakci se objevila tmavá usazenina na stěně baňky a roztok získal barvu černého čaje. Usazeninu ze stěn bylo možné ultrazvukem sklepat do roztoku a posléze oddělit centrifugací, přičemž si roztok zachoval svoji světlehnědou barvu, která bývá prisuzována zlatým nanočásticím o velikosti cca 2 nm. Při snaze o měření DLS samotného roztoku bez odstředěné usazeniny se mi nepodařilo se vzorky splnit kritéria kvality. Během měření se sice objevoval pík intenzity u velikosti částic kolem 1 nm, ale signál byl velmi kolísavý a často se objevovaly i píky u různých jiných velikostí, především u velikosti 50 nm. Při získání snímků z transmisního elektronového mikroskopu (obrázek 22 a 23) se ukázalo, že roztok skutečně obsahuje různorodé částice, z nichž některé jsou kulovité útvary o velikosti zhruba 5 nm, ale některé jsou tvarově odlišné nebo tvoří agregáty.

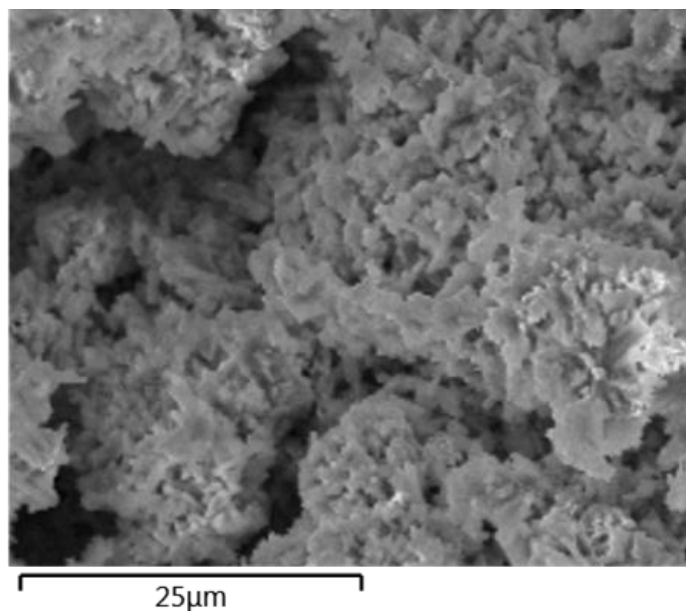


Obrázek 22: Snímek z TEM vzorku QP23 (částice z roztoku)



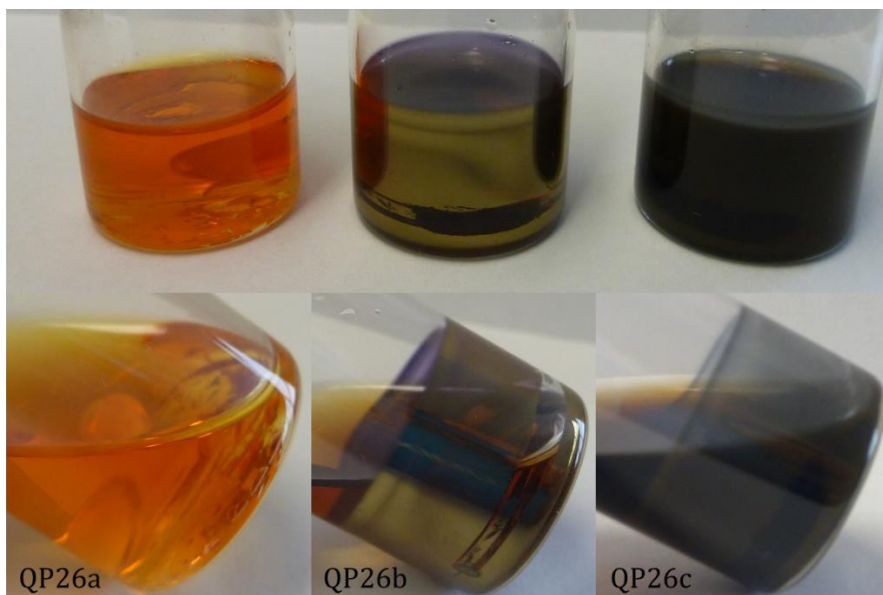
Obrázek 23: Snímek z TEM vzorek QP23 (částice z roztoku)

Odstředěná část vzorku QP23, tedy tmavé částice po reakci usazené na stěnách baňky, byla rovněž studována skenovacím elektronovým mikroskopem a analyzována pomocí elektronové mikroanalýzy. Výsledky analýzy byly podobné, jako u vzorku QP20, cín tvořil 56 hm% a zlato necelých 11 hm%, což je o trochu méně, než v předchozím případě. Tento výsledek je překvapivý vzhledem k tomu, že obsah cínu po reakci s hexabutyldicínem je podstatně vyšší, než byl nalezen u tenké vrstvy (Kaletová et al., 2015).



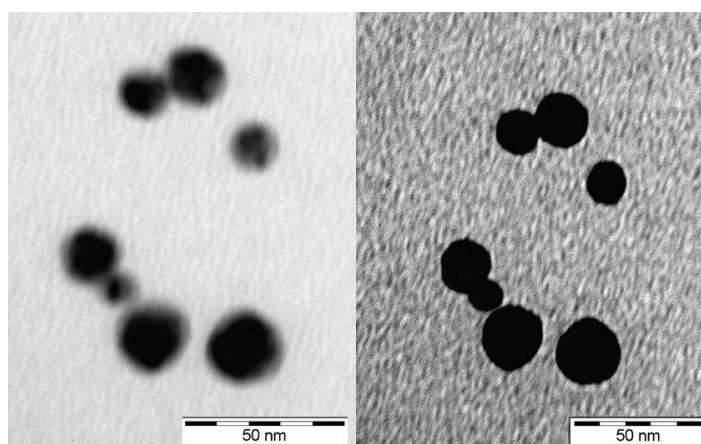
Obrázek 24: SEM snímek vzorku QP23 (odstředěná část)

Dalším provedeným pokusem v této oblasti bádání bylo odzkoušení vlivu množství hexabutyldicínu použitého při reakci. Při přípravě vzorků QP26 a-c bylo přidáno 10 μ l, 30 μ l a 50 μ l hexabutyldicínu. Výsledná podoba vzorků druhý den po reakci je zachycena na obrázku číslo 25. Vzorek QP26a, kam bylo přidáno nejmenší množství hexabutyldicínu, nejevil prakticky žádné známky změny. U vzorku QP26b bylo patrné kovové zrcátko na stěnách reakční baňky a málo znatelný zákal roztoku. Vzorek QP26c vypadal v podstatě stejně, jako dříve provedené pokusy, tedy tmavě zabarvený roztok s jemnou usazeninou na stěnách. Roztoky jsem odlila do nových vialk a částice ze stěn jsem pomocí ultrazvuku sklepala do čistého toluenu (každý 3 ml). U obou vzorků šly částice sklepat ze stěn poměrně dobře, ale v roztoku nebyly příliš stabilní a do druhého dne se usadily na dno. Původně zamýšlené měření na Zetasizeru jsem tedy nakonec neuskutečnila.



Obrázek 25: Vzorky ze série QP26

Odpipetovaná část vzorku QP26b byla rovněž studována transmisním elektronovým mikroskopem (obrázek 26). Vzhledem k tomu, že se v podstatě stále jedná o reakční směs, je ve vzorku přítomné značné množství organických látek, které znesnadňují měření, protože se působením elektronového svazku taví, takže vzorek není možné dobře zaostřit, případně dosáhnout většího zvětšení. Přesto bylo možné zjistit, že vzorek obsahuje kulovité útvary, které na obrázku zde vypadají jako celistvý útvar, ale při sledování vzorku přímo během snímání, bylo patrné, že se jedná o shluky či agregáty útvarů menších. V levé části obrázku 26 je možné při pečlivém pozorování u horní pravé částice rozlišit kontrastnější černé tečky ve světlejším kruhovém poli, které je pravděpodobně tvořeno opět organickými molekulami.



Obrázek 26: TEM snímek vzorku QP26 (částice z roztoku), viditelné útvary jsou tvořeny agregáty částic menších

U vzorku QP32 jsem se pokusila o přečištění vzorku pomocí gelové chromatografie. Vzorek byl nejprve vysušen, a poté dispergován v isopropylalkoholu a přes injekční filtr s velikostí pórů 0,22 μm , aby nedošlo k ucpání kolony, nadávkován do kolony, jejíž náplň tvořilo 5 g Sephadexu LH-20 v isopropylalkoholu. (Byl zvolen stejný postup, jako při přečišťování nanočástic po modifikaci hexabutyldicínem viz. kapitoly 3.6 a 4.5.) Vzorek se při průchodu první třetinou kolony viditelně rozdělil na dvě hnědé frakce, které však již v průchodu kolonou dále nepokračovaly. Z kolony je nebylo možné odstranit ani při nahrazení isopropylalkoholu chloroformem.

Ze zpětného pohledu by bylo logičtější začít sledovat změny dosažitelných výsledků s množstvím použitého hexabutyldicínu, ale v tomto ohledu jsem se nechala unést výsledky pokusu QP22, které vypadaly nadějně, ale kterých bylo pravděpodobně dosaženo náhodně na základě blíže nespecifikovaného omylu. Teprve po zřejmém neúspěchu v tomto ohledu jsem se začala zabývat dalšími faktory. Po přečtení článku ruských autorů (Zalesskiy et al., 2013), kde se zabývali optimalizací podmínek přípravy komplexů zlata a nanočástic a sledovali různorodost výsledků provázející i poměrně malé změny reakčních podmínek, jsem však snahu o vyladění přímé přípravy nanočástic s hexabutyldicínem opustila. Naše laboratoř není vybavena na udržování naprosto konstantních reakčních podmínek a vzhledem k tomu, kolik faktorů ovlivňuje konečný produkt, by snaha ubírat se dále tímto směrem byla v současné chvíli nerozumná. Nicméně získané výsledky naznačují, že příprava nanočástic pomocí hexabutyldicínu je možná. Problémem zůstává, jak dané částice izolovat z reakční směsi a zbavit je nežádoucích nečistot, aby byla možná jejich charakterizace a také další využití.

4.4 PŘÍPRAVA ORGANOCÍNIČITÉHO ČINIDLA

Přípravou organocíničitých činidel jsem se začala zabývat poměrně pozdě, neboť bylo z počátku důležitější hledat, jak připravit zlatý substrát vhodný k modifikaci. Samotná příprava vhodně substituovaných organokovových derivátů cínu s využitím Grignardových činidel měla být dle literatury i zkušeností ostrřílených chemiků jednoduchá. Jednoduchá ve smyslu funkční. Ve skutečnosti práce v inertní atmosféře a v dokonale bezvodém prostředí vyžaduje velkou zručnost, která se nedá získat jinak, než praxí. Žádný pokus o přípravu fenytrimethylcínu se mi přes veškerou snahu bohužel nepodařil. Zkusila jsem použít komerční fenylnmagnesium chlorid i reaktivnější fenylnmagnesium bromid, stejně tak lépe vysušit výchozí trimethylcín chlorid, ale bez

úspěchu. Ačkoliv molární poměry reagentů odpovídaly výchozímu článku (Hayashi, 2001), kýžený produkt vznikal pouze v zanedbatelném množství, což je znázorněno na schématech TLC destiček, které jsou uvedeny na obrázcích 8, 9 a 10. Vznikající produkt je znázorněn šedým kruhem, který je na schématu pro lepší viditelnost sytěji zbarvený, než tomu bylo ve skutečnosti. Je tedy zřejmé, že k reakci částečně dochází, ale rozhodně neprobíhá kvantitativně, jak je uváděno ve výchozí literatuře. Grignardova činidla použitá pro reakci byla v pořádku, příčina je tedy pravděpodobně v použitém komerčním trimethylcín chloridu.

4.5 MODIFIKACE ZLATÝCH NANOČÁSTIC S POUŽITÍM ORGANOCÍNIČITÝCH SLOUČENIN

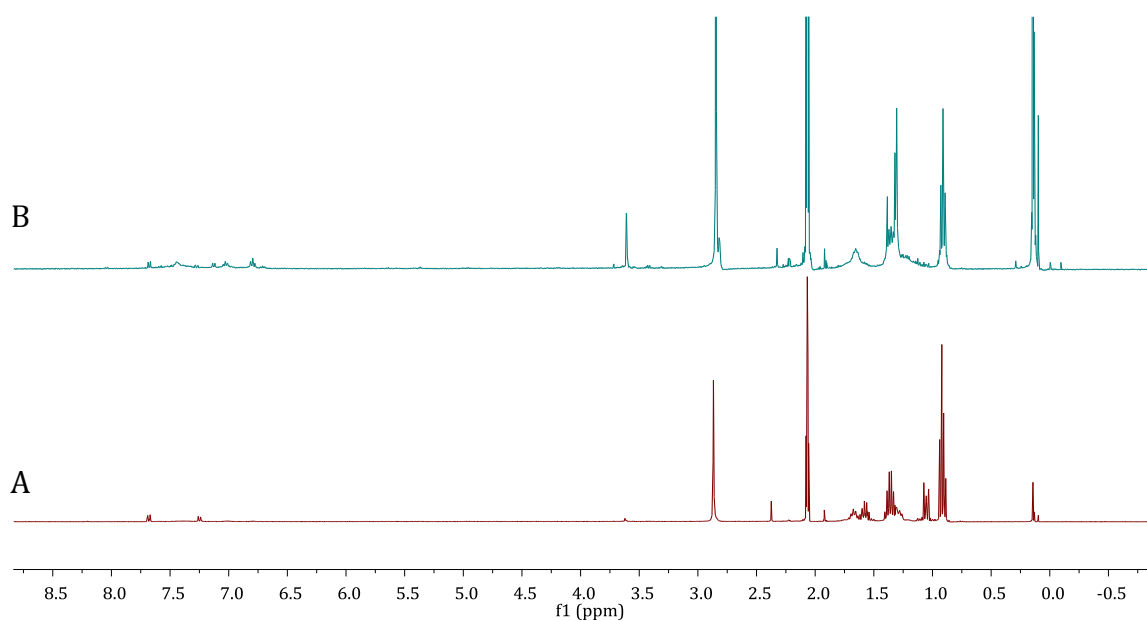
Pro modifikaci byly využity zlaté nanočástice připravené metodou dle J. E. Hutchinsona, které jsou stabilizované trifenyfosfinem, což je ligand, který je na povrchu nanočástic vázán pouze slabě, a mělo by tedy být možné nahradit ho ligandem, který bude ke zlatému povrchu vázán mnohem pevněji. V tomto případě byla snaha navázat na zlatý povrch butyly, které budou držet přímo kovalentní vazbou Au-C.

Zvolený postup modifikace vycházel z literatury (Woehrle et al., 2002), kde byla popsána výměna slabých ligandů za thioly, které tradičně drží na zlatém substrátu velmi dobře. Jedná se o metodu, kdy je k dispergovaným částicím v roztoku, na jejichž povrchu je vázán slabý ligand, přidána látka, která by měla na zlatém povrchu držet silněji. Během 24 hodinového zahřívání dojde k výměně slabě vázaných ligandů za ligandy vázané silněji. Nově stabilizované nanočástice jsou poté přečištěny na GPC koloně.

V mém případě byly trifenyfosfinem stabilizované nanočástice dispergovány v toluenu a jako činidlo, které má vnést na povrch silnější ligand, byl použit hexabutyldicín. Předpokladem tedy bylo, že se na povrch naváží butyly. Po dokončení reakce byl toluen odpařen na vakuové odparce a vzorek byl pomocí ultrazvuku dispergován v IPA. Částice šly dispergovat dobře, na stěnách reakční baňky jich zůstalo pouze nepatrné množství, především v oblasti, kde se v baňce nacházelo rozhraní mezi roztokem a vzduchem. Poté byl vzorek pomocí injekční stříkačky přes stříkačkový filtr s porozitou 0,22 μm nadávkován do GPC kolony, jejíž náplň tvořil Sephadex LH-20 v IPA. Jímána byla frakce barvy černého čaje. Tato frakce prošla v obou případech modifikovaných částic bez problémů (což neznamená, že rychle, ale plynule). Vzorky poté byly vyfoukány

vzduchem, dosušeny na vakuové odparce a uloženy do mrazničky. Poté byly převezeny do Prahy k měření pomocí nukleární magnetické rezonance.

Výsledná naměřená spektra jsou na obrázku 27. Spektrum A náleží vzorku QP27, kdy bylo pro modifikaci 10 mg nanočástic použito 12 μl hexabutyldicínu a spektrum B je vzorek QP28, kdy bylo k modifikaci stejného množství nanočástic použito poloviční množství hexabutyldicínu. Měření probíhalo v acetonu, pík v oblasti 2,05 ppm tedy náleží acetonu, a pík u 2,83 ppm lze přiřadit signálu vody. Spektrum A nevyklučuje, že ke kýženému navázání a vzniku vazby Au-C došlo. Oblast kolem 1 ppm jsou methylové signály a od 1,3 do 1,8 jsou multiplety, které by mohly odpovídat signálu methylenové skupiny.



Obrázek 27: ^1H NMR spektra modifikovaných nanočástic, měřeno v acetonu
A: vzorek QP27, B: vzorek QP28 (při modifikaci bylo použito poloviční množství hexabutyldicínu)

5 ZÁVĚR

V rámci vypracování diplomové práce jsem připravila zlaté nanočástice několika způsoby. V prvním případě se jednalo o syntézu popsanou týmem J. E. Hutchinsona, kdy vznikající zlaté nanočástice jsou stabilizované trifenyfosfinem a měly by být monodisperzní s velikostí 1,5 nm. Takto připravené nanočástice byly charakterizovány pomocí nukleární magnetické rezonance, Ramanovou spektroskopií a transmisním elektronovým mikroskopem. Tyto nanočástice byly rovněž podrobeny funkcionalizaci pomocí výměny ligandů. Naměřená NMR spektra naznačují, že slabě vázaný trifenyfosfin byl působením hexabutyldicínu z povrchu odstraněn a jeho místo zaujaly *n*-butylové skupiny. Získaná spektra sice nemohou potvrdit, že skutečně došlo k vytvoření vazby Au-C, ale zároveň tuto možnost nevylučují. V dalším případě šlo o přípravu zlatých nanočástic z komplexu zlata ClAu(Ph₃P). Tímto postupem byly připraveny velmi pěkné monodisperzní nanočástice o velikosti kolem 2 nm, které byly nasnímány transmisním elektronovým mikroskopem. Výhodou této metody přípravy je její časová nenáročnost a také to, že kromě komplexu a redukčního činidla nepotřebujeme žádné další podpurné chemikálie. Nevýhodou je, že vznikající částice jsou v roztoku dlouhodobě nestabilní a mají tendenci se usazovat na stěně reakční baňky ve formě kovového zrcátka. Ve chvíli, kdy nanočástice vysušíme je problém je opětovně dispergovat do roztoku. Částečně to sice možné je, ale nezanedbatelné množství produktu se již nepodaří opětovně dostat do roztoku. Třetí cestou byla snaha o přípravu zlatých nanočástic s použitím hexabutyldicínu současně jako redukčního i stabilizačního činidla. Tento způsob nebyl zatím v literatuře popsán. Z dostupných výsledků se zdá, že příprava nanočástic je tímto způsobem možná, ale dané částice se mi nepodařilo izolovat z reakční směsi, aby byla umožněna jejich důkladná charakterizace. Při pokusu o přečištění a izolaci částic pomocí gelové permeační chromatografie se daný vzorek během průchodu první třetinou kolony rozdělil na dvě frakce, a poté se zcela zastavil a nebylo možné jej z kolony izolovat. Tento výsledek naznačuje, že vzniklé nanočástice jsou stabilizovány něčím, co se z jejich povrchu při průchodu GPC kolonou uvolnilo, a částice vytvořily větší agregáty, které již kolonou nemohly projít, což znamená, že tyto částice mají jiné vlastnosti, než částice připravené reakcí hexabutyldicínu s nanočásticemi stabilizovanými trifenyfosfinem, protože takovéto částice kolonou bez problémů prošly.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Snímek vzorkovaného povrchu SAM z molekul zakončených karboxylovou nebo methylovou skupinou. Snímek byl pořízen pomocí mikroskopu laterálních sil (Smith et al., 2004).	15
Obrázek 2: Schematické znázornění „smart“ povrchu reagujícího na přivedený náboj na substrát.	16
Obrázek 3: Selektivní hydrogenace cinnamaldehydu na cinnamylalkohol.....	23
Obrázek 4: Redukce 3-nitrostyrenu na 3-aminostyren	24
Obrázek 5: Změna barev reakční směsi během syntézy AuNPs stabilizovaných trifenyfosfinem.....	26
Obrázek 6: Změna barev provázející přidání hexabutyldicínu	29
Obrázek 7: záznam TLC, A: vzorek komerčního fenyl-trimethylcínu, B: vzorek z reakce 32	
Obrázek 8: záznam TLC, A: komerční fenyl-trimethylcín, B: Vzorek z reakce QP33	33
Obrázek 9: Záznam TLC, A: vzorek komerčního fenyl-trimethyl cínu, B: vzorek z reakce QP34	34
Obrázek 10: záznam TLC, A: komerční fenyl-trimethylcín, B: vzorek QP35, C: vzorek QP36	35
Obrázek 11: ¹ H NMR spektrum AuNPs, měřeno v chloroformu A: částice před přídavným promytím, B: částice po přídavném promytí.....	38
Obrázek 12: Ramanovo spektrum AuNPs (nahore) a trifenyfosfinu (dole)	39
Obrázek 13: TEM snímek AuNPs stabilizovaných fosfiny, vzorek QP15.....	40
Obrázek 14: TEM snímek, nanočástice připravené z komplexu redukcí hydrazinem.....	42
Obrázek 15: TEM snímek, nanočástice připravené z komplexu redukcí hydrazinem.....	42
Obrázek 16: TEM snímek, nanočástice připravené z komplexu redukcí hydrazinem.....	43
Obrázek 17: SEM QP20	44
Obrázek 18: Vzorek QP22	45
Obrázek 19: Výsledky měření DLS vzorku QP22, distribuce velikosti dle naměřené intenzity	45
Obrázek 20: Snímek TEM vzorku QP22	46
Obrázek 21: Snímek TEM vzorku QP22	47
Obrázek 22: Snímek z TEM vzorku QP23 (částice z roztoku)	48
Obrázek 23: Snímek z TEM vzorek QP23 (částice z roztoku).....	48

Obrázek 24: SEM snímek vzorku QP23 (odstředěná část).....	49
Obrázek 25: Vzorky ze série QP26.....	50
Obrázek 26: TEM snímek vzorku QP26 (částice z roztoku), viditelné útvary jsou tvořeny agregáty částic menších	50
Obrázek 27: ¹ H NMR spektra modifikovaných nanočástic, měřeno v acetonu A: vzorek QP27, B: vzorek QP28 (při modifikaci bylo použito poloviční množství hexabutyldicínu)	53

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Ahmad, T., Wani, I.A., Manzoor, N., Ahmed, J., Asiri, A.M., 2013. Biosynthesis, structural characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 107, 227–234. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.02.004
- Chan, E.W.L., Park, S., Yousaf, M.N., 2008. An Electroactive Catalytic Dynamic Substrate that Immobilizes and Releases Patterned Ligands, Proteins, and Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 6267–6271. doi:10.1002/anie.200800166
- Chen, T., Ferris, R., Zhang, J., Ducker, R., Zauscher, S., 2010. Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications. *Prog. Polym. Sci.* 35, 94–112. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.11.004
- Cubillana-Aguilera, L.M., Franco-Romano, M., Gil, M.L.A., Naranjo-Rodríguez, I., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J.L., Palacios-Santander, J.M., 2011. New, fast and green procedure for the synthesis of gold nanoparticles based on sonocatalysis. *Ultrason. Sonochem.* 18, 789–794. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.10.009
- Granmayeh Rad, A., Abbasi, H., Afzali, M.H., 2011. Gold Nanoparticles: Synthesising, Characterizing and Reviewing Novel Application in Recent Years. *Phys. Procedia*, 2011 International Conference on Physics Science and Technology (ICPST 2011) 22, 203–208. doi:10.1016/j.phpro.2011.11.032
- Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P., Liz-Marzán, L.M., 2008. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 37, 1783. doi:10.1039/b711490g
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima, S., 1989. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* 115, 301–309. doi:10.1016/0021-9517(89)90034-1
- Hayashi, T., 2001. Rhodium-catalyzed asymmetric arylation of α , β -unsaturated imines with arylstannanes. *Catalytic asymmetric synthesis of allylic amines. Tetrahedron* 57, 2589–2595.
- Huang, H., Yang, X., 2004. Synthesis of Chitosan-Stabilized Gold Nanoparticles in the Absence/Presence of Tripolyphosphate. *Biomacromolecules* 5, 2340–2346. doi:10.1021/bm0497116
- Kaletová, E., Kohutová, A., Hajdúch, J., Kaleta, J., Bastl, Z., Pospíšil, L., Stibor, I., Magnera, T.F., Michl, J., 2015. The Scope of Direct Alkylation of Gold Surface with Solutions of $C_{1-n}C_{4n}$ -Alkylstannanes. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 12086–12099. doi:10.1021/jacs.5b07672
- Li, G., Zeng, C., Jin, R., 2014. Thermally Robust Au₉₉(SPh)₄₂ Nanoclusters for Chemoselective Hydrogenation of Nitrobenzaldehyde Derivatives in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 3673–3679. doi:10.1021/ja500121v
- Liu, X., Shan, D., Song, Y., Han, E., 2015. Effect of assembled time on the corrosion behaviors of SAMs film on the AM60B alloy and its assembled mechanism. *Mater. Chem. Phys.* 149–150, 559–565. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.11.006
- Liu, Y., Mu, L., Liu, B., Zhang, S., Yang, P., Kong, J., 2004. Controlled protein assembly on a switchable surface. *Chem. Commun.* 1194–1195. doi:10.1039/B400776J
- Mu, L., Liu, Y., Cai, S., Kong, J., 2007. A Smart Surface in a Microfluidic Chip for Controlled Protein Separation. *Chem. – Eur. J.* 13, 5113–5120. doi:10.1002/chem.200601624
- Nandivada, H., 2010. Stimuli-responsive monolayers for biotechnology. *Prog. Polym. Sci., Special Issue on Stimuli-Responsive Materials* 35, 141–154. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.11.001

- Pereyre, M., Quintard, J.-P., Rahm, A., 1987. Tin in organic synthesis. Butterworths, London ; Boston.
- Petrović, Ž., Metikoš-Huković, M., Babić, R., 2008. Modification of copper with self-assembled organic coatings. *Prog. Org. Coat.* 61, 1–6. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.08.006
- Philip, D., 2010. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* 42, 1417–1424. doi:10.1016/j.physe.2009.11.081
- Schreiber, F., 2000. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* 65, 151–257. doi:10.1016/S0079-6816(00)00024-1
- Shubha, H.N., Venkatesha, T.V., Pavithra, M.K., Punith Kumar, M.K., 2016. Surface modification of mild steel by a self-assembled cetyl-trimethyl ammonium bromide (CTAB) monolayer: Evaluation of its corrosion protection property. *Prog. Org. Coat.* 90, 267–276. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.10.020
- Sinapi, F., Forget, L., Delhalle, J., Mekhalif, Z., 2003. Self-assembly of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on polycrystalline zinc substrates towards corrosion protection. *Appl. Surf. Sci.*, 11th International Conference on Solid Films and Surfaces 212–213, 464–471. doi:10.1016/S0169-4332(03)00142-9
- Sivaraman, S.K., Kumar, S., Santhanam, V., 2011. Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method – The role of chloroauric acid. *J. Colloid Interface Sci.* 361, 543–547. doi:10.1016/j.jcis.2011.06.015
- Smith, R.K., Lewis, P.A., Weiss, P.S., 2004. Patterning self-assembled monolayers. *Prog. Surf. Sci.* 75, 1–68. doi:10.1016/j.progsurf.2003.12.001
- Takale, B.S., Bao, M., Yamamoto, Y., 2014. Gold nanoparticle (AuNPs) and gold nanopore (AuNPore) catalysts in organic synthesis. *Org. Biomol. Chem.* 12, 2005. doi:10.1039/c3ob42207k
- Wang, D., Ni, Y., Huo, Q., Tallman, D.E., 2005. Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study. *Thin Solid Films* 471, 177–185. doi:10.1016/j.tsf.2004.06.158
- Weare, W.W., Reed, S.M., Warner, M.G., Hutchison, J.E., 2000. Improved Synthesis of Small (dCORE \approx 1.5 nm) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12890–12891. doi:10.1021/ja002673n
- Woehrle, G.H., Warner, M.G., Hutchison, J.E., 2002. Ligand Exchange Reactions Yield Subnanometer, Thiol-Stabilized Gold Particles with Defined Optical Transitions. *J. Phys. Chem. B* 106, 9979–9981. doi:10.1021/jp025943s
- Zalesskiy, S.S., Sedykh, A.E., Kashin, A.S., Ananikov, V.P., 2013. Efficient General Procedure To Access a Diversity of Gold(0) Particles and Gold(I) Phosphine Complexes from a Simple HAuCl_4 Source. Localization of Homogeneous/Heterogeneous System's Interface and Field-Emission Scanning Electron Microscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 3550–3559. doi:10.1021/ja311258e
- Zhao, P., Li, N., Astruc, D., 2013. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 257, 638–665. doi:10.1016/j.ccr.2012.09.002
- Zou, T., Lum, C.T., Lok, C.-N., Zhang, J.-J., Che, C.-M., 2015. Chemical biology of anticancer gold(III) and gold(I) complexes. *Chem Soc Rev* 44, 8786–8801. doi:10.1039/C5CS00132C