

NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE SÍLICE Y ORO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN E INTERACCIÓN CON SENSIBILIZADORES

Joaquín E. Martínez Porcel¹, Valeria B. Arce², Sandra Churio³, Sergio E. Moya⁴ y Daniel O. Mártire¹.

¹ INIFTA y UNLP. La Plata, Argentina. ² CIOp y UNLP. La Plata, Argentina.

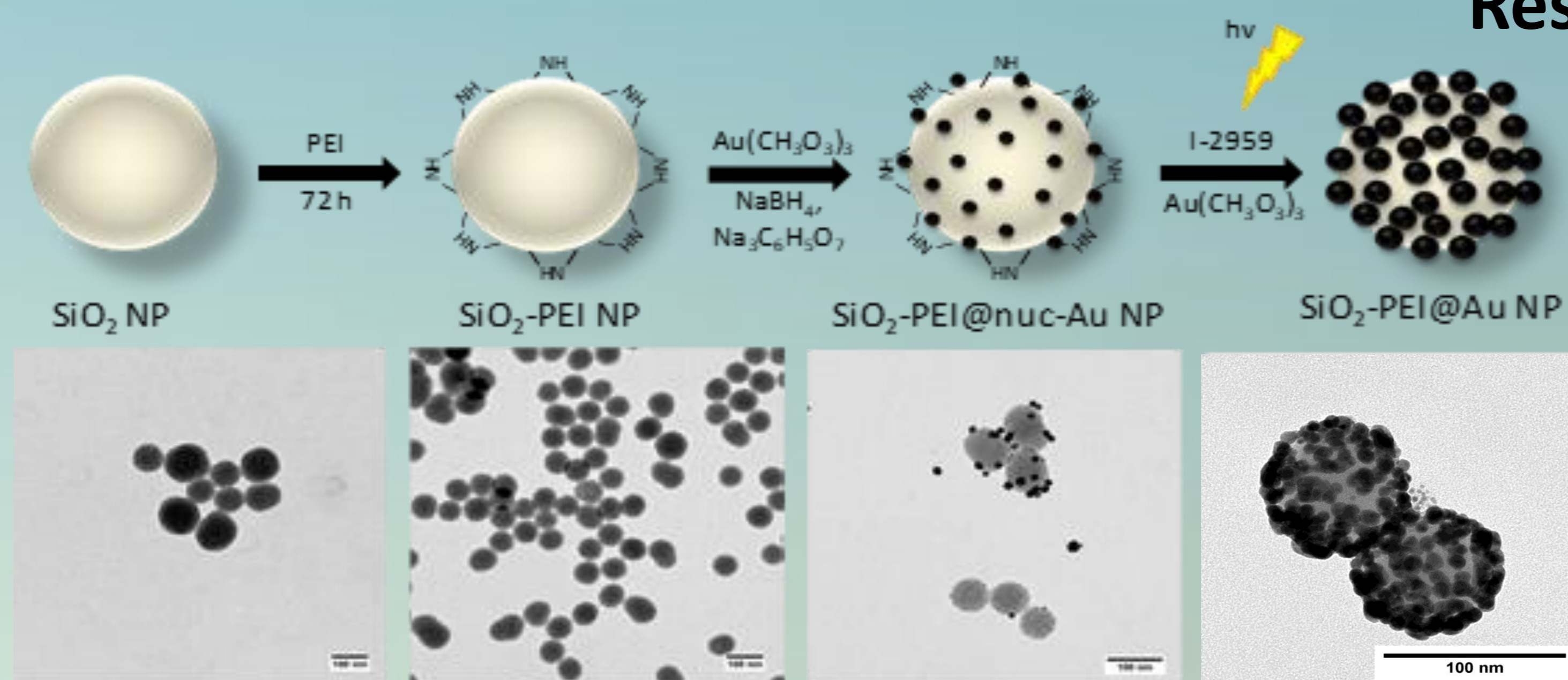
³ IFIMAR y UNMDP. Mar del Plata, Argentina. ⁴ CIC biomaGUNE. San Sebastian, España.

jmartinezporcel@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

Debido a la Resonancia Localizada Superficial del Plasmón (LSPR), las nanopartículas metálicas (NPs) pueden interactuar intensamente con moléculas orgánicas adyacentes a través de diferentes mecanismos.¹ El incremento del rendimiento cuántico del triplete de fotosensibilizadores orgánicos en los alrededores de las NPs metálicas pueden conducir al proceso conocido como producción de oxígeno singlete aumentada por metales, el cual puede ser aprovechado para tratamiento de tumores en la terapia fotodinámica.² En este trabajo mostraremos la síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice con revestimiento de oro (SiO₂@Au), el estudio de la interacción de estas NPs con los diferentes estados energéticos de los fotosensibilizadores Riboflavina (Rf), Rosa de Bengala (RB) y Azul de Metileno (MB) y la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS).

Resultados



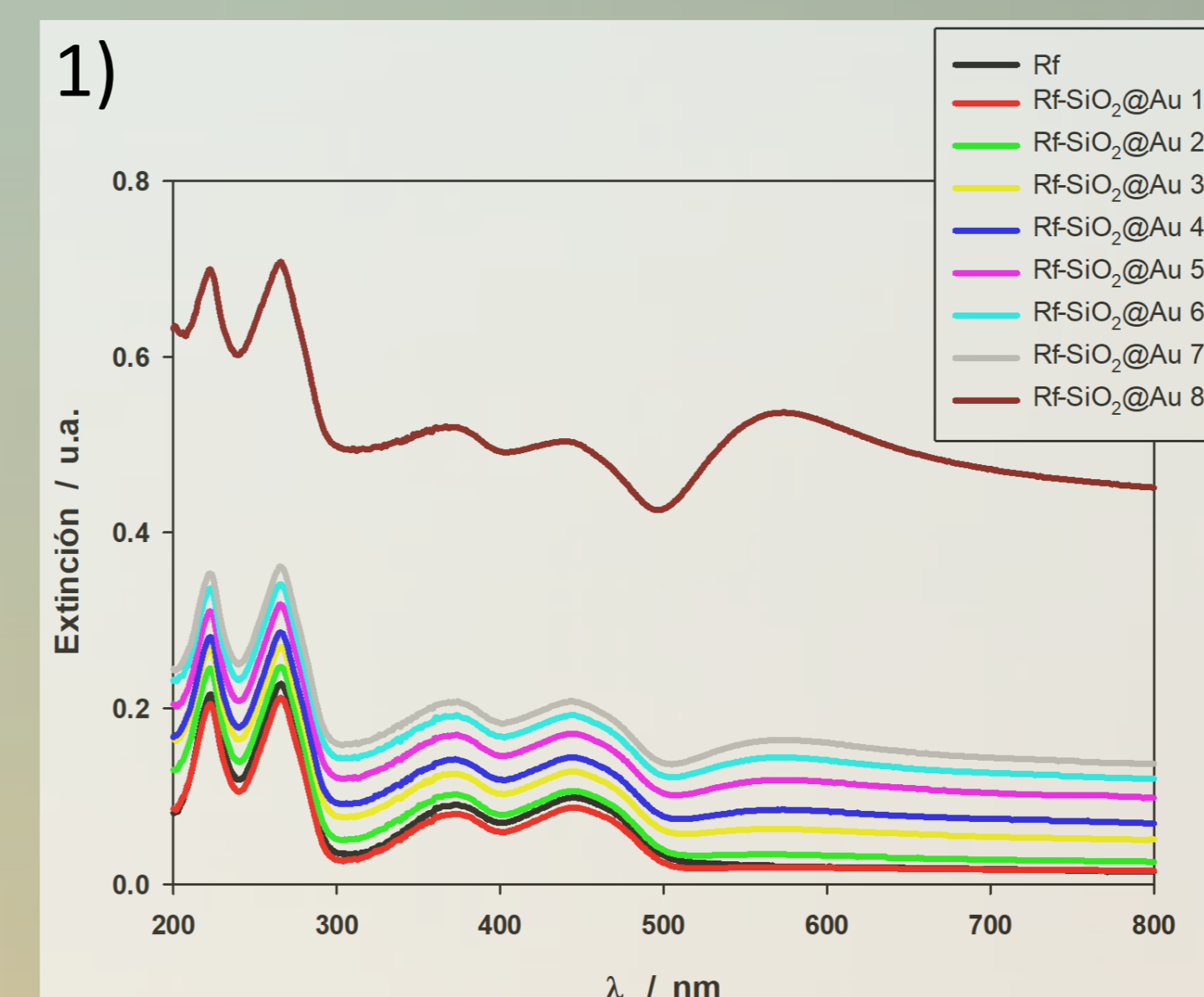
Esquema de síntesis

Micrografías de TEM de las NPs SiO₂@Au en los diferentes pasos de la síntesis (parte inferior). El diámetro de las esferas de SiO₂-NH es 70 ± 15 nm y el de las NPs Au 7 ± 4 nm.

Espectroscopía UV-visible

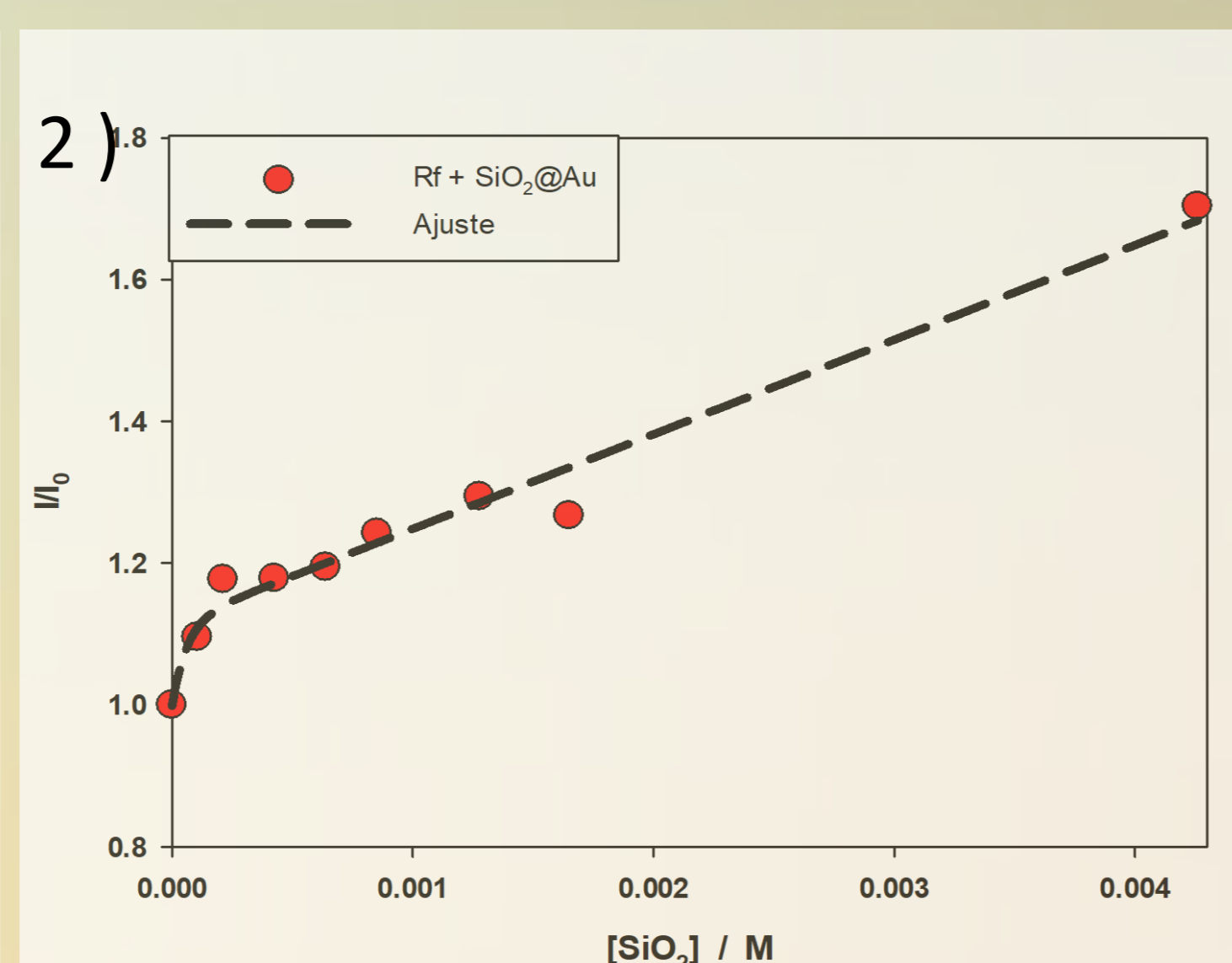
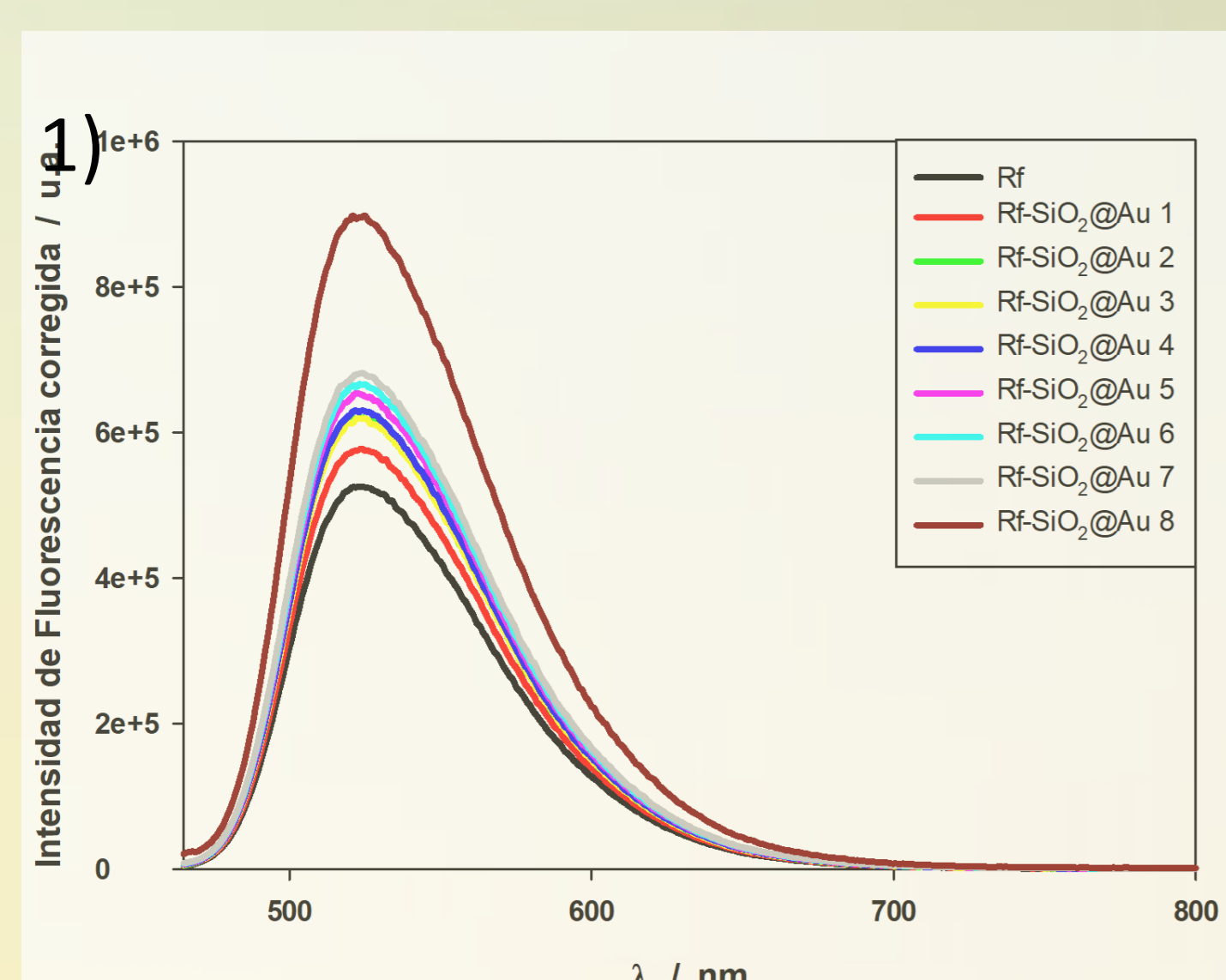
1) Espectros de extinción de Rf sola y con cantidades crecientes de nanopartículas SiO₂@Au. 2) Valores de K_{app} a las longitudes de onda de análisis λ_{an} para los colorantes en presencia de los diferentes tipos de NPs calculadas a partir de la Ec. de Benesi-Hildebrand:

$$\frac{1}{(A-A_d)} = \frac{1}{(A_c-A_d)} + \frac{1}{K_{app}(A_c-A_d)[G]}$$



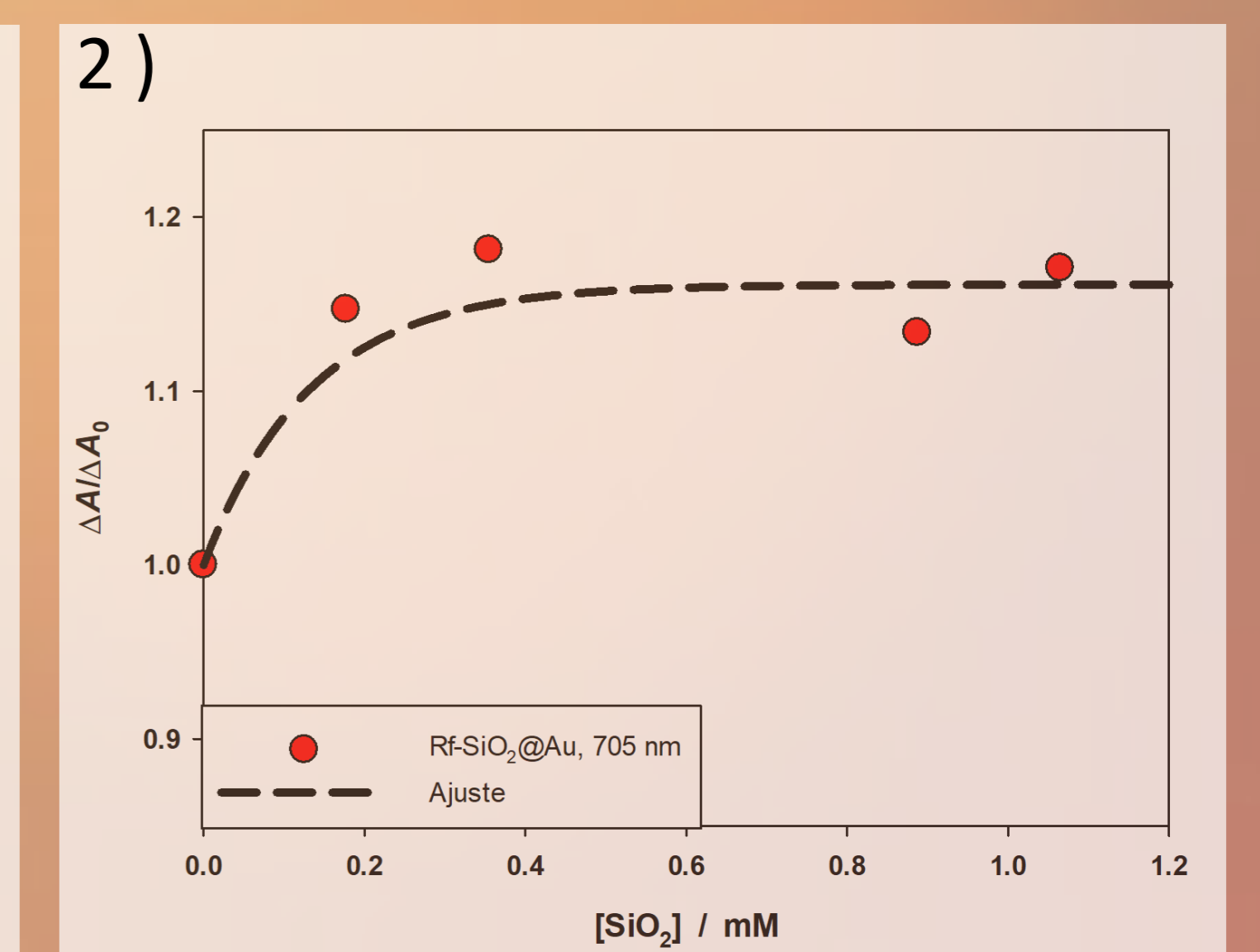
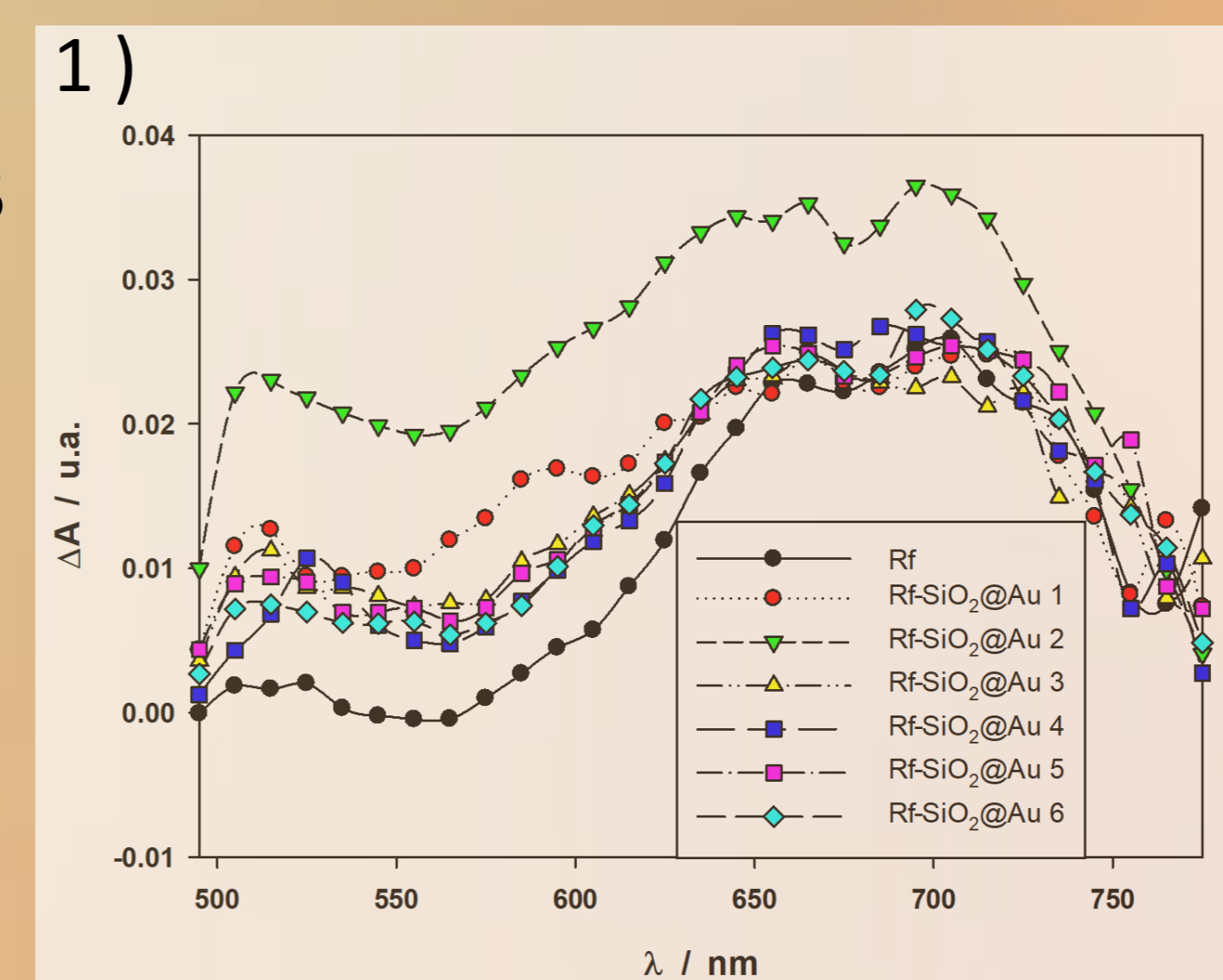
Colorante	Nanopartícula	K _{app} (M ⁻¹)
Rf ^(a)	SiO ₂	1,45x10 ³
	SiO ₂ @Au	---
RB-2 ^(b)	SiO ₂	---
	SiO ₂ @Au	373,55
MB ^(c)	SiO ₂	484,80
	SiO ₂ @Au	374,50

a) λ_{an} = 440 nm, b) λ_{an} = 400 y 550 nm, y c) λ_{an} = 715 nm.



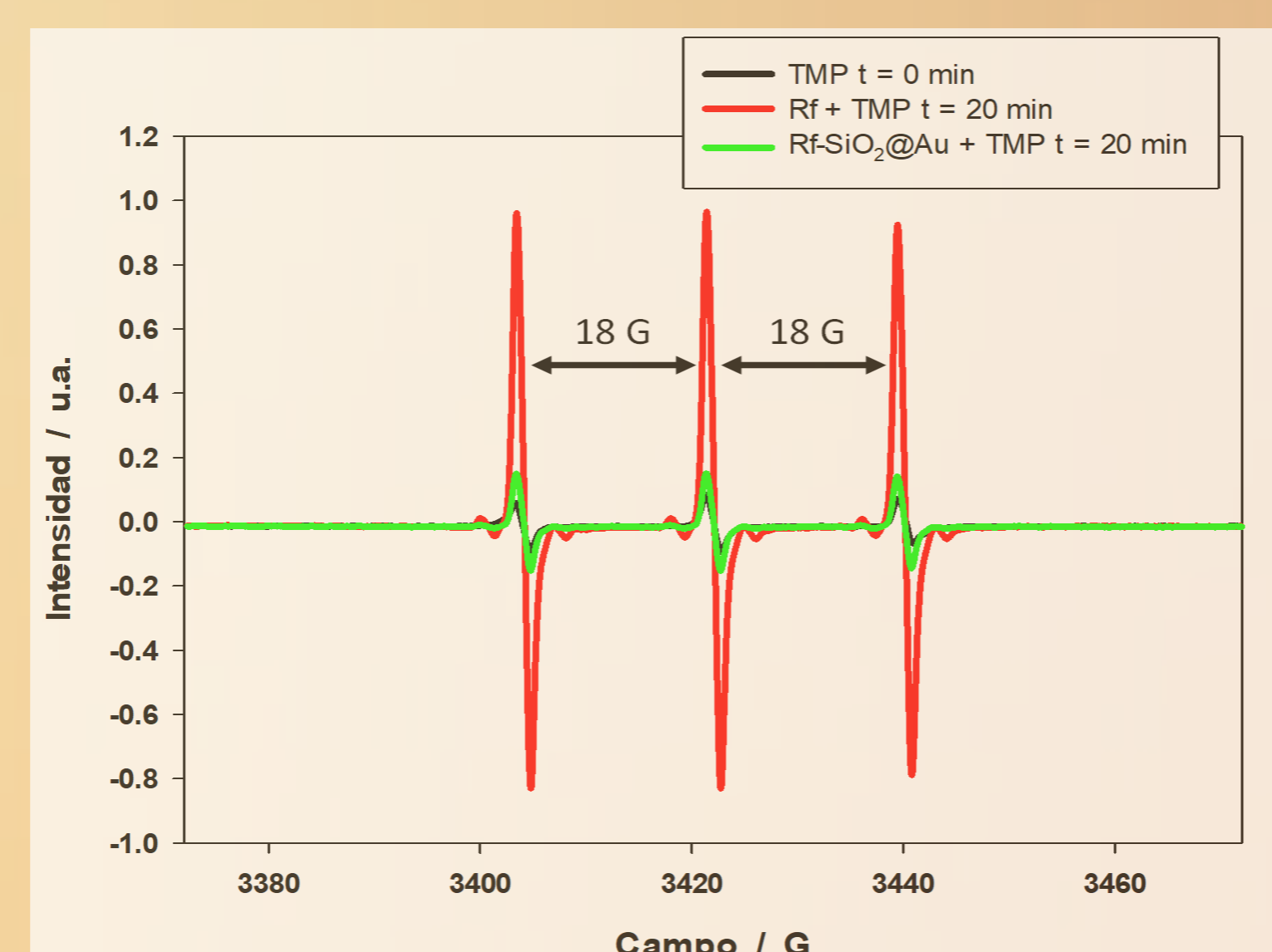
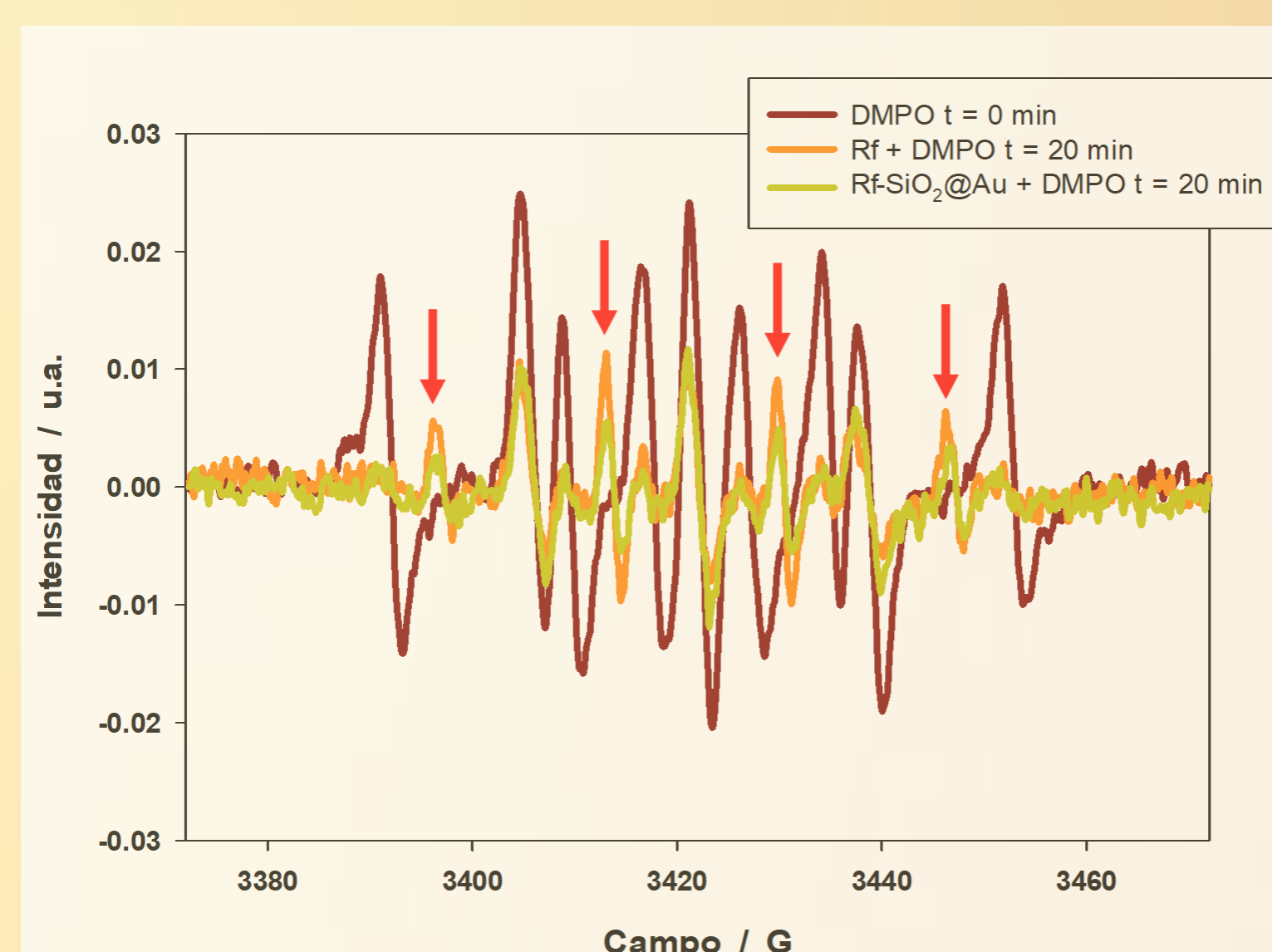
Espectroscopía de Fluorescencia

1) Espectros de emisión de Rf en ausencia y en presencia de cantidades crecientes de nanopartículas SiO₂@Au, con corrección de filtro interno. 2) Gráfico de la relación de la intensidad de fluorescencia (en el máximo de emisión) corregida de las mezclas y la Rf libre vs. la concentración de nanopartículas (en función de la concentración de sílice).



Láser Flash Fotólisis

1) Espectros del DMPO antes y después de ser irradiado con luz de 350 nm en presencia de Rf con NPs SiO₂@Au (Las flechas rojas marcan los picos del cuarteto 1:2:2:1 correspondiente al aducto DMPO-OH y la separación de sus picos característicos). 2) Espectros del TMP antes y después de ser irradiado con luz de 350 nm en presencia de Rf con NPs SiO₂@Au (Las flechas negras indican la separación característica de los picos del triplete correspondiente al aducto TMP-¹O₂).



Resonancia Paramagnética de Electrones

1) DADS correspondientes al tiempo de vida 10,21 μs obtenidos de los experimentos de laser flash-fotólisis bajo saturación de Ar luego de excitación a 355 nm, realizados con [Rf] = 27 μM y cantidades crecientes de NPs SiO₂@Au. 2) Relación entre ΔA de las mezclas y el ΔA de la Rf sin NPs en función de la concentración de nanopartículas. Los ΔA fueron tomados a la longitud de onda del máximo de absorción del triplete (705 nm).

Conclusiones

Todos los colorantes se adsorben sobre las nanopartículas, preferentemente sobre las NPs SiO₂, indicando una mayor afinidad por los grupos silanoles que por las regiones metálicas. En las muestras con Rf y NPs SiO₂@Au, los resultados de LFP mostraron un incremento (leve) en la generación del triplete (³Rf*). Sin embargo, los espectros de EPR evidenciaron una disminución en la formación de radical OH· y ¹O₂, posiblemente como consecuencia de quenching por parte de las partículas metálicas.

Referencias

- Morton, S. M., Silverstein, D. W. & Jensen, L. *Chem. Rev.*, 2011, 111(6), 3962–3994.
- Planas, O., Macia, N., Agut, M., Nonell, S. & Heyne, B. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2762–2768.