

Efecto de las nanopartículas sobre la fotofísica de ftalocianinas en solución

Demaría Celeste S.^{1*}, Diz Virginia E.², Mártire Daniel O.¹, Arce Valeria B.³



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA



UBA
1821 Universidad de Buenos Aires

1. INIFTA, CONICET La Plata -UNLP, Diag. 113 y 64, La Plata.
2. Dpto. Química Inorgánica, Analítica y Química Física (UBA) Buenos Aires, Argentina.
3. CIOp, CONICET La Plata - CIC - UNLP, Cno. Centenario y 506, Gonnet.

*e-mail: celestesofiademaria@gmail.com



INTRODUCCIÓN

Las resonancias plasmónicas superficiales de las nanopartículas pueden afectar fuertemente la dinámica de los estados excitados singlete y triplete de moléculas orgánicas. En particular, el aumento de los rendimientos de triplete de fotosensibilizadores orgánicos en presencia de nanopartículas metálicas puede conducir a un incremento en la producción de especies reactivas de oxígeno. Este efecto es deseable en la aplicación conocida como terapia fotodinámica de tumores.

Se investigó el efecto de las nanopartículas de plata (AgNP), obtenidas por síntesis química y por ablación láser estabilizadas con ácidos húmicos (AH), sobre la fotofísica de la ftalocianina S_2 en solución y en micelas del surfactante SDS, mediante estudios de láser flash fotólisis (LFP). Se utilizó esta combinación de la S_2 y micela como sistema modelo para el potencial empleo como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (TFD).

Para obtener información sobre el efecto de las micelas de SDS y de las AgNP sobre el espectro y la cinética del estado triplete de la S_2 , se realizaron ensayos de absorción de transientes. Se usó el programa Glotaran para realizar un análisis global de los decaimientos obtenidos en LFP a distintas longitudes de onda, y se obtuvieron los tiempos de vida (τ) para cada caso.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Síntesis de las micelas

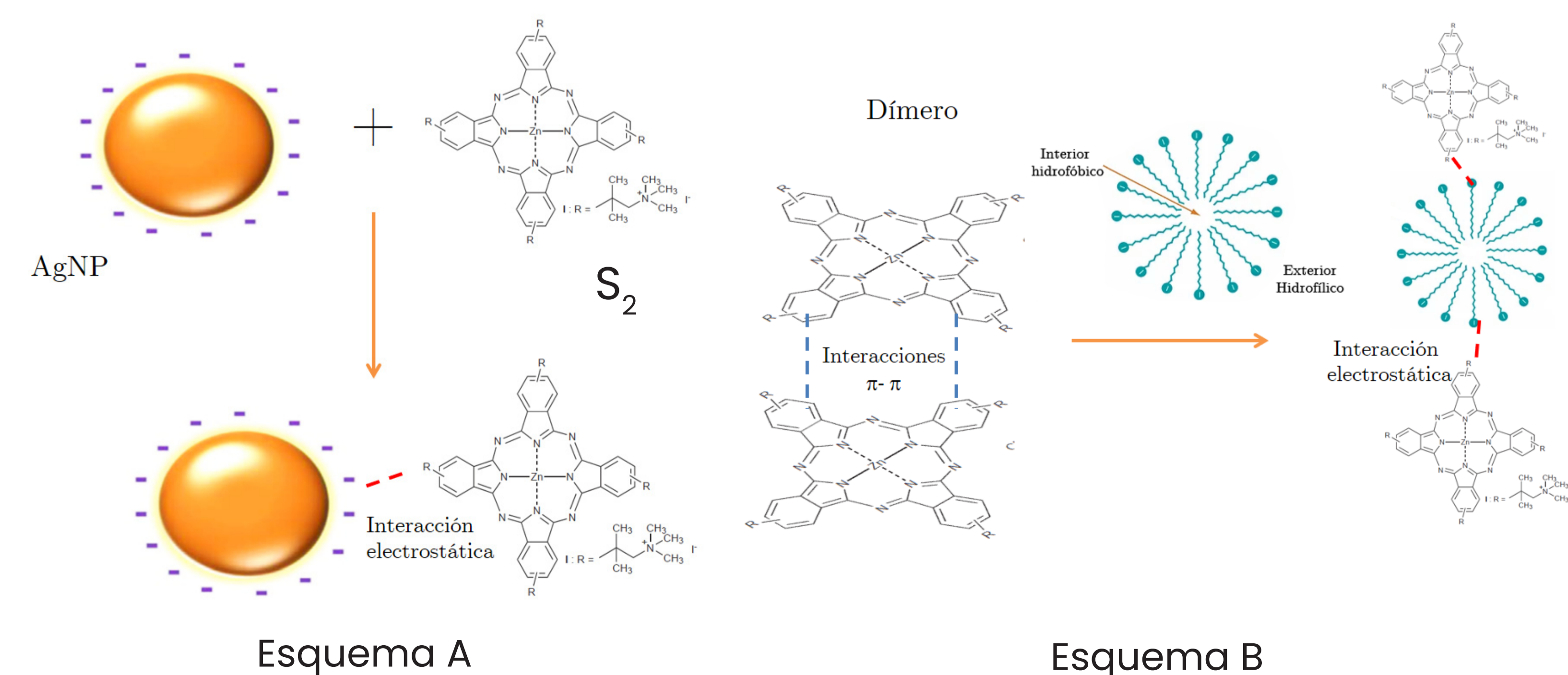
Se ha realizado la síntesis de micelas del surfactante SDS para analizar el comportamiento de la ftalocianina S_2 frente a las mismas. En algunas de las muestras se añadió el surfactante TMAB que contribuye a la estabilización de las micelas preparadas.

Se preparó con 0,03 gr de SDS en 3 ml de agua ultrapura. La concentración final del SDS es de 1% p/v. Esta mezcla se dejó en agitación por 1 hora (a 1450 rpm). Para la síntesis de las micelas de SDS y TMAB se agregaron 0,03 gr de SDS y 0,01 gr de TMAB en 3 ml de agua ultrapura y se siguió el mismo procedimiento. En ambos casos, las micelas se deben guardar refrigeradas para su conservación (a mayor temperatura se produce la desmicelación y predomina el estado monomérico de SDS).

Equipo de Flash Fotólisis

En este trabajo utilizamos un equipo de láser flash fotólisis con excitación por láser de nanosegundo de Nd:YAG (532 y 266 nm) (Litron) con detección de absorbancia y emisión.

Para los experimentos de LFP se utilizaron muestras con una absorbancia de 0,5 a 355 nm del espectro UV-Vis (a 355 nm absorbe el triplete de la ftalocianina S_2) de una solución stock de la S_2 de concentración $1,9 \times 10^{-4}$ M para todas las muestras a observar, esto se puede ver en espectro UV-Vis de la ftalocianina en agua. El valor de absorbancia elegido no es arbitrario, si no que es para evitar tener una concentración demasiado alta de la ftalocianina, ya que en su mayoría la misma se encuentra como monómero o dímero, pero a altas concentraciones tiende a agregarse.



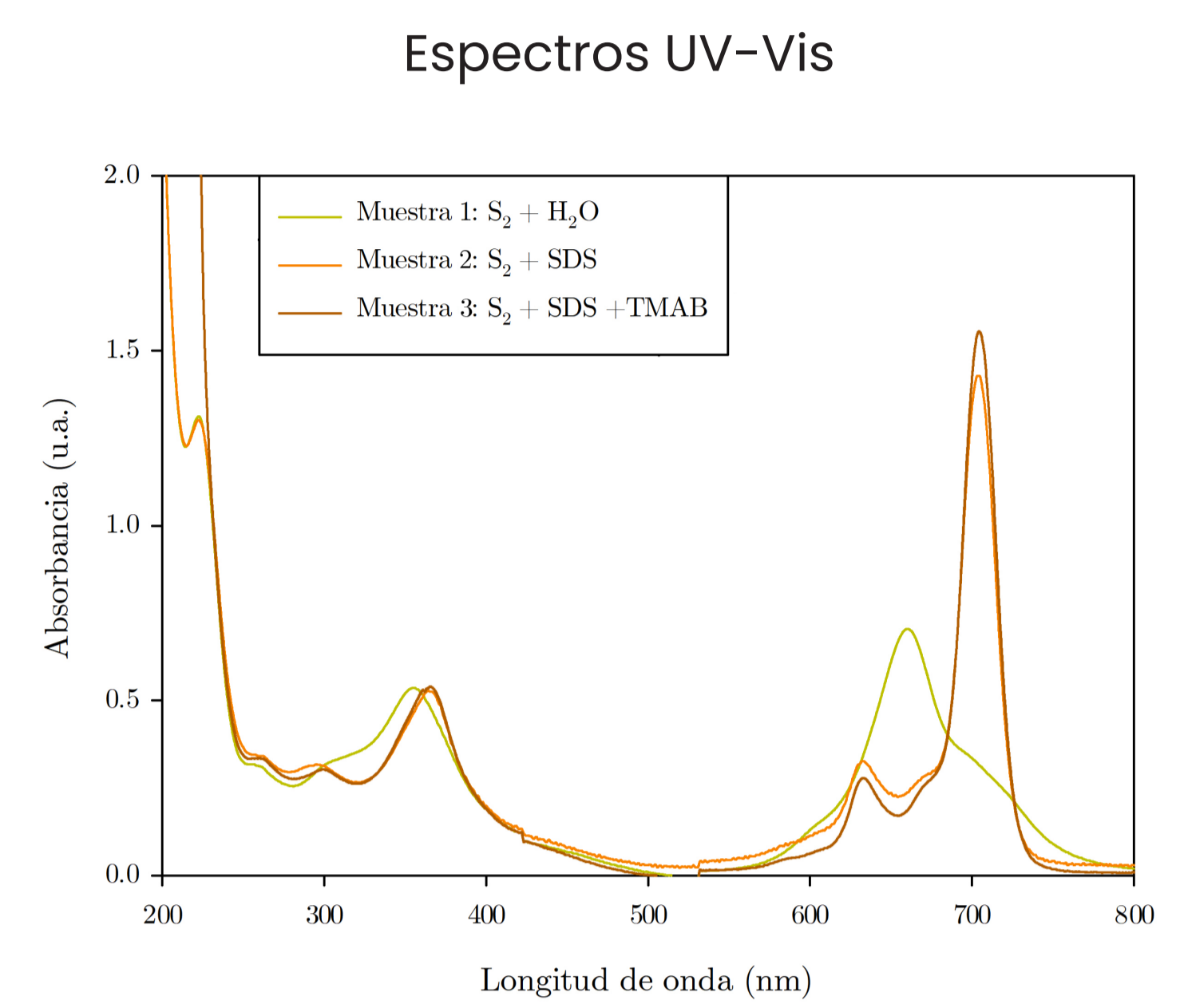
Referencias

- [1] Planas, O. et al, J. of the American Chemical Society, 2016, 138(8), 2762-2768.
- [2] Diz, V., Tesis de Doctorado, Facultad de Cs. Exactas y Naturales - UBA, 2012.
- [3] Rodríguez M. et al, J. of Porphyrins and Phthalocyanines, 2006, 10(01), 33-42.

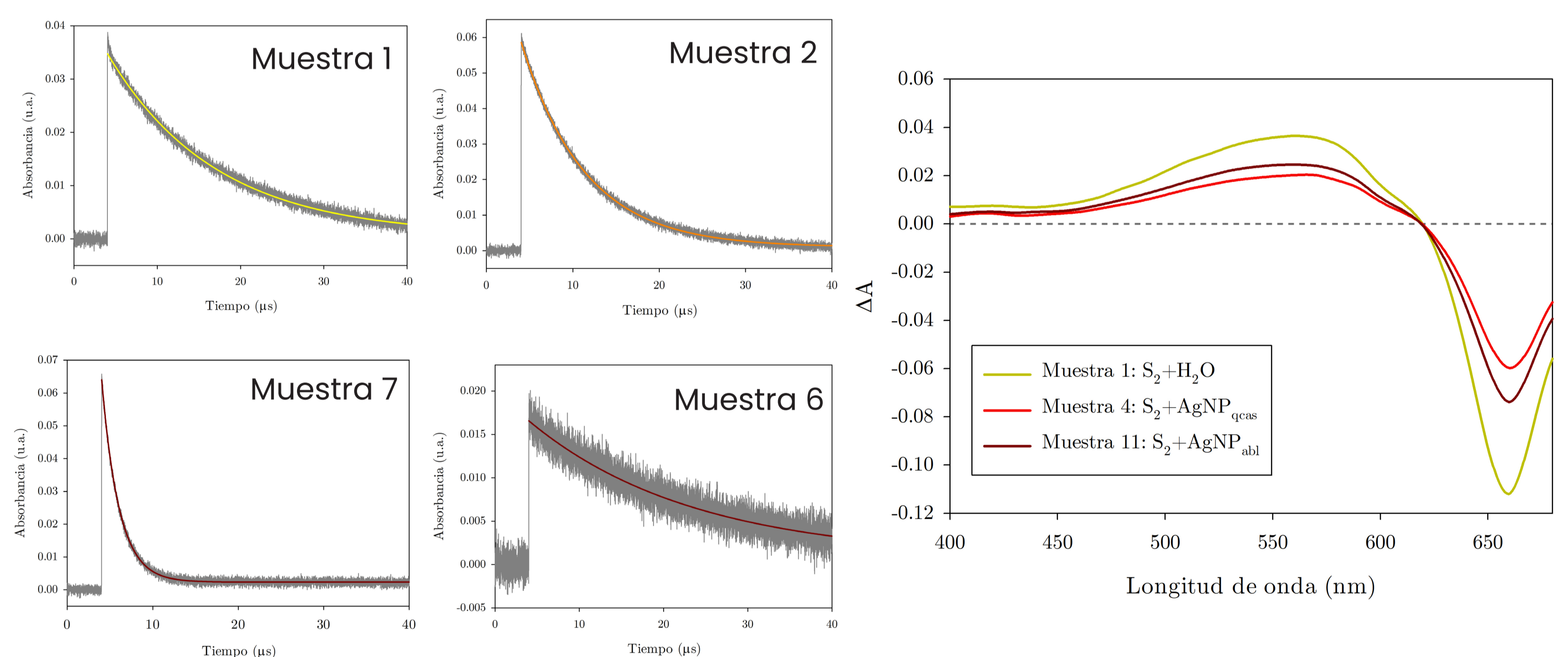
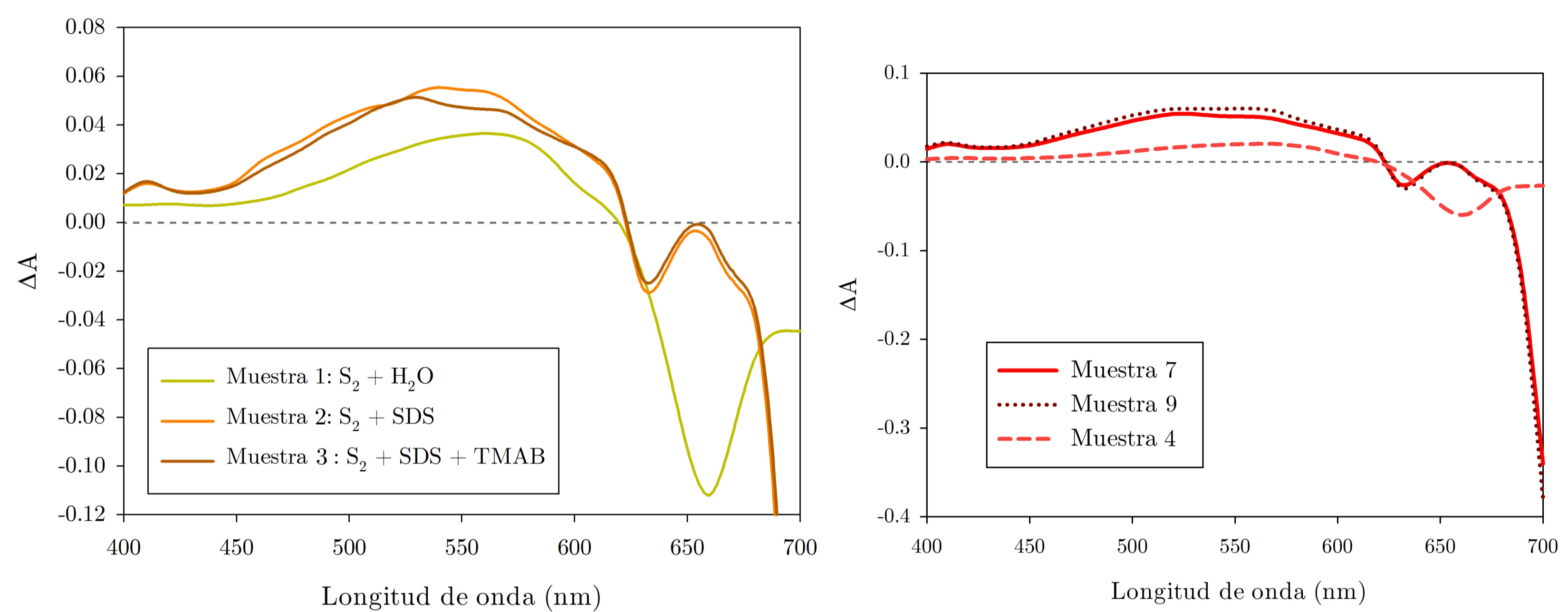
RESULTADOS

Las siguientes figuras se presentan los resultados de los espectros UV-Vis, y los espectros diferencia de algunas de las muestras estudiadas junto con los decaimientos obtenidos en los ensayos de LFP. Todas las muestras empleadas en estos ensayos se describen en la Tabla junto con los tiempos de vida obtenidos.

Número de muestra	Soluciones empleadas	τ (μ s)
1	$S_2 + H_2O$	13,8
2	$S_2 + SDS$	2,0
3	$S_2 + SDS + TMAB$	1,8
4	$S_2 + AgNP_{qcas}(6,95\mu M)$	7,8
5	$S_2 + AgNP_{qcas}(10,43\mu M)$	17,2
6	$S_2 + AgNP_{qcas}(13,91\mu M)$	19,5
7	$SDS + S_2 + AgNP_{qcas}(6,95\mu M)$	2,5
8	$SDS + S_2 + AgNP_{qcas}(27,81\mu M)$	3,8
9	$SDS + S_2 + TMAB + AgNP_{qcas}(3,24\mu M)$	1,9
10	$SDS + S_2 + TMAB + AgNP_{qcas}(6,95\mu M)$	2,7
11	$S_2 + AgNP_{abi}(35\mu l)$	7,7
12	$S_2 + AgNP_{abi}(70\mu l)$	14,2
13	$SDS + S_2 + AgNP_{abi}(35\mu l)$	2,1
14	$SDS + S_2 + AgNP_{abi}(140\mu l)$	7,0
15	$SDS + S_2 + TMAB + AgNP_{abi}(35\mu l)$	2,1



Espectros diferencia y gráficos de decaimiento (recuadros)



CONCLUSIONES

Se analizó el comportamiento de la ftalocianina S_2 en agua y con el agregado de AgNP. La ftalocianina S_2 se encuentra en solución acuosa como monómero y dímero, presentando en el espectro UV-Vis sus máximos respectivos alrededor de 680 y 630 nm. Se observa un efecto de un aumento en el tiempo de vida del triplete en las muestras cuando se agregan las AgNP sintetizadas químicamente a la solución conteniendo la S_2 , esto podría deberse a la adsorción de la S_2 sobre las AgNP y en consecuencia aumentara la cantidad de la S_2 dímerizada (Esquema A).

Se observó que a concentraciones más altas de AgNP aumentan los tiempos de vida del triplete. En las experiencias en presencia de la S_2 , AgNP y micelas se encuentran tiempos de decaimiento más cortos que podrían deberse a la mayor cantidad de la S_2 como monómero en acuerdo a lo que se observa en los espectros UV-Vis. Estos resultados podrían deberse a que los AH estén asociados a la pared de SDS. Y debido a que la S_2 se encuentra en el medio acuoso podría haber una menor interacción entre las AgNP y la S_2 por la micela de SDS (Esquema B). Y para el caso de las muestras con TMAB se obtienen resultados y tiempos de vida similares que para las muestras que no lo tienen.

Los efectos cinéticos observados podrían influir la generación de especies reactivas de oxígeno por la S_2 cuando se empleen nanomateriales o sistemas micelares en la TFD.