

Nanoluminofony charakteryzujące się pasmem wzbudzenia w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR), szczególnie w tzw. oknach terapeutycznych (NIR-I, 700–900 nm oraz NIR-II, 1000–1400 nm), gdzie substancje zawarte w tkankach wykazują minimalną absorpcję, pozwalają na ich zastosowanie w medycynie i farmacji, m.in. w bioobrazowaniu. Wybrane kropki kwantowe (QDs) siarczku srebra (Ag_2S), dzięki pasmu wzbudzenia w NIR-I oraz pasmu emisji w NIR-II, pozwalają na obrazowanie tkanek w badaniach *in vivo* oraz *in vitro*. Natomiast nanoluminofony domieszkowane jonami lantanowców, wykazujące zjawisko konwersji energii w górę (UCNPs), które w wyniku absorpcji fotonów z zakresu NIR-I emitują wyżej energetycznie fotony z zakresu widzialnego, mogą znaleźć zastosowanie jako sondy biologiczne. Jednak nawet najbardziej zaawansowane metody syntezy, pozwalające na uzyskanie nanocząstek o dobrych właściwościach spektroskopowych oraz wąskich rozkładach wielkości, prowadzą do otrzymania hydrofobowych kryształów nierozpraszalnych w roztworach wodnych, przez co ich bezpośrednie zastosowanie biologiczne jest niemożliwe. Do uzyskania stabilnych w wodzie roztworów koloidalnych, w celu zapewnienia nie tylko biokompatybilności, ale także stabilności fizycznej i chemicznej tych nanocząstek, konieczna jest modyfikacja ich powierzchni.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie i opracowanie metodologii modyfikacji powierzchni, silnie hydrofobowych nieorganicznych nanocząstek mając na celu nadanie im hydrofilowego charakteru bez pogorszenia właściwości fotoluminescencyjnych. Rozprawa doktorska skupia się na dwóch metodach modyfikacji powierzchni hydrofobowych nanocząstek z zastosowaniem alkoksylanów oraz fosfolipidów.

Pierwszym celem badań, było pokrycie nieorganicznych nanocząstek powłoką amorficznej krzemionki (SiO_2). Opłaszczanie hydrofobowego rdzenia warstwą SiO_2 , zapewnia zarówno niską toksyczność i biokompatybilność, jak i możliwość dalszej funkcjonalizacji uzyskanego materiału. Metoda użyta w niniejszych badaniach polegała na pokrywaniu rdzenia UCNPs warstwą SiO_2 w układzie dwufazowym, w którym prekursor krzemionkowy (tetraetyloortokrzemian) dostarczany jest jednorodnie z górnej warstwy organicznej do dolnej warstwy wodnej, zawierającej stabilizowane surfaktantem UCNPs oraz katalizator. Celem pracy było określenie wpływu różnych parametrów syntezy, takich jak temperatury, rodzaj katalizatora, rozpuszczalnika, czy środka powierzchniowo czynnego, na proces powstawania powłoki SiO_2 . Zastosowanie obrazowania transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) pozwoliło na określenie morfologii, grubości i porowatości otrzymanych powłok krzemionkowych. Wykorzystanie procesu adsorpcji/desorpcji N_2 oraz spektroskopii UV-Vis umożliwiło określenie, czy cząsteczki barwników mogą być adsorbowane w porach powłoki krzemionkowej, czy tylko na jej powierzchni. Uzyskane eksperymentalnie wyniki pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu powstawania powłoki krzemionkowej na UCNPs. Zaproponowany mechanizm pozwala wyjaśnić w jaki sposób poszczególne parametry syntezy wpływają na morfologię otrzymanej powłoki krzemionkowej.

Drugim celem badań, było opracowanie skutecznej metody zamykania QDs Ag_2S w nanostrukturach fosfolipidowych o możliwie najbardziej wydajnym stopniu załadowania. Atutami wykorzystania fosfolipidów jest ich naturalne występowanie w przyrodzie i tworzenie w roztworach wodnych różnorodnych struktur (micele, liposomy) a także możliwość dalszej funkcjonalizacji. Zastosowanie różnych metod badawczych m.in. TEM, wyznaczania potencjału zeta za pomocą laserowej elektroforezy dopplerowskiej, dynamicznego rozpraszania światła (DLS), ICP-OES pozwoliło na określenie czy charakter grupy hydrofilowej (kationowej, anionowej, neutralnej bądź zawierającej łańcuch polietylenoglikolowy) użytego fosfolipidu ma wpływ na rozmiar, ładunek, stopień enkapsulacji i wydajność emisji. Z kolei zastosowanie ^{31}P NMR umożliwiło określenie rodzaju powstałych agregatów. Warto podkreślić, że oddziaływania w roztworach pomiędzy atomami na powierzchni kropki kwantowej a otaczającymi nanokryształy cząsteczkami, w istotny sposób wpłynęły na fotoluminescencję. Dlatego jednym z najistotniejszych parametrów była ocena stabilności koloidalnej otrzymanych nośników w trakcie przechowywania, która była monitorowana poprzez zmiany fluorescencji, potencjału zeta oraz pomiar rozmiaru w funkcji czasu.