

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*C09K 11/54 (2006.01)*  
*G01N 33/533 (2006.01)*



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510111236.3

[43] 公开日 2006年6月28日

[11] 公开号 CN 1793283A

[22] 申请日 2005.12.8

[21] 申请号 200510111236.3

[71] 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

[72] 发明人 任吉存 钱惠锋 仇欣

[74] 专利代理机构 上海交大专利事务所

代理人 毛翠莹

权利要求书 1 页 说明书 3 页

### [54] 发明名称

含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法，采用含半胱氨酸多肽(如谷胱甘肽)为稳定剂，以镉盐或镉的氧化物、氢氧化物和碲氢化钠或碲氢化钾，碲粉为原料，在水溶液合成碲化镉荧光量子点，其量子产率为 40 - 65%，发光范围 480nm - 650nm；本发明的方法成本低，操作简便，条件温和，重现性好。合成产物碲化镉量子点具有水溶性和生物相容性好，毒性小，荧光量子产率高，发光范围宽等特点，在免疫分析，基因分析，活体荧光成像，临床诊断，药物筛选等领域具有广泛的应用前景。

1、一种含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法，其特征在于包括如下步骤：

- 1) 碲氢化钠或碲氢化钾制备：将摩尔比为 1:4 至 4:1 的硼氢化钠或硼氢化钾和碲粉置于水中，在 0-50 摄氏度的温度下反应生成碲氢化钠或碲氢化钾；
- 2) 含半胱氨酸多肽辅助合成碲化镉量子点：以水为溶剂，将浓度为 0.0001~0.1 摩尔/升的镉盐或镉的氧化物、氢氧化物与含半胱氨酸多肽混合，调节溶液的 pH 值至 7-11，镉盐或镉的氧化物、氢氧化物与含半胱氨酸多肽的摩尔比为 1:10 至 1:1，然后注入碲氢化钠或碲氢化钾，镉盐或镉的氧化物、氢氧化物与碲氢化钠或碲氢化钾的摩尔比为 10:1 至 1:1，在 0-100 摄氏度的温度下搅拌 1-10 分钟，得到碲化镉前体溶液；将碲化镉前体溶液在 70-140 摄氏度下加热 1-20 小时，得到发光范围在 480-650 nm 的不同量子点。

2、根据权利要求 1 的含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法，其特征在于所述含半胱氨酸多肽含有 3-20 个氨基酸，至少含有一个半胱氨酸，其它氨基酸为  $\alpha$ -、 $\beta$ -型氨基酸。

3、根据权利要求 1 的含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法，其特征在于所述的镉盐或镉的氧化物、氢氧化物包括：硝酸镉、氧化镉、高氯酸镉、氯酸镉、醋酸镉、硫酸镉、碘酸镉、氢氧化镉、氯化镉、碘化镉、溴化镉、碳酸镉。

## 含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法

### 技术领域

本发明涉及一种含半胱氨酸多肽辅助合成高发光碲化镉量子点的方法，以含半胱氨酸多肽（如谷胱甘肽）为稳定剂，镉盐（或其氧化物，氢氧化物）和碲氢化钠（或碲氢化钾，碲粉）为原料，制备生物相容性好、高发光性能的碲化镉荧光量子点，属于纳米材料制备技术及生物分析检测技术领域。

### 背景技术

量子点又称半导体纳米晶体，是一种有 II 族-VI 族或 III 族-V 族元素组成的纳米颗粒，碲化镉属于其中的一种。与有机荧光染料相比，这种材料具有独特的光致发光性质，如激发波长范围宽，发射波长范围窄，量子产率高，荧光寿命长，不易光解或漂泊等特点。将荧光量子点与生物大分子相连，构成生物荧光探针，在免疫分析，基因分析，活体荧光成像，临床诊断，药物筛选等领域具有广泛的应用前景。

目前采用 Bawendi 等人（Murray C. B., *et. al.*, **J. Am. Chem. Soc.**, 1993, 115, 8706-8715.）提出的有机金属法已经合成了一系列荧光量子点（硫化镉，硒化镉，碲化镉），具有发光范围宽，量子产率高等优点。但这种方法成本比较高，毒性大，实验条件苛刻。同时在生物应用时需要将量子点从有机相转移到水相，量子产率会明显下降。Weller 等人提出使用硫醇作为配体，在水相直接合成荧光量子点。这种方法可以直接用于合成碲化镉、碲化汞等荧光量子点。在这个基础上，张皓和任吉存等人分别采用水热法和微波辐射的方法提高了合成速度和产物的荧光量子产率。

以生物分子比如氨基酸、多肽等为稳定剂，已经成功地合成硫化镉，硫化锌，硒化镉等量子点，所合成量子点具有很好的生物相容性，然而所合成量子点量子产率低，发光范围窄。

### 发明内容

本发明的目的在于针对目前合成量子点的缺陷，提供一种含半胱氨酸多肽（如谷胱甘肽）辅助合成高发光碲化镉量子点的方法，产物具有生物相容性好，

量子产率高，发光范围宽的优点。

为实现上述目的，本发明以含半胱氨酸多肽为稳定剂，以镉盐或镉的氧化物、氢氧化物和碲氢化钠或碲氢化钾，碲粉为原料，在水溶液合成碲化镉荧光量子点，其量子产率为 40-65%，发光范围 480 nm-650 nm.

本发明的方法具体包括如下步骤：

#### 1、碲氢化钠或碲氢化钾的制备

将摩尔比为 1:4 至 4:1 的碲氢化钠或碲氢化钾和碲粉置于水中，在 0-50 摄氏度的温度下反应生成碲氢化钠或碲氢化钾。

#### 2、含半胱氨酸多肽辅助合成碲化镉量子点

以水为溶剂，将浓度为 0.0001~0.1 摩尔/升的镉盐或镉的氧化物、氢氧化物与含半胱氨酸多肽混合，调节溶液的 pH 值至 7-11，镉盐或镉的氧化物、氢氧化物与含半胱氨酸多肽的摩尔比为 1:10 至 1:1，然后注入碲氢化钠或碲氢化钾，镉盐或镉的氧化物、氢氧化物与碲氢化钠或碲氢化钾的摩尔比为 10:1 至 1:1，在 0-100 摄氏度的温度下搅拌 1-10 分钟，得到碲化镉前体溶液。将碲化镉前体溶液在 70-140 摄氏度下加热 1-20 小时，得到发光范围在 480-650 nm 的不同量子点。

本发明所述的含半胱氨酸多肽结构特征：多肽含有 3-20 个氨基酸，至少含有一个半胱氨酸，其它氨基酸为 $\alpha$ -、 $\beta$ -型氨基酸。

本发明所述的镉盐或镉的氧化物、氢氧化物包括：硝酸镉、氧化镉、高氯酸镉、氯酸镉、醋酸镉、硫酸镉、碘酸镉、氢氧化镉、氯化镉、碘化镉、溴化镉、碳酸镉等。

本发明的方法成本低，操作简便，条件温和，重现性好。合成产物碲化镉量子点具有水溶性和生物相容性好，毒性小，荧光量子产率高，发光范围宽等特点，在免疫分析，基因分析，活体荧光成像，临床诊断，药物筛选等领域具有广泛的应用前景

#### 具体实施方式

以下通过几个具体的实施例对本发明的技术方案作进一步描述。以下实施例不构成对本发明的限定。

### 实施例 1

#### (1). 碲氢化钠制备

将 0.08 克 硼氢化钠固体和 0.132 克碲粉放入到一个小的烧瓶中, 加入 20 毫升水。于 0 摄氏度下反应 8 个小时后, 生成碲氢化钠, 备用。

#### (2). 谷胱甘肽辅助合成碲化镉量子点

以水为溶剂, 将浓度为 0.00125 摩尔/升的氯化镉与 0.0025 毫摩尔/升谷胱甘肽混合, 调节溶液的 pH 值至 9, 然后注入 0.000625 摩尔/升碲氢化钠, 在 25 摄氏度的温度下搅拌 10 分钟, 得到碲化镉前体溶液。将碲化镉前体溶液在 80 摄氏度下加热 1-20 小时得到发光范围在 480-650nm 的不同量子点。

### 实施例 2

#### (1). 碲氢化钾制备

将 0.18 克硼氢化钾固体和 0.264 克碲粉放入到一个小的烧瓶中, 加入 20 毫升水。于 0 摄氏度下反应 8 个小时后, 生成碲氢化钾, 备用。

#### (2). 甘胱甘肽辅助合成碲化镉量子点

以水为溶剂, 将浓度为 0.02 摩尔/升的醋酸镉与 0.05 毫摩尔/升甘胱甘肽混合, 调节溶液的 pH 值至 11, 然后注入 0.01 摩尔/升碲氢化钠, 在 25 摄氏度的温度下搅拌 10 分钟, 得到碲化镉前体溶液。将碲化镉前体溶液在 120 摄氏度下加热 0.5-3 小时得到发光范围在 520-650 nm 的不同量子点。

### 实施例 3

#### (1). 碲氢化钠制备

将 0.08 克 硼氢化钠固体和 0.132 克碲粉放入到一个小的烧瓶中, 加入 20 毫升水。于 0 摄氏度下反应 8 个小时后, 生成碲氢化钠, 备用。

#### (2). 谷胱丙肽辅助合成碲化镉量子点

以水为溶剂, 将浓度为 0.1 摩尔/升的高氯酸镉与 0.1 摩尔/升谷胱丙肽混合, 调节溶液的 pH 值至 8, 然后注入 0.025 摩尔/升碲氢化钠, 在 25 摄氏度的温度下搅拌 10 分钟, 得到碲化镉前体溶液。将碲化镉前体溶液在 140 摄氏度下加热 5 分钟至 1 小时, 得到发光范围在 480-650nm 的不同量子点。