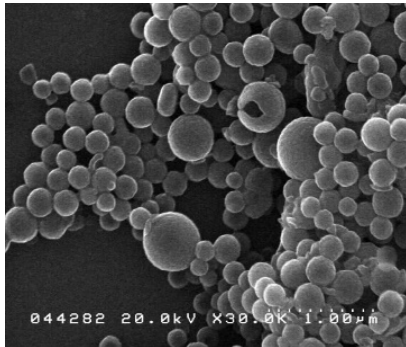


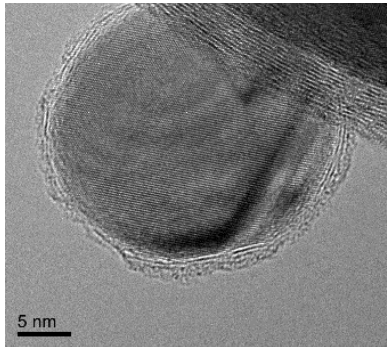
# Synthese von fluoreszierenden Kohlenstoffquantenpunkten aus Zitronensaft

## Einführung

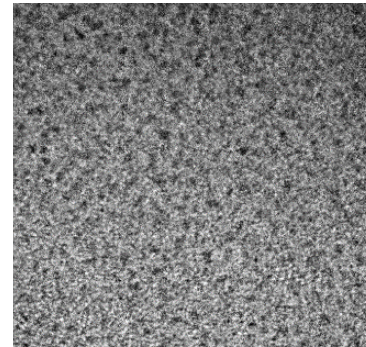
Nanotechnologie ist in der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Wenn auch unsichtbar für das menschliche Auge, sind die Nanopartikel doch in einer Vielzahl von Anwendungen aus dem Alltag präsent: In Nahrungsmitteln, in medizinischen Produkten, in Industrieprozessen oder in Displays von Fernsehern und Mobiltelefonen.



Siliziumdioxidnanopartikel (E551) in Speisesalz (NaCl) für bessere Rieselfähigkeit



Magnetische Nanopartikel zur Blut-Aufreinigung bei Nierenkrankheiten (Zweck: Turbo-Dialyse)



Quantenpunkte für energiesparende Bildschirme in Mobiltelefonen

**Figur 1.** Eine Auswahl von Nanopartikeln unter dem Elektronenmikroskop und ihre Anwendungen im Alltag.

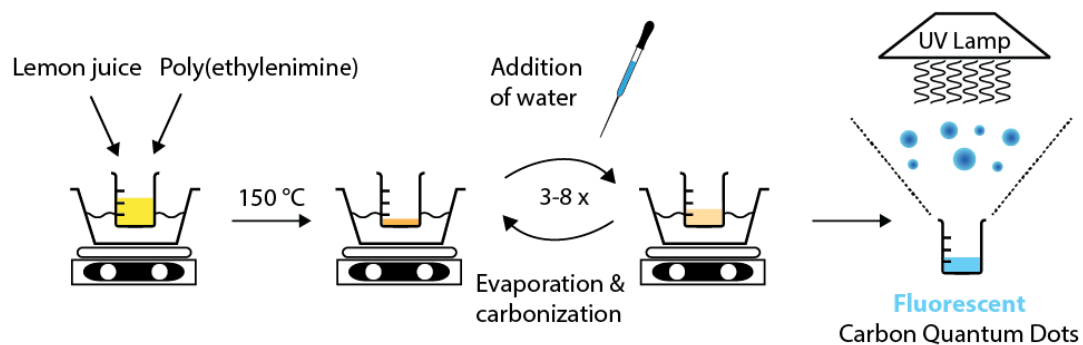
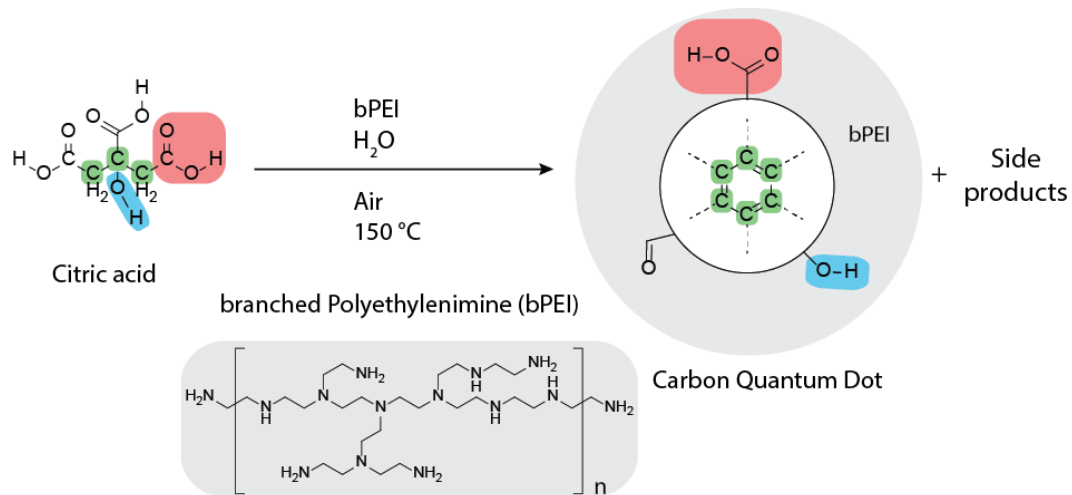
Was ist ein Nanopartikel genau? Nano kommt vom Altgriechischen und bedeutet Zwerg. Es gibt eine Vielzahl von Definitionen für die Zwergpartikel, die gebräuchlichste ist in der Box unten ausgeschrieben:

Nanopartikel sind Partikel zwischen 1 und 100 Nanometer ( $1 \text{ Nanometer} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ Meter}$ ).

Als Veranschaulichung dieser Grösse: Die Relation von einem 2 nm Nanopartikel zu einem Fussball ist dieselbe wie diejenige von einem Fussball zur Erde. Nanopartikel bestehen aus einigen wenigen bis einigen Tausend Atomen und sind grösser als die meisten Moleküle. Wassermoleküle beispielsweise sind nur 0.3 nm lang. Nanopartikel können aus praktisch allen Atomsorten des Periodensystems gebildet werden und sind oft kugelförmig. Manchmal weisen sie aber auch ganz andere Formen auf.

Eine spezielle Art von Nanopartikeln sind die erst 2004 entdeckten Kohlenstoffquantenpunkte (Carbon quantum dots). Das sind winzige Partikel (<5 nm), welche fotolumineszent sind, das heisst sie strahlen ein anderes Licht ab (zum Beispiel Blau, 450 nm) als auf sie eingestrahlt wird (zum Beispiel Ultraviolett, 360 nm). Sie werden aus kohlenstoffhaltigen Materialien hergestellt, wie zum Beispiel Zitronensäure, und können gut in Wasser gelöst werden, da sie an der Oberfläche polare Gruppen wie Carbonsäuren tragen. Sie bestehen zum Hauptteil aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche durch Quanteneffekte, die bei sehr kleinen Partikel (sogenannten Dots, Punkten) auftreten, fluoreszieren. Da

erst neu entdeckt, ist die genaue Struktur noch nicht klar und Gegenstand der aktuellen Forschung (Schema 1).



**Schema 1.** Synthese von Kohlenstoffquantenpunkten. Die Struktur ist nicht klar und sehr wahrscheinlich auch nicht einheitlich. Bekannt ist, dass die Partikel Benzolringe aufweisen und an der Oberfläche polare Gruppen tragen. Die polaren Gruppen konnten mit Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Zukünftige Anwendungen dieser Partikel sind unter anderem Displays von Mobiltelefonen oder Fernseher, da dies zu einer starken Reduktion der benötigten Energie (Akkuleistung) führen könnte. Verschiedene Partikel können verschiedene Farben erzeugen (im sichtbaren Rot-Grün-Blau-Spektrum), müssen aber nur mit einer Farbe angeregt werden. So kann zum Beispiel mit nur blauen LED-Leuchten das ganze sichtbare Spektrum abgebildet werden, wie das auch in organic light-emitting diodes (OLED) Bildschirmen der Fall ist, welche aber sehr viel weniger stabil und lichtintensiv als Quantenpunkte sind.

Das Ziel dieses Experimentes ist die Synthese von Kohlenstoffquantenpunkten aus Zitronensaft. Des Weiteren sollen sie aufgetrennt und analysiert werden, und so einen Einblick in die Nanowelt ermöglichen.

## Sicherheit



Labormantel und Laborschutzbrille tragen. Polyethylenimin ist ätzend und sollte nicht mit der Haut in Berührung kommen. Falls Polyethylenimin in die Augen gerät müssen diese sofort 15 min lang mit Wasser ausgespült werden.

## Material und Chemikalien

Folgende Materialien und Chemikalien werden für einen Syntheserversuch in einer Zweiergruppe benötigt:

### Chemikalien:

- 3 mL Zitronensaftkonzentrat (erhältlich in allen Lebensmittelgeschäften)
- 70-100 mg Polyethylenimin, verzweigt, Mw 600 (bPEI, Hersteller: ABCR No. AB209301, CAS: 9002-98-6 )
- 10 mL deionisiertes Wasser
- Kieselgel (Porengrösse 60 Å, 230-400 mesh Partikelgrösse, Sigma-Aldrich No. 60752)
- Eisen(III)chlorid (97%, Sigma-Aldrich No. 157740) und Aluminium(III)chlorid (98%, Sigma-Aldrich No. 563919)

### Material:

- Heizrührer & Ölbad (nicht zwingend)
- 25 mL Becherglas (3 cm Ø)
- Rührstäbchen (mind. 2 cm lang)
- Eppendorf Röhrchen (2 mL)
- UV-Küvetten
- Glaswolle
- Pasteurpipetten
- Timer
- Spatel
- UV-Lampe (Emissionswellenlänge: 370 nm) oder UV-Taschenlampe (370-420 nm)
- Permanentmarker
- Labormantel und Laborbrille
- Kieselgelplatten (Grösse ca. 6 x 11 cm)

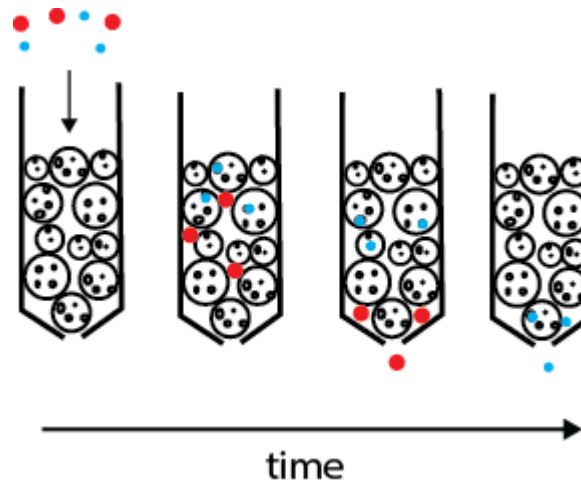
## Praktischer Teil

### A. Herstellung der Kohlenstoffquantenpunkte aus Zitronensaft (in Zweiergruppen, ca. 45 min)

1. Ein Ölbad auf der Magnetheizrührplatte auf 150 °C aufheizen. Alternative ohne Ölbad: Die Heizplatte auf 100 °C aufheizen (Thermometerstäbchen direkt auf Heizplatte installieren).
2. 3 g Zitronensaft auf der Waage in ein 25 mL Becherglas (mit Rührstäbchen) geben.  
Idealerweise wird exakt diese Grösse von Becherglas verwendet, da die Reaktionszeit sehr stark von der Verdunstungsgeschwindigkeit abhängig ist.
3. 70-100 mg verzweigtes Polyethylenimin (bPEI, Mw 600) wird in das Becherglas gegeben (da zähflüssig geht es am besten mit einem kleinen Spatel, 2 Tropfen  $\approx$  70 mg), das Becherglas in das Ölbad bei 150 °C getaucht (alternativ: auf die Heizplatte gestellt), der Magnetrührer eingestellt, und langsam gerührt (1 Umdrehung pro Sekunde). Die Reaktion startet, sobald ein Grossteil des Wassers verdampft ist, und das Gel karamelisiert (karbonisiert). An diesem Punkt entstehen die Kohlenstoffquantenpunkte, indem sich die Zitronensäuremoleküle verbinden. In der Wartezeit kann Schritt 1 von B ausgeführt werden. Sobald das eiste Wasser verdampft ist und ein braunes, klebriges Gel zurückbleibt (das heisst, das Rührstäbchen klebt und bewegt sich nicht mehr und es bilden sich Bläschen) wird 1 ml Wasser mit einer Pipette zugegeben. Das Rührstäbchen sollte daraufhin wieder rühren und das Gel sollte sich komplett lösen.
4. Sobald das Wasser wieder verdampft ist (Rührstäbchen klebt) wird wieder 1 ml Wasser zugeben. Das wird zwei Mal wiederholt. Die Reaktionslösung wird dunkler und dunkler und es entstehen mit jedem Verkohl-Schritt mehr fluoreszierende Kohlenstoffquantenpunkte. Die Wasserzugabe verhindert, dass das organische Material völlig verkohlt, beziehungsweise zu heiss und zu trocken wird. Nach der dritten Zugabe von Wasser wird 1 mL der Lösung in ein Eppendorfröhrchen transferiert. Das ist jetzt die Stammlösung, welche ein Gemisch von Kohle, Kohlenstoffquantenpunkten verschiedener Grösse und den Edukten ist.

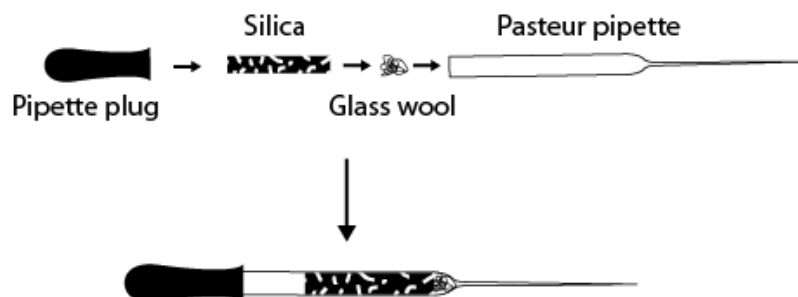
### B. Trennung der Nanopartikel nach Grösse mittels Size-Exclusion-Chromatographie (ca. 15 min)

Ziel: Partikel der Grösse nach sortieren. Dies funktioniert über ein Material wie Kieselgel, das viele, verschieden grosse Poren hat, welche die Partikel aufnehmen können (siehe Bild unten):



1. Pasteurpipetten können als Säulen benutzt werden. Dafür wird Glaswolle in die Spitze geschoben (z.B. mit einer anderen Pipette) und danach ca. 3 cm Kieselgel (siehe Bild unten) eingefüllt. Dies funktioniert gut, wenn das Kieselgel vorher in eine Kristallisierschale gegeben wird, wo man die Pipette hineinstecken und mit Kieselgel auffüllen kann. Eine Minisäule wird vorbereitet und mit Klammern senkrecht fixiert (Figur 4, E).

Das Kieselgel wird trocken eingesetzt und muss nicht aufgeschlämmt werden. Deshalb kann die Säule im Verlauf der Trennung auch trockenlaufen.



2. Ein Teil der Stammlösung (ca. 0.4 ml) wird auf das Kieselgel in der Pasteurpipettensäule gegeben. Unter der Säule sollten nummerierte Eppendorfröhrchen bereitstehen. Mit dem Pipettengummi kann Druck aufgebaut und die Flüssigkeit durch die Minisäule gepresst werden. Wenn die Stammlösung eingesickert ist, wird 1 mL Wasser auf die Säule gegeben, der Pipettengummi aufgesetzt und so lange zusammengedrückt bis alles Wasser durchgepresst ist und unten Luft austritt. Die Flüssigkeit wird im ersten Eppendorfröhrchen aufgefangen.
3. Für die Eppendorfröhrchen Nummer 2-5 wird jeweils 1 ml Wasser durch die Säule gepresst.

*Was beobachten Sie?*

**C. Eigenschaften der Kohlenstoffquantenpunkte und Detektion von Eisen(III)chlorid (ca. 30 min)**

1. Ein Tropfen des Zitronensafts wird auf eine Kieselgelplatte gegeben und mit der UV-Lampe bei 370 nm bestrahlt.

*Was beobachten Sie?*

2. Ein Tropfen der Stammlösung und der Fraktionen 1-6 wird auf eine Kieselgelplatte gegeben. Die einzelnen Tropfen können mit einem Bleistift beschriftet werden. Alternativ können die Lösungen auch in UV-Küvetten transferiert, oder in den Eppendorfröhrchen analysiert werden.
3. Der Raum wird verdunkelt und die Tropfen oder Küvetten werden mit der UV-Lampe bei 370 nm bestrahlt.

*Was beobachten Sie?*

4. Die UV-aktivste Fraktion wird auf 2 Uhrgläsern aufgeteilt: Jeweils 0,4 bis 0,5 ml. Der Raum wird verdunkelt und die Proben mit UV-Licht von 370 nm bestrahlt. In ein Uhrglas wird tropfenweise 0,1 M Eisen(III)-chlorid-Lösung gegeben und die Wirkung nach jedem Tropfen beurteilt. Auf dieselbe Weise wird 0,1 M Aluminiumchlorid-Lösung ins andere Uhrglas getropft.

*Was beobachten Sie?*