

## Transportvorgänge von Quantenpunkten in Pflanzen

Quantenpunkte sind Halbleiterteilchen mit einer Ausdehnung von etwa 2 bis 20 nm. In der Medizin sieht man Anwendungen dieser Teilchen, die insbesondere über eine reine Fluoreszenzmarkierung hinausgehen. Grundlage hierfür ist jedoch zu erforschen, wie die Quantenpunkte sich in Organismen verhalten. Dazu wurden die Verteilung, die Stabilität und die Toxizität von Quantenpunkten in unterschiedlichen Pflanzen untersucht.

### 1 Quantenpunkte

#### 1.1 Kristalline Nano-Halbleiter

Halbleiterteilchen, die eine Ausdehnung von 2 bis 20 Nanometern ( $10^{-9}$  Meter) haben, nennt man Quantenpunkte (auch Quantendots oder Nanopartikel). Obwohl sie aus Hunderten bis Tausenden von Atomen bestehen, ähnelt ihre kollektive Elektronenstruktur der eines einzelnen Atoms. Deshalb werden Quantenpunkte manchmal auch als künstliche Atome bezeichnet. Die Elektronenstruktur besteht dabei aus definierten Niveaus. Quantenpunkte

besitzen im Verhältnis zu ihrem Rauminhalt eine viel größere Oberfläche als Objekte der „großen Welt“. Durch ihre Größe liegt ihr Zustand zwischen dem eines Atoms und eines Festkörpers. Die daraus entstehenden Verwendungsmöglichkeiten sind sehr vielseitig.

#### 1.2 Anwendungen

Quantenpunkte haben durch ihre geringe Größe ein großes Anwendungspotenzial ([8] und [9]):

- Einzelelektronentransistoren
- Elektronendonatoren
- Quantenpunkt-Laser
- Quantencomputer
- Einzelphotonenlichtquellen
- Quantenkryptographie

Die in dieser Arbeit interessierenden Aspekte der Quantenpunkte sind diejenigen als Photonenquellen, wobei unter anderem an den Einsatz als anorganische Fluoreszenzfarbstoffe gedacht wird. Nanopartikel sollen organische Farbstoffe ersetzen, da sie eine breite Absorption, schmale und symmetrische Emission und eine hohe Photostabilität besitzen. Organische Farbstoffe dienen bereits zur Markierung von Zellen in Lebewesen. Krebszellen werden schon mit Quantenpunkten markiert und diese Zellen werden anschließend in Versuchstiere eingebracht. Dieser Ansatz soll noch weiter zur Diagnostik und Therapie ausgebaut werden. Diagnostik wäre eine eigenständige Markierung von bestimmten Zellen durch Quantenpunkte (= QD; Laternen auf Molekülen oder Zellen), die sich nach einer Injektion frei in den Leitgefäßen des Organismus bewegen können. Die Therapie wäre einerseits durch UV-Bestrahlung oder durch Magnetfelder, Zerstörung der Kerne (Toxizität von z. B. CdTe), zu erreichen. Kernspintomographen könnten Eisenoxid-

#### Autor

Philip Kaib, \*1988,  
Nürnberg

Wilhelm-Löhe-Schule,  
Nürnberg

Eingang der Arbeit:  
April 2007

Zur Veröffentlichung angenommen:  
Juni 2007



## Glossar

### Mesna

2-Mercaptoethansulfonsäure  
Natriumsalz

### QD(-)

Quantenpunkte stabilisiert durch  
Mesna und TGA

### QD(+)

Quantenpunkte stabilisiert durch  
2-(Dimethylamino)ethanthiol  
Hydrogenchlorid

### QD(OH)

Quantenpunkte stabilisiert durch  
2-Mercaptoethanol

### R-SH

Mercapto-Kohlenwasserstoff

### TGA

Thioglycolsäure

Quantendots, im Allgemeinen magnetische Nanopartikel, durch solch eine Stimulierung erhitzen und die ausgewählten Zellen zerstören.

## 2 Zielsetzung

Abbildung 1 zeigt ein Modell eines Quantenpunkts. Im Inneren befindet sich der nur wenige Nanometer große Halbleiter, hier CdTe, umgeben von einer Schale aus CdS. An dieser lagern sich die Stabilisatoren an. In dieser Arbeit wurde jedoch ohne Shell (Schale) gearbeitet, obwohl die Fluoreszenzintensität (Quantenausbeute) und die Stabilität der Core-Shell Nanopartikel höher ist, ist deren Herstellung aufwändiger (z. B. Gasphase) und meist auch wesentlich teurer. Diese Schale funktioniert

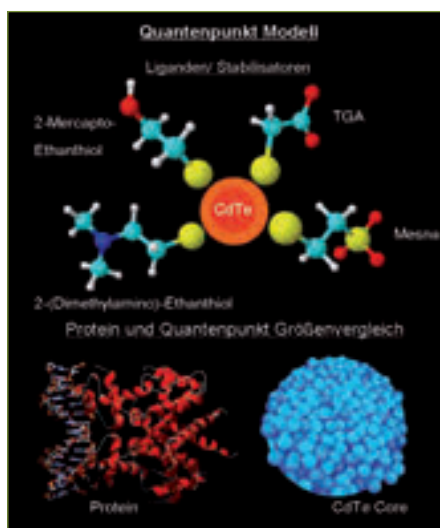


Abb. 1: Quantenpunktmodell mit Kern und Stabilisatoren  
Quelle: Universität Erlangen - Nürnberg

als Schutz für die austretenden Elektronen, wodurch die angesprochenen Effekte erklärt werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es, nach erfolgreicher Synthese die Aufnahme und Verteilung von Quantenpunkten in Pflanzen in Abhängigkeit der eingesetzten Stabilisatoren (Liganden) zu erforschen und die Stabilität und Toxizität der Nanokristalle in einem Lebewesen zu ermitteln.

Dies soll den ersten Schritt in Richtung eines intelligenten Halbleiterteilchens in der Medizin einleiten, das über eine einfache Markierung hinausgeht. Durch das bereits genannte Potenzial wären diese Teilchen von außen steuerbar (z. B. Magnetismus), bzw. in der Lage, eigenständig bestimmte Zelltypen (z. B. Krebszellen) zu erkennen und gegebenenfalls zu terminieren.

Als Standardmodul wird Cadmium-Tellurid verwendet. Die Herausforderung dieser Arbeit ist es, einen passenden Stabilisator und einen Kompromiss zwischen Lebenserwartung und Größe der Teilchen zu finden. Da die aktuelle Quantenpunktverwendung als „Laternen auf Zellen“ zu verstehen ist, soll diese Arbeit einen Ansatz zur Vereinigung von Leuchten und Kompatibilität in vivo erbringen.

Eine Zerstörung von CdTe-Nanopartikeln ist durch ihre hohe Oxidationsanfälligkeit oder eine entsprechende UV-Bestrahlung möglich. Dies hat den Vorteil, gezielt einzelne Zellen vergiften zu können. Der Blutsauerstoffgehalt wäre beim Menschen hierfür heranzuziehen, solch eine Oxidation würde keine nennenswerten Sauerstoffschuld im Organismus verursachen, wenn es zu solch einer Anwendung kommt.

Die optischen Eigenschaften der Nanopartikel werden durch UV-Vis Absorptionsspektroskopie und (Fluoreszenz-) Emissionsspektroskopie charakterisiert. Der Erfolg hinsichtlich einer Aufnahme und weitere Effekte von Quantenpunkten in einem pflanzlichen Organismus werden mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops dokumentiert.

## 3 Herstellung der Quantenpunkte

### 3.1 Synthese von CdTe Nano-Kristallen in wässrigem Medium

Durch die hohe Tendenz aller Partikel, an Luft zu oxidieren, mussten alle Arbeiten in Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt wer-

den. Es wurde Millipore®-Reinstwasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand kleiner gleich 18,8 MΩcm bei 25 °C und einem ungefähren pH-Wert von 5 bis 8 verwendet. Die weiteren Chemikalien waren von höchstmöglicher Reinheit.

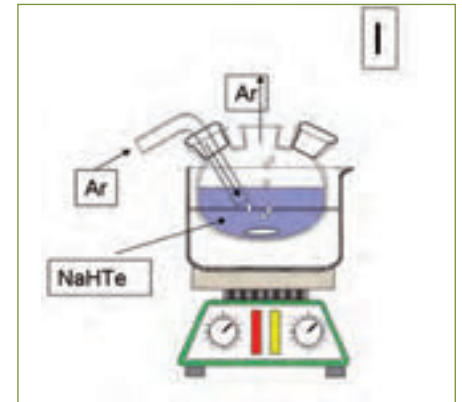


Abb 2: Schritt I der Quantenpunktherstellung: Die Synthese von NaHTe

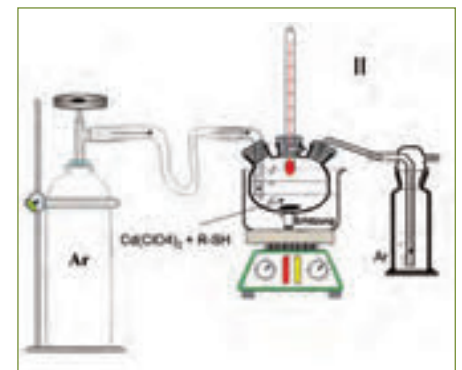


Abb 3: Reaktor für den Schritt II der Quantenpunktherstellung

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Apparaturen zur Herstellung von Thiol-stabilisierten CdTe-Nano-Kristallen. Die prinzipiellen Schritte zur Synthetisierung von Quantenpunkten sind Folgende ([10], S.1434ff, [2], S.62ff und [7], S.373), [18], [19]:

Der erste Schritt (I) ist die Herstellung des Präkursors NaHTe, welcher aus der Reduktion von metallischem Te-Pulver durch NaBH<sub>4</sub> in Wasser entsteht. Im zweiten Schritt (II) werden Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und der entsprechende Stabilisator (siehe Tabellen) in wässrigem Phosphatpuffer gelöst. Dann erfolgt die schnelle Vermischung der in den Schritten I und II erzeugten Lösungen. Das Nanokristallwachstum wird nur solange stattfinden, wie die Lösung auf 100 °C gehalten wird (Ostwald-Reifung). Nach einiger Zeit können Proben entnommen werden.

### Schritt I: Herstellung des NaHTe

Es werden 2,0 ml destilliertes Wasser in einen Drei-Hals-Kolben (25 ml) gegeben, welcher

mit einem Septum und einem Glasstöpsel verschlossen ist. Dann wird das  $\text{NaBH}_4$  hinzugegeben und solange gerührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die Lösung mit Tellur-Pulver (0,0782 g entspricht 0,613 mmol) vermischt. Die erhaltene Suspension wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung von violett zu farblos gerührt.

## Schritt II: Herstellung der CdTe Quantenpunkte

In einem Drei-Hals-Kolben (250 ml), welcher mit einem Rückflusskühler, einem Septum und einem Glasstöpsel versehen ist, wird in 98,0 ml wässriger Phosphatpufferlösung  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gelöst, wenn Schritt I bereits vollzogen ist. Vor Ablauf der oben genannten 2 Stunden erfolgt die Zugabe des jeweiligen Stabilisators. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt. Parallel muss der pH-Wert überprüft werden und tropfenweise mit Kalilauge,  $c[\text{KOH}] = 1 \text{ M}$ , auf 7,00 gebracht werden.

## Schritt III:

In den letzten 20 Minuten der genannten 2 Stunden von Schritt I werden die Lösungen aus Schritt I und II zusammengeführt. Hierfür wird die Inertgasatmosphäre von Präparat I aufgehoben, um sie nach II zu überführen. Die Synthese der Quantenpunkte beginnt. Die Konzentration der entstandenen Nanopartikel kann durch ein Dichte-Masse-Verfahren abgeschätzt werden, für welche jedoch intensive Untersuchungen der gebildeten Quantenpunkte im TEM (Transmissionselektronenmikroskop) nötig sind.

### 3.2 Die verwendeten Stabilisatoren

Es wurden vier unterschiedliche Thiol-Stabilisatoren für die CdTe Quantenpunkte verwendet, da der Effekt von unterschiedlichen Ladungen an den äußeren funktionellen Gruppen (Bezeichnungen für die hergestellten Quantenpunkte: QD(-) und QD(+)) und einer OH-Gruppe (QD(OH)) untersucht werden sollte. Die funktionellen Gruppen, welche mit den Zellen in Kontakt treten, wurden nach den genannten Ladungen und dem natürlichen Vorkommen in den Organismen untersucht. Ebenfalls wurde die Stabilität der Quantenpunkte berücksichtigt, was zu den verwendeten organischen Verbindungen führte und die Versuchsdurchführungen maßgeblich beeinflusste.

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	Stoffmengenverhältnis
Tellur (130)	127,62	0,613	0,0782	0,46
$\text{NaBH}_4$	37,8	3,2625	0,1276	2,5
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	419,54	1,305	0,5475	1
Mesna	164,18	1,305	0,2143	1
TGA	92,12	1,305	0,1202	1

Tabelle 1: Stoffmengenverhältnisse Thioglycolsäure und 2-Mercaptoethansulfonsäure Natriumsalz; daraus resultiert  $d(\text{TGA}) = 1,325 \text{ g/mol}$ ,  $V(\text{TGA}) = 0,09 \text{ ml}$

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	ratio
Tellur (130)	127,2	0,6148	0,0782	0,46
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	419,54	1,3050	0,5475	1
$\text{NaBH}_4$	37,8	3,2625	0,1233	2,5
2-(Dimethylamino)ethanthiol Hydrogenchlorid	101,2	3,2625	0,3302	2,5

Tabelle 2: Stoffmengenverhältnisse 2-(Dimethylamino)ethanthiol Hydrogenchlorid

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)	ratio
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	419,54	1,305	0,5475	1
Tellur (130)	127,60	0,613	0,0782	0,46
$\text{NaBH}_4$	37,8	3,2625	0,1276	2,5
2-Mercaptoethanol	78,13	3,2625	0,2549	2,5

Tabelle 3: Stoffmengenverhältnisse 2-Mercaptoethanol, daraus resultiert  $d(2\text{-Mercapto-ethanol}) = 1,114 \text{ g/mol}$ ,  $V(\text{TGA}) = 0,23 \text{ ml}$

Die Quantenpunkte, die im Folgenden mit QD(-) abgekürzt werden, wurden durch Mesna (2-Mercaptoethansulfonsäure Natriumsalz) und TGA (Thioglycolsäure) stabilisiert. Die zur Herstellung eingesetzten Stoffmengen sind in Tabelle 1 gelistet.

Die Quantenpunkte, die im Folgenden mit QD(+) abgekürzt werden, wurden durch 2-(Dimethylamino)ethanthiol stabilisiert. Die zur Herstellung eingesetzten Stoffmengen sind in Tabelle 2 gelistet.

Die Quantenpunkte, die im Folgenden mit QD(OH) abgekürzt werden, wurden durch 2-Mercaptoethanol stabilisiert. Die Synthese wurde nach X Stunden abgebrochen, so wird die Bezeichnung QDXH(OH) verwendet. Die zur Herstellung eingesetzten Stoffmengen sind in Tabelle 3 gelistet.

## 4 Optische Charakterisierung

Für die optische Charakterisierung wurden folgende Instrumente benutzt:

- PERKIN ELMER UV/VIS Spectrometer Lambda 2 (190 to 1100 nm, Doppelstrahl)
- Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (190 to 1100 nm, Doppelstrahl)
- HORIBA FluoroMax®-3 (Fluorometer)

### 4.1 UV-Vis Absorptions-Spektroskopie

Für die drei Quantenpunktlösungen wurden Absorptionsspektren im Bereich vom ultravioletten Licht (300 nm) bis in den sichtbaren

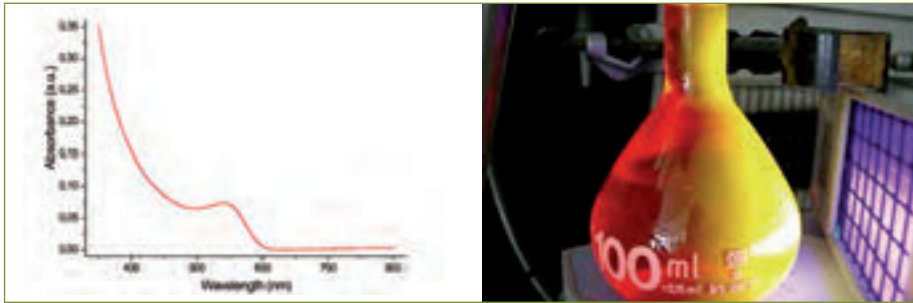


Abb 4: Absorptionsspektrum der QD(-) Lösung. Unter UV-Bestrahlung ist die Lösung gelb, bei Tageslicht rot-orange.



Abb 5: Absorptionsspektrum der QD(+) Lösung. Bei Tageslicht ist die Lösung gelb. Die Synthese wurde nach 22 Stunden (H22) gestoppt.

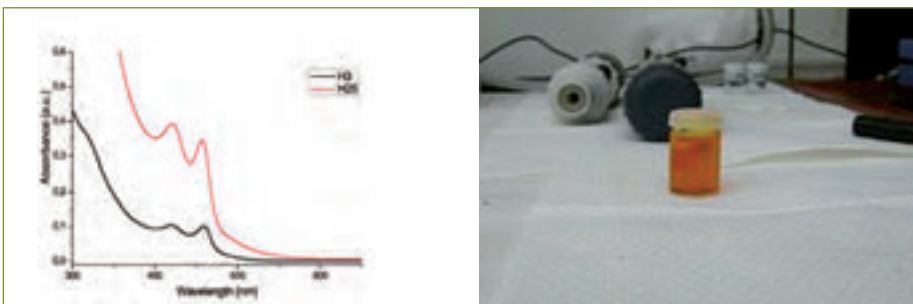


Abb 6: Absorptionsspektren zweier QD(OH) Lösungen (Synthese nach 3 bzw. 25 Stunden abgebrochen), bei Tageslicht ist die Lösung orange.

Bereich (800 nm) aufgenommen (siehe Abb. 4 bis 6). Die Farben der Graphen repräsentieren die jeweilige sichtbare Farbe der Probe. Die Graphen zeigen, dass keine einheitliche Größe der Teilchen vorliegt und dass ihr Absorptionsspektrum stoffspezifisch ist (relatives Maximum hier z. B. 550 nm). Die Stabilität bzw. die Lebensdauer der Teilchen kann mit anderen Synthesen mit Hilfe dieser Graphen verglichen werden.

In Abb. 6 sind die Messungen für QD(OH) Lösungen dargestellt, bei denen die Reaktion einmal nach drei und einmal nach 25 Stunden abgebrochen wurde. Die wahrnehmbare Farbe ist orange.

Als Nächstes wird die Größe der Teilchen ermittelt, welche durch den Exziton (= gebundener Zustand von Loch und Elektron in einem Halbleiter) Bohr Radius (EBR) abgeschätzt

werden kann bzw. durch ein Rasterelektronenmikroskop ermittelt werden kann. Bei diesen Teilchen liegt, gemäß der verwendeten Literatur, ca. eine Größe von 5 bis 7 nm vor. Diese Größenabschätzung ist wichtig, um zu wissen, wonach in den Pflanzen gesucht werden muss.

## 4.2 Emissions-Spektroskopie

Es wurde die Fluoreszenz der Quantenpunkt-Lösung analysiert, um die Größe der Bandlücken abzuschätzen, wobei eine Rot-Verschiebung eine Zunahme der Partikelgröße bedeutet. In Abb. 7 bis 9 sind die Emissionsspektren dargestellt. Die Farbe der Graphen in Abb. 7 bis 9 stimmt mit der wahrnehmbaren Farbe der Nanokristall-Lösung überein. Die Graphen zeigen, dass alle Farben im mittleren Spektrum des sichtbaren Lichtes (bei folgendem Graphen 525 bis 625 nm) bei späteren Versuchen Quantenpunkten zugeordnet werden können, was sich nicht mit den Randfarben überschneiden sollte (Blau und Rot). Dies erleichtert die Analyse der Fluoreszenz-Photographien.

## 4.3 Fluoreszenzquantenausbeute

Eine weitere Eigenschaft der Nanokristalle ist ihre Fluoreszenzquantenausbeute (quantum yield, abgekürzt QY). Ein bisher veröffentlichter Bestwert [15] einer Quantenausbeute erreicht 65 % bei Thioglycolsäure (TGA) stabilisierten Nanopartikeln. Eine Schutzhülle (Shell) kann die Lumineszenz auf bis zu 85 % steigern ([10]).

Die QY von QD(+) beträgt 12,86 % und wurde anhand einer Vergleichsquelle (Coumarin 6 (QY<sub>C6</sub> = 78 %)) ermittelt.

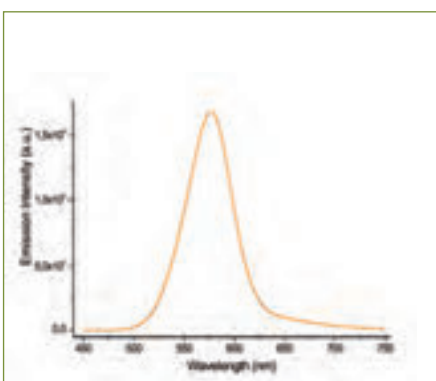


Abb 7: Emissionsspektrum der QD(-) Lösung: die Emission ist gelb-orange

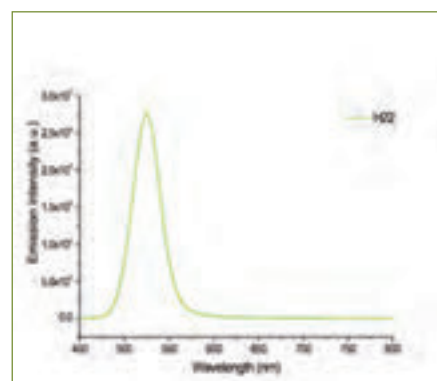


Abb 8: Emissionsspektrum der QD(+) Lösung: die Emission ist grün. (Die Synthese wurde nach 22 Stunden (H22) gestoppt.)

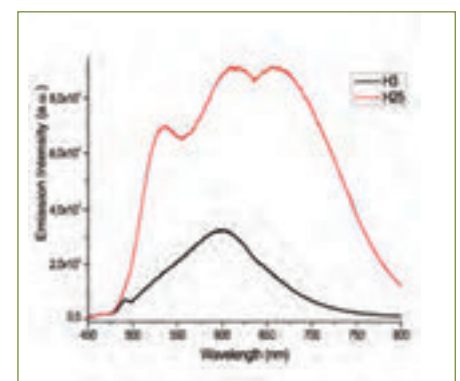


Abb 9: Emissionsspektrum der QD(OH) Lösung: die Emission ist rot, wenn die Synthese nach 25 Stunden abgebrochen wird (H25).

## 5 Versuche zu Quantenpunkten in Pflanzen

### 5.1 Auswahl der Pflanzen

Der Anlass zur Verwendung folgender Pflanzen ist in der Wirtschaftlichkeit ihrer Art begründet. Zu Beginn der Arbeit war nicht ersichtlich, welche Mengen an Pflanzen für die Versuchsreihen benötigt werden. Somit fiel die Wahl auf weit verbreitete und schnell wachsende pflanzliche Organismen. Es wurden Tabak-, Tomaten- und Zierrabakpflanzen genutzt, da es sich hier um Nachtschattengewächse handelt und somit ein Vergleich bei artgleichen Organismen besser möglich ist. Des Weiteren wurden Grünlilienkitteln und Wasserlinsen ausgewählt, da diese direkt in die Lösung gestellt werden können und dies auf Grund ihrer natürlichen Lebensräume kein Problem darstellte. Somit war der natürliche Festpunkt der meisten Pflanzen, die Erde des Blumentopfes, kein erschwerendes Hindernis bezüglich der Quantenpunktstabilität bzw. Löslichkeit. Es wurde zu Beginn QD(-) Lösung verwendet, da diese Quantenpunkte die höchste Stabilität aufwiesen und die Stabilisatoren als „Naturstoff“ (die äußere funktionelle Gruppe) in diesen Pflanzen enthalten sind. Die Abhängigkeit der äußeren funktionellen Gruppen der Quantenpunkt Liganden sollte in den Wasserleitgefäßen durch QD(+) und QD(OH) überprüft werden.

### 5.2 Mikroskopie

Alle folgenden Versuche wurden mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops (die Probe auf dem Objektträger wird zusätzlich mit UV-Licht bestrahlt) ausgewertet, da ohne eine optische Vergrößerung die Quantenpunkte und das Chlorophyll nicht unterschieden werden konnten. Bei dem Mikroskop handelte es sich um das Zeiss Axioskop mit CCD Videokamera Sony MC-3255P, gesteuert über KS200 Imaging Software; mit Anregung bei 480/40 nm und einem Emissionsfilter BP 535/50. Bei den gezeigten Aufnahmen wurde jeweils mit 100-facher Vergrößerung gearbeitet. Das Chlorophyll fluoresziert unter Anregung rot. Bei einigen Proben, wie bei der QD(OH) Dokumentation, kompensierten deswegen Emissionsfilter die „pflanzliche“ Strahlung. Für die Fluoreszenzmikroskopie wurden die Blätter von der Pflanze abgetrennt und als Ganzes auf den Objektträger gelegt. Die Quantenpunkte fluoreszierten durch die Membranen hindurch. Es konnten durch die Mikroskopie sowohl einige Erkenntnisse bezüglich der Toxizität und der Aufnahme von Quantenpunkten ermittelt, als auch Informationen über die Stabilität und

Verteilung der Nanopartikel in einem pflanzlichen Organismus zusammengetragen werden.

### 5.3 Toxizität

Die QD(-) Lösung wurde in eine Tomatenpflanze und einen Zierrabak injiziert (siehe Abb. 10 und 11). Der Zierrabak ging nach 11 Tagen an der Dosis der Halbleiterteilchen ein. Bereits bei geringen CdTe-Konzentrationen im Organismus kamen die Lebensvorgänge zum Erliegen. Die Tomatenpflanze, welche doppelt so groß war wie der Zierrabak, überlebte den Vorgang. Der Zierrabak war im Gegensatz zur Tomatenpflanze nicht in der Lage, die Quantenpunkte nach „Wegfallen“ der Stabilisatoren auszuscheiden. Weitere Versuche mit Tomatenpflanzen ergaben eine sehr hohe

### 5.4 Stabilität der Quantenpunkte

Die Stabilität der Nanokristalle ist begrenzt, da auch bei idealer Lagerung Verluste (Oxidation der Halbleiterteilchen) zu verbuchen sind. Dies kann durch eine Schwarzfärbung und eine Ablagerung am Boden des Reagenzglases bzw. durch den Verlust der Farbigkeit ermittelt werden. Die QD(-) Quantenpunkte waren am stabilsten und überstanden sieben Tage an Luft und unter Sonneneinstrahlung. Die Überlebensdauer in den Pflanzen war geringer. Es konnte ein Wert von ca. 3 bis 4 Tagen ermittelt werden, da die ersten Erkrankungen und Ausscheidungen nach fünf Tagen zu beobachten waren, was unter Berücksichtigung des Stoffwechsels bei diesem Wert anzusetzen ist. Oxidierte Quantenpunkte wurden erstmals

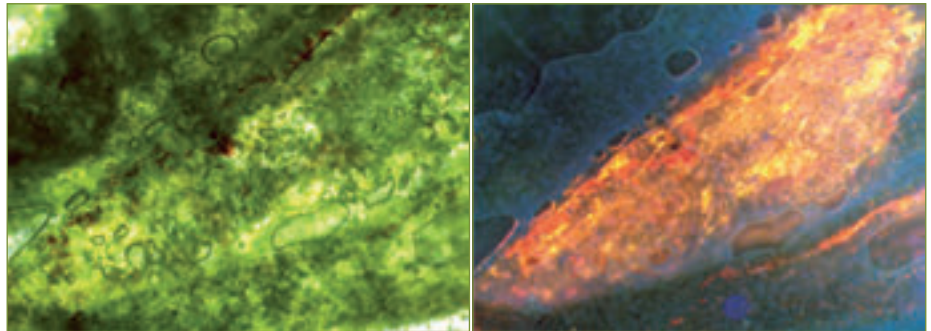


Abb. 10: Blatt einer Tomatenpflanze, in deren Stängel QD (-) injiziert wurde: links Durchlicht; rechts UV-Licht: die sehr hellen Stellen sind die Quantendots im Inneren

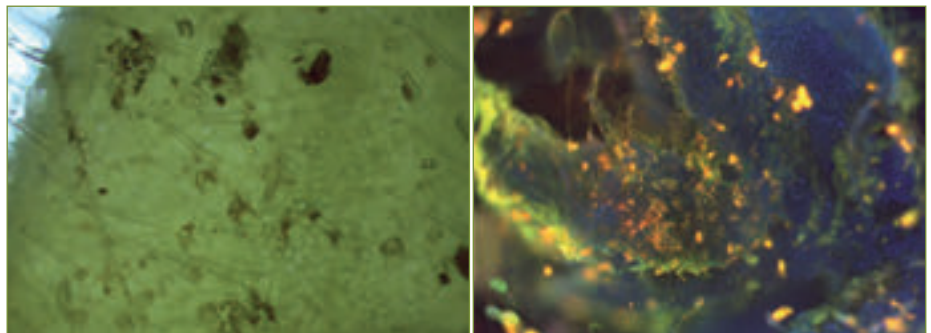


Abb. 11: Blatt eines Zierrabaks, in dessen Stängel QD (-) injiziert wurde: links Durchlicht; rechts UV-Licht: die Quantendots erscheinen orange.

Widerstandskraft bereits bei Jungpflanzen, für die eine im Verhältnis höhere Konzentration keine Auswirkung hatte: Es trat auch nach 5 Tagen keine äußerliche Veränderung wie beim Zierrabak auf. Die Wasserlinsen bestätigten die Harmlosigkeit der Nanokristalle für Organismen, solange die einzelnen Quantenpunkte stabil waren. Dies konnte durch Grünlilien, welche ebenfalls eine Woche in QD(-) Lösungen standen, bestätigt werden. Folglich muss der Zierrabak an den oxidierten Nanopartikeln verendet sein. Es wurden keine Untersuchungen diesbezüglich mit QD(OH) Nanopartikeln gemacht, da Alkohole Zellgifte sind.

fünf Tage nach Injektion lokalisiert. Die anderen verwendeten Quantenpunkte (QD(+) und QD(OH)) begannen bereits nach ein bis zwei Tagen mit dem Luftsauerstoff zu oxidieren, was eine Dokumentation in der Pflanze nicht sinnvoll erscheinen ließ.

### 5.5 Verteilung im pflanzlichen Organismus

Die Injektion der Quantenpunkte erfolgte am unteren Stiel, um zu untersuchen, wie sich die Quantenpunkte in den Pflanzen verteilen. In der Tomatenpflanze konnte eine Verteilung

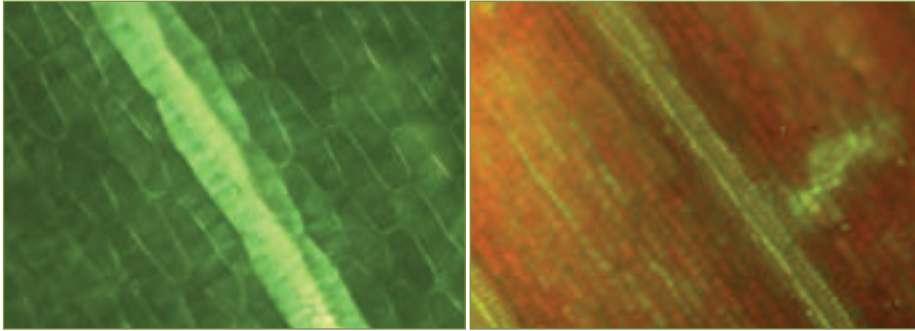


Abb. 12: Grünlilienkittel, in dessen Stängel QD (+) gespritzt wurde. In dem Wasserleitgefäß (Bildmitte) ist der grüne Strom an der QD (+) Lösung zu erkennen (links Durchlicht; rechts UV-Licht).

der QD(-) im ganzen Organismus nachgewiesen werden. Bis in die Blätter hinein (siehe Abb. 10) wurden unter dem Mikroskop Quantenpunkte gefunden. Beim Ziertabak verteilen sich die QD(-) Quantenpunkte ebenfalls in der Pflanze. Dies ist in Abb. 11 erkennbar. Gleiches gilt für den Grünlilienkittel. Als jedoch eine QD(+)-Lösung gespritzt wurde, wurde ein Teilchenstau entdeckt. Die QD(+) Quantenpunkte konnten nur im unteren Teil der Pflanze bzw. kurz über der Einstichstelle an der Wurzel beobachtet werden (siehe Abb. 12).

Weitere Versuche mit dem Grünlilienkittel ergaben, dass die QD(OH)-Lösung ebenfalls sehr weit in die Pflanze vordrang (siehe Abb. 13). Dies kann durch die Aufnahme von Ethanol bei Pflanzen erklärt werden – was interessant ist, da Alkohol eigentlich ein Zellgift ist. Eine mögliche Erklärung ist die Verwechslung mit einem Glucosemolekül durch Rezeptoren, welche auf OH-Gruppen reagieren.

Im Weiteren wurde überprüft, ob die Verteilung der Quantenpunkte abhängig von der Polarität ist. Dazu wurden Tabakblätter je in eine QD(-) und eine QD(+)-Lösung eingebracht. Die Schnittstelle befand sich jeweils am Stiel. Die QD(+) verteilten sich im ganzen Blatt, wohingegen die QD(-) sich nur einige Zentimeter im Stiel nach oben bewegten. Es konnte also die Theorie der Polaritätsabhängigkeit bestätigt werden. Osmose kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, weil die Ionenkonzentrationen sich in den Lösungen kaum unterschieden.

Die einzige Veränderung war die Ladung der Liganden nach außen hin (funktionelle Gruppen,  $-NH_3^+$ ,  $-COO^-$ , ...). Allerdings gelang keine Dokumentation bezüglich einer Aufnahme von QD(OH) Quantenpunkten bei Tabakblättern. Dies zeigt die Abhängigkeit der Verteilung von Quantenpunkten aufgrund ihrer Ladung und der pflanzentypischen Vorlieben in Organismen.

## 5.6 Aufnahme von Quantenpunkt-Lösungen durch die Pflanze

Dies stellte den schwierigsten Teil der Versuchsreihen dar, denn es gab keine Daten, welche als Grundlagen hätten dienen können. Die einzigen Bezugspunkte waren die Erkenntnisse über organische Verbindungen. Es galt sich über funktionelle Gruppen heranzutasten.

Pflanzen haben einen gestuften Prozess bei der Nährstoffaufnahme durch die Wurzeln [12]. Eine passive Aufnahme-Phase, welche durch Osmose bedingt ist, leitet den Vorgang ein. Die Ionen bleiben im unteren Teil der Pflanze (Wurzeln). Anschließend gibt es eine selektive Phase (bzw. „aktive Phase“) in der „Carrier“ (meist Proteine) je nach „Rezeptor“ (Schloss) eine bestimmte Art von Nährstoff (Schlüssel) in den oberen Teil der Pflanze hineinschleusen. Dieser zweite Prozess wird im Weiteren als (aktive) Aufnahme angesehen, denn es gilt, einen dieser Carrier zu täuschen und CdTe-Nanokristalle in den Organismus zu „schmuggeln“.

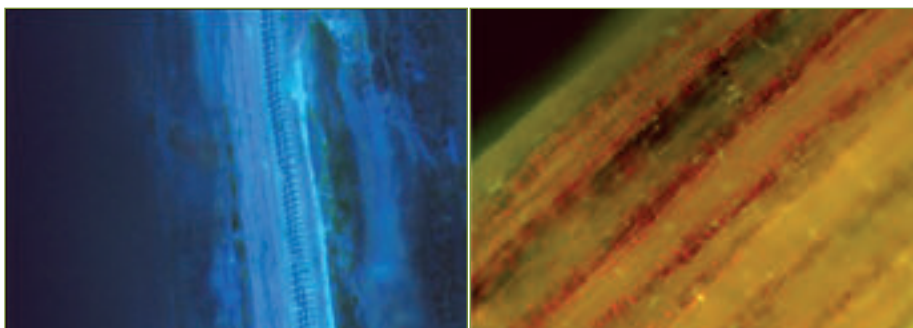


Abb. 13: Grünlilienkittel, in dessen Stängel QDH25(OH) gespritzt wurde. Die linke Aufnahme zeigt verletztes Gewebe (blau) und die rechte wie sich die rot aufleuchtende Quantenpunkt-Lösung im Gewebe verteilt.

Bei diesen Versuchen wurde nur mit Grünlilienkitteln gearbeitet, da Tomatenpflanzen ohne Erde nicht überleben können, weshalb keine Aufnahme erfolgen kann. Wasserlinsen konnten ebenfalls hierfür nicht genutzt werden, denn eine Analyse wäre wegen der Größe dieser Pflanzen zu aufwändig gewesen (äußere Membran nach Qd-Bad reinigen, aufschneiden,...).

Wie bereits dargestellt, verteilen sich die QD(-) Quantenpunkte in der Pflanze nach der Injektion in den Stängel. Eine direkte Aufnahme über die Wurzeln erfolgte jedoch nicht. Bei weiteren Versuchen stellte sich letztendlich heraus, dass nach dem Abtrennen der Wurzeln und einer etwas längeren Wartezeit doch eine Aufnahme erfolgte. Einige Grünlilienkittel wurden von ihren Wurzeln befreit und in eine QD(-) Lösung gestellt. Es konnte eine Aufnahme nachgewiesen werden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden einem weiteren Grünlilienkittel die Wurzeln abgetrennt. Dies funktionierte ebenfalls mit QD(OH) Teilchen. Die Aufnahme der Quantenpunkte durch intakte Wurzeln gelang erst bei einem „ausgehungerten“ Grünlilienkittel: Die Pflanze saß zuvor vier Tage auf dem „Trockenen“ und eine Wasser- und Nährstoffknappheit im Organismus war die Folge, was zu einer Aufnahme der quantenpunktthaltigen Lösung führte. Dies ist auf die Reduzierung der Selektivität und der funktionellen Gruppen (OH-Gruppe, anscheinend ähnlich genug, um bei einem „Wassernotprogramm“ einer Pflanze aufgenommen zu werden) der Liganden zurückzuführen.

Der Nachweis von QD(OH) in den Blattspitzen war von der praktischen Durchführung her einfach, allerdings führten die Befunde zu einer neuen Dimension in dieser Arbeit. Ein unbehandeltes Pflanzenblatt ist knallrot (siehe Abb. 14a), wenn eine hohe Chlorophyll-dichte vorliegt. Vergleicht man dies mit Abb. 14b, so ist das Interessante hierbei das dunkle bis schwarze Segment zwischen den roten Wasserleitgefäßen. Der Nachweis, dass es sich in den schwarzen Segmenten tatsächlich um aufgenommene QD(OH) Lösung handelt, konnte durch Aufritzen des Blattes an der Seite geschehen (Abb. 15). Eine Aufnahme von QD(OH) ohne physische Beschädigung der Pflanze konnte nur durch Reduzierung von Nährstoffen erzielt werden („Wassernotprogramm“). Somit konnte ein Carrier getäuscht werden und eine „aktive“ Aufnahme nachgewiesen werden.

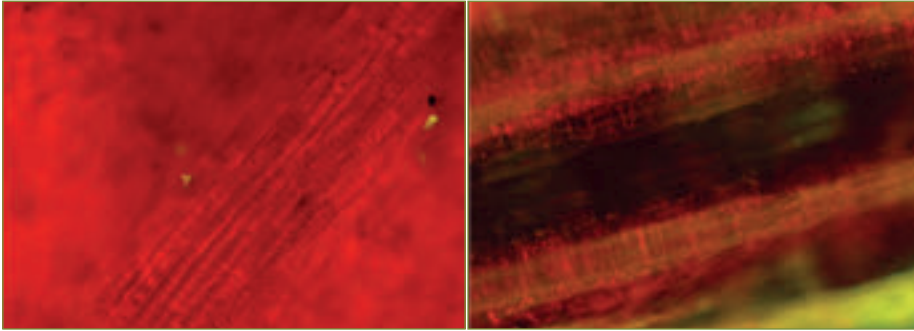


Abb. 14: a) Bei einem hohen Chlorophyllgehalt erscheinen die Blätter unter UV-Licht rot. b) Dunkle Segmente in einem Grünlilienkittel nach Aufnahme von QD(OH)

Die erwähnte neue Dimension ist der dunkle bis schwarze Bereich, da eine ähnliche Brechung des Lichtes in vitro bei einer QD(-) Lösung durch eine UV-Lampe erzeugt werden konnte. In der verwendeten Literatur wurde dieses Phänomen nicht erwähnt, allerdings unterstützt es die gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich einer Aufnahme von CdTe Nano-Kristallen durch Grünlilienkittel.

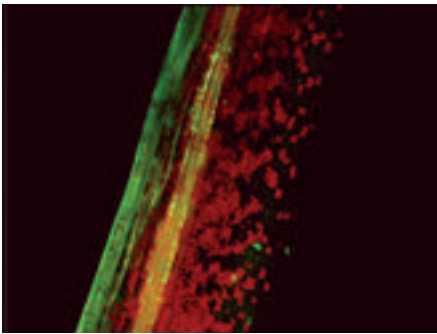


Abb. 15: Nach Anritzen des Blattes kann die QD(OH) Lösung unter UV-Licht nachgewiesen werden.

## 6 Schlussfolgerungen und Perspektiven

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene CdTe-Quantenpunkte verwendet und systematisch ihr Einfluss auf pflanzliche Organismen untersucht. Speziell wurden Mesna- (2-Mercaptoethansulfonsäure Natriumsalz), TGA- (Thioglycolsäure), 2-(Dimethylamino)-ethanethiol Hydrogenchlorid- sowie 2-Mercaptoethanol-stabilisierte Nanopartikel genutzt. Dies führte zu vielversprechenden Ergebnissen bei Tomatenpflanzen, Wasserlinsen, Tabakpflanzen, Ziertabak und Grünlilienkitteln.

Im Vergleich mit organischen Fluoreszenzstoffen wird es keine vollständige Ablösung bei Fluoreszenzmarkierungen geben, da beide Vorgehensweisen ihre Vor- und Nachteile besitzen. Allerdings ist es offensichtlich, dass das Potenzial der Quantenpunkte durch eine optische mögliche Verfolgung und eine kal-

kulierte Zerstörung der Hülle einen gezielten Einsatz in Lebewesen attraktiv macht. Es kann anhand der Pflanzen, welche nach einer passiven Aufnahme eine selektive Aufnahme durchführen, basierend auf dem Schlüssel-Schloss-Prinzip angenommen werden, dass sich eine entsprechende Anpassung auch auf andere Lebewesen trans-

ferieren lässt, wenn ein dem Rezeptor angepasster Stabilisator verwendet wird.

## Dank

Ich möchte mich bei Herrn Professor Dr. D. M. Guldi und seinen Mitarbeitern, vor allem Christian Schulz-Drost, vom Lehrstuhl für physikalische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bedanken, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde, meine Arbeit in diesem Umfang anfertigen zu können.

## Literatur

- [1] M. Bowker, Surface science: The going rate for catalysts, Nature Publishing Group Dezember 2002
- [2] F. Caruso: Colloids and Colloid Assemblies, Wiley VCH 2004
- [3] J. Cox, A quantum paintbox, RSC Chemistryworld, Sept. 2003
- [4] H. Gieselmann: „Blaues Gedächtnis. Professionelle Datensicherung der nächsten Generation“; ct; Ausgabe 6, 2004
- [5] R. Hell: Heidelberger Institut für Pflanzenwissenschaften; Pflanzenphysiologie Vorlesung 3: Minerale und Assimilation, o. J.
- [6] Fairchild Tropical Botanic Garden, Anatomy and Physiology of Leaves, am 06.11. 2006, [http://www.fairchildgarden.org/EduProfDev/Leaf\\_anatomy.html](http://www.fairchildgarden.org/EduProfDev/Leaf_anatomy.html)
- [7] Itaya, Y-M. Woo, C. Masuta, Y. Bao, R. Nelson, B. Ding: Developmental Regulation of Intercellular Protein Trafficking through Plasmodesmata in Tobacco Leaf Epidermis, Plant Physiol. 1998, 118
- [8] H. Kang, B. Brooks, Hung-Bing Tan, Quantum Dots: In a New Light, Optical Engineering, Dr. Kashra Daneshvar, July 2005
- [9] Köberle; Hauptseminar SS 2005, Moderne Optik: Physik, Anwendungen und neue Konzepte
- [10] R. Larson, W. R. Zipfel, R. Williams, S. Clark, M. Bruchez, F. Wise, W. Webb, Water-Soluble: Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo, Science, 30. Mai 2003, 300
- [11] Ray Murray, Introduction to Quantum dots, Imperial College London, Dept. of Physics, Chemistry World, Sept. 2003
- [12] W. Nultsch, Allgemeine Botanik, Thieme, 1996
- [13] Praxis der Naturwissenschaften. Chemie, 48(1999) 1
- [14] G. Schmid, Nanoparticles - From Theory to Application, Wiley VCH 2004
- [15] C. Schulz-Drost, Diploma Thesis; Synthesis, Photophysical and Microscopical Characterization of Rod-Shaped, Water Soluble CdTe Nano-Crystals, March 2006
- [16] Siegl, Elektronik 1 - Bauelemente L9-2/24, WS 2006/2007
- [17] G. Steger, F. Feger, I. Held, B. Görtz, D. Russo, M. Sackrow: Versuch Fluoreszenzquantenausbeute phys. chem. Fachpraktikum, WS 2005/2006
- [18] V. Sgobba, C. Schulz-Drost, D. M. Guldi, Chem. Commun. 2007, 565.
- [19] C. Schulz-Drost, V. Sgobba, D. M. Guldi, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 9694.