

INTERAKCE MODIFIKOVANÝCH ZLATÝCH NANOČÁSTIC S NUKLEOTIDY

Pavel Řezanka, Kamil Záruba, Vladimír Král

Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská,
Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6.

E-mail: prezanka@seznam.cz

Unikátní elektronické, optické a katalytické vlastnosti kovových a polovodičových nanočástic (objekty o velikosti 1 až 200 nm) spolu s různými metodami dostupnými pro přípravu nanočástic kontrolovaného tvaru a velikosti poskytují velmi vhodný základ pro kontrolovanou přípravu struktur a zařízení v řádech nanometrů.

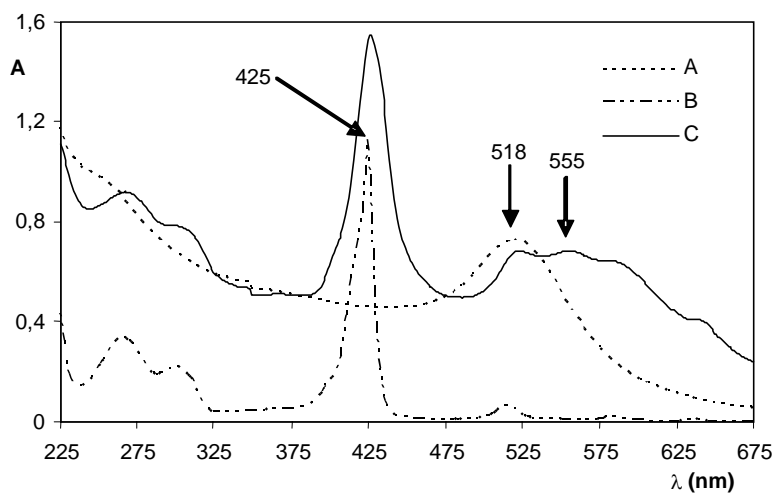
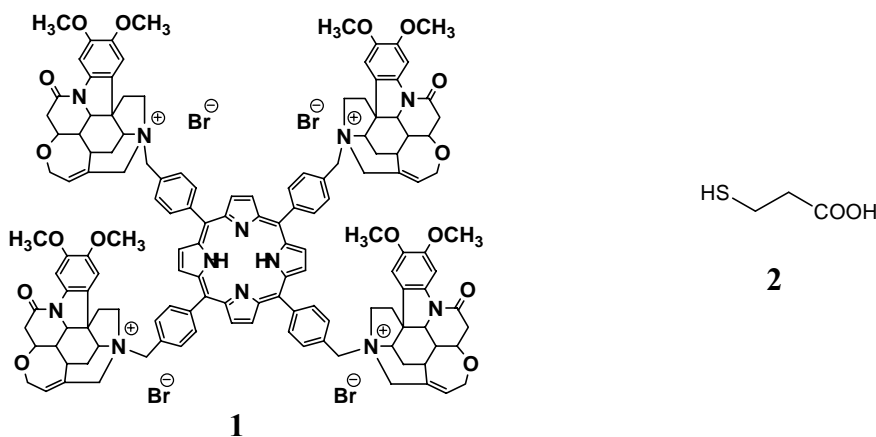
Od první cílené přípravy nanočástic zlata, kterou v roce 1857 provedl Faraday redukcí vodného roztoku tetrachlorozlatitanu, už sice uplynulo skoro 150 let, ale využívání nanočástic je teprve na začátku. Dobře je popsána příprava nanočástic různými metodami, což umožňuje připravit nanočástice požadované velikosti, a tím i požadovaných vlastností. Problémem zůstává stabilita nanočástic. Existuje řada popsaných možností jejich využití¹⁻³, jedná se ale o jednotlivé případy, které lze zatím jen obtížně zobecňovat. Pro jejich jedinečné chemické a fyzikální vlastnosti jsou nejvíce používané nanočástice zlata⁴.

Cílem předkládané práce bylo nalezení vhodného způsobu přípravy nanočástic zlata modifikovaných konjugátem brucinu a 5,10,15,20-tetrakis(*p*-brommethylfenyl)-porfyrinu (**1**)^{*} a sledování jejich interakcí s vybranými nukleotidy. Imobilizace látky **1**, která má čtyři kvartérní atomy dusíku ve své struktuře, na povrchu nanočástic byla založena na iontové interakci se zlatými nanočásticemi modifikovanými karboxylovými skupinami při vhodném pH.

Z řady metod přípravy stabilního roztoku zlatých nanočástic modifikovaných vhodnými thioly⁵⁻¹⁰, se jako nejlepší ukázala redukce zlatitanu citrátem v přítomnosti

* Název dle CA: 19,19',19'',19'''-[21*H*,23*H*-porfyn-5,10,15,20-tetrayltetrakis(4,1-fenylenmetylen)]tetrakis[2,3-dimethoxy-10-oxo-strychnidinium] (19 α)-(19' α)-(19'' α)-(19''' α)-tetrabromid

3-merkaptopropanové kyseliny (**2**). Absorpční spektrum (UV-VIS) těchto nanočástic je na obrázku 1 (spektrum A).



Obr. 1: UV-VIS spektra ve vodném roztoku. A – nanočástice s navázanou látkou **2**, B – látka **1** ($c = 3,9 \mu\text{mol/l}$), C – nanočástice s navázanou látkou **1**

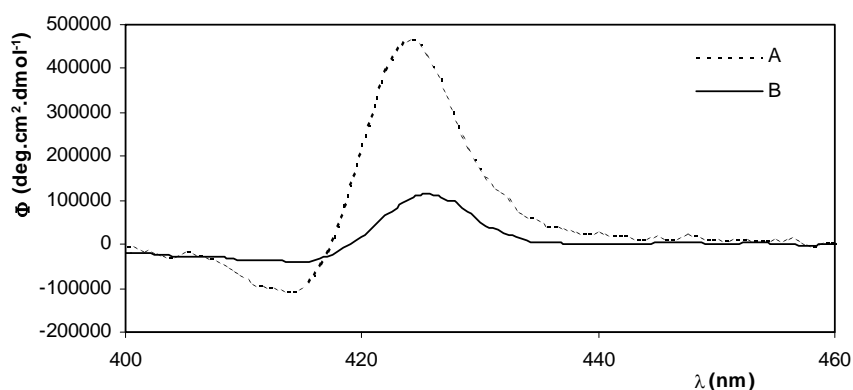
Následovala imobilizace látky **1**. Po reakci byly nenavázané látky odstraněny opakovaným promytím vodou a centrifugací.

Volba látky **1**, jejíž syntéza a chování v roztoku bylo publikováno dříve¹¹, pro sledování interakcí s nukleotidy vychází z jiné současné práce studující interakce látky **1** s nukleotidy v roztoku¹².

UV-VIS spektrum připravených nanočástic je na obrázku 1 (spektrum C). Imobilizaci derivátu **1** potvrzuje přítomnost stejných absorpčních pásů látky **1** ve spektru modifikovaných nanočástic i vodného roztoku látky **1** (spektrum B) a také posun plasmonového absorpčního pásu nanočástic zlata z 518 nm na 555 nm¹³.

Množství imobilizované látky **1** bylo stanoveno porovnáním absorpance nenavázaného **1**, který byl získán po centrifugaci, a roztoku látky **1** o známé koncentraci, přičemž složení matrice bylo totožné. Z výsledků hmotnostní bilance bylo zjištěno, že navázaná látka **1** netvoří na nanočásticích monovrstvu, ale je pravděpodobně přítomna v několika vrstvách, které u sebe drží zejména díky hydrofobním interakcím.

Na obrázku 2 jsou spektra získaná pomocí elektronického cirkulárního dichroismu (ECD). Protože látka **1** (spektrum A) je jedinou přítomnou chirální látkou, ECD signál modifikovaných nanočástic (spektrum B) potvrzuje imobilizaci látky **1** na jejich povrchu.



Obr. 2: ECD spektra.

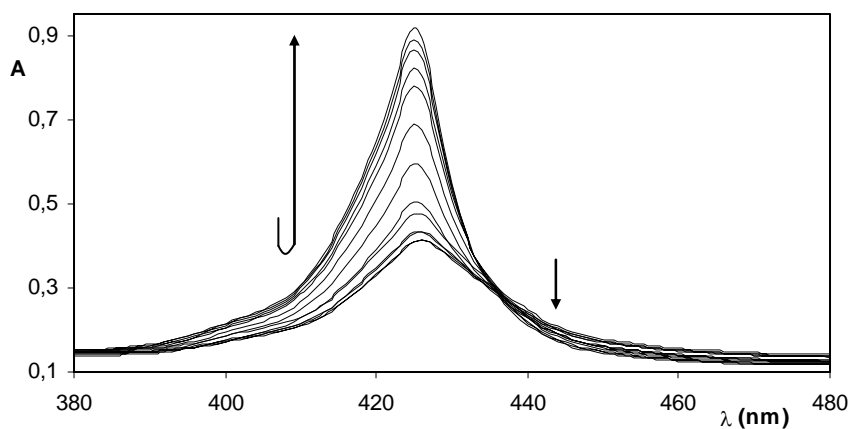
A – Roztok látky **1**, B – Roztok nanočástic s navázanou látkou **1**

Interakce s nukleotidy byly sledovány metodou UV-VIS titrace. K roztoku modifikovaných nanočástic byl postupně přidáván roztok nukleotidu, který vznikl jeho rozpuštěním v roztoku modifikovaných nanočástic o stejné koncentraci, jako byla koncentrace v kyvetě.

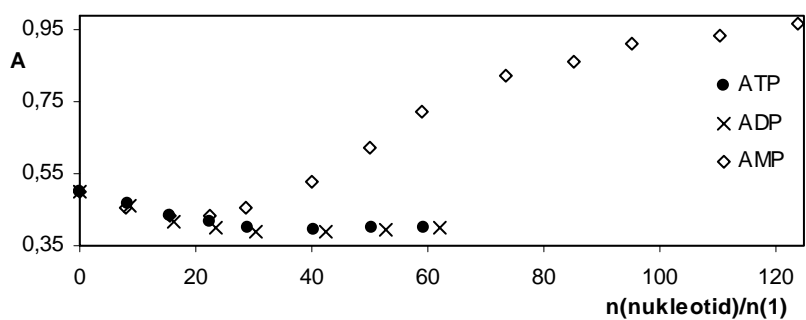
Vazbu AMP na modifikované nanočástice potvrzuje průběh jednotlivých absorpčních spekter měřených v průběhu titrace (Obr. 3). Obecně však v tuto chvíli nelze říci, o jaký druh komplexace se jedná. Přítomnost isosbestického bodu (Obr. 3) naznačuje přítomnost jednoho komplexu mezi látkou **1** a AMP, avšak průběh závislosti hodnot absorpance v absorpčním maximu (425 nm) na množství přidaného AMP (Obr. 4) naznačuje, že interakce probíhá složitějším mechanismem.

Interakce s ostatními nukleotidy (ATP, ADP, CMP, UMP a GMP) byly provázeny pouze slabým poklesem absorpance v maximu. Průběh závislosti hodnot

absorbance v absorpčním maximu na množství přidaného ATP a ADP je ukázán na obrázku 4. U ostatních nukleotidů byl průběh téměř totožný.

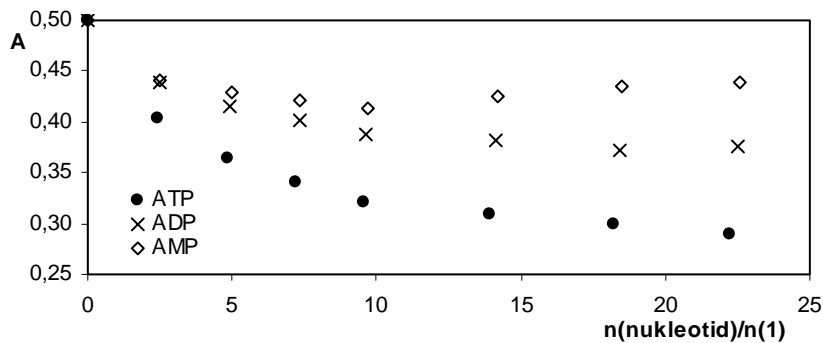


Obr. 3: UV-VIS spektra nanočástic s navázanou látkou **1** v průběhu titrace s AMP.



Obr. 4: Závislost absorbance v maximu na množství přidaného nukleotidu k nanočásticím modifikovaným látkou **1**.

Z výsledků titrace nukleotidů s látkou **1** ve vodném roztoku (obr. 5) je patrné, že za těchto podmínek je interakce s AMP pouze minimální.



Obr. 5: Závislost absorbance v maximu na množství přidaného nukleotidu k vodnému roztoku látky **1**.

V rámci této práce byly připraveny nanočástice zlata s navázaným derivátem porfyrinu. Přítomnost látky **1** na povrchu nanočástic byla ověřena pomocí UV-VIS a ECD spektroskopie. Při sledování interakce modifikovaných nanočástic s nukleotidy ve vodném roztoku byla zjištěna selektivita imobilizované látky **1** k AMP.

Tato práce byla vypracována za finanční podpory MŠMT (výzkumný záměr 6046137307). Děkuji Ing. Vladimíru Setničkoví, Ph.D. za pomoc při měření ECD spekter.

Literatura:

1. Bönnemann H., Richards R. M.: Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 2455.
2. Katz E., Willner I.: Angew. Chem. Int. Ed. 43, 6042 (2004).
3. Roucoux A., Schulz J., Patin H.: Chem. Rev. 102, 3757 (2002).
4. Daniel M.-C., Astruc D.: Chem. Rev. 104, 293 (2004).
5. Gittins D. I., Caruso F.: J. Phys. Chem. B 105, 6846 (2001).
6. Turkevitch J., Stevenson P. C., Hillier J.: Discuss. Faraday Soc. 11, 55 (1951).
7. Yonezawa T., Sutoh M., Kunitake T.: Chem. Lett. 7, 619 (1997).
8. Yonezawa T., Onoue S., Kimizuka N.: Langmuir 17, 2291 (2001).
9. Brust M., Fink J., Bethell D., Schiffrin D. J., Kiely C.: J. Chem. Soc. , Chem. Commun. 1995, 1655.
10. Pengo P., Polizzi S., Battagliarin M., Pasquato L., Scrimin P.: J. Mater. Chem. 13, 2471 (2003).
11. Král V., Pataridis S., Setnička V., Záruba K., Urbanová M., Volka K.: Tetrahedron 61, 5499 (2005).
12. Král V.: nepublikované výsledky (2005).
13. Mie G.: Ann. Phys. 25, 377 (1908).