

Nanočásticové senzorové systémy

Michael Kalát, Michal Řezanka

Abstrakt

V rámci této práce byla testována odezva senzorů založených na zlatých a stříbrných nanočásticích (NČ) funkcionalizovaných β -cyklodextrinem (β -CD) na 13 biologicky aktivních látkách a třech bakteriálních druzích. Za tímto účelem byl připraven vhodný derivát β -CD a ten byl dále navázán na zmíněné nanočástice.

Teoretická část práce je věnována nanočásticím a cyklodextrinům (CD), konkrétně jejich vlastnostem a možnostem využití v bionanotechnologických aplikacích. Následně je pojednáno o senzorových systémech, zejména těch založených právě na nanočásticích funkcionalizovaných cyklodextriny.

Úvod

Detekování chemických látek je v dnešní době, kdy hrají důležitou roli ochrana životního prostředí a péče o lidské zdraví, ústředním tématem mnoha laboratorních pracovišť po celém světě. Elektrochemické, spektroskopické, chromatografické a další metody používané k těmto účelům často vyžadují nákladné technické vybavení, relativně zdlouhavou přípravu vzorků a neumožňují testování in-situ. Technologické zjednodušení a překonání zmíněných nesnází přináší detekční systémy založené na barevných a jiných fyzikálně-chemických změnách.

Velká pozornost je v tomto ohledu věnována kovovým nanočásticím, především zlatým a stříbrným. Jejich vlastnosti závisí na tvaru, velikosti a stavu částic, a proto se s výhodou využívají jako senzory přítomnosti různých sloučenin, obvykle ve vodném prostředí. Nanočástice je možné aplikovat přímo v místě zájmu, jejich odezva je patrná často okamžitě a lze ji pozorovat pouhým okem.

V teoretické části práce jsou popsány chemické senzorové systémy, které jsou založeny právě na nanočásticích drahých kovů. Ty mohou díky svým vlastnostem fungovat jako senzory sami o sobě, ale daleko častěji se funkcionalizují za účelem zvýšení selektivity a senzitivity vůči zvoleným chemickým sloučeninám. Blíže je věnována pozornost senzorům připraveným navázáním cyklodextrinů na nanočástice zlata a stříbra. Cyklodextriny se pro svou schopnost vytvářet inkluzní komplexy s řadou lipofilních látek používají v mnoha biotechnologických aplikacích. V práci jsou diskutovány vlastnosti, syntéza a praktická využití zmíněných detekčních systémů.

Experiment a metody

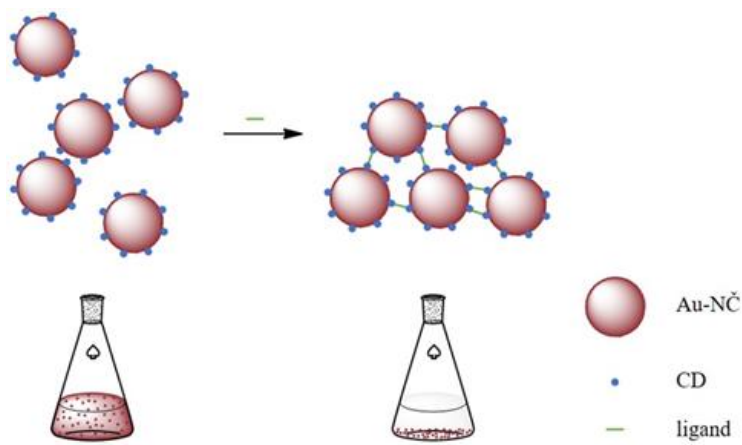
Výchozí látky a rozpouštědla byly zakoupeny od běžných dodavatelů. Při filtracích byla použita fritra S4, s velikostí pórů 5-15 μm a membránová vývěva. ^1H NMR spektra byla měřena na přístroji Varian Gemini 300 HC při pracovní frekvenci 300 MHz a vzorky jednotlivých produktů byly pro měření rozpuštěny v deuterovaných rozpouštědlech. Snímky nanočástic a jejich EDX charakterizace byla provedena na přístroji UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus při 10 kV.

Podle postupů dostupných v literatuře byly syntetizovány per-6-deoxy-per-6-iodo- a per-6-deoxy-per-6-thio- deriváty β -CD. Dále byly na základě vybraných postupů syntetizovány zlaté a stříbrné nanočástice. V obou případech byl k redukci výchozí látky ($\text{K}[\text{AuCl}_4]$, resp. AgNO_3) použit citrát sodný, Ag-NČ byly navíc syntetizovány pomocí chelatonu III.

Senzory byly připraveny funkcionalizací NČ pomocí per-6-deoxy-per-6-thio- β -CD. Jejich odezva byla testována přidáním 13 vybraných biologicky aktivních látek, resp. třech bakteriálních kmenů k roztokům připravených funkcionalizovaných nanočástic. Směsi byly homogenizovány třepáním a ponechány 24 h při laboratorní teplotě. Během této doby docházelo u některých vzorků k postupné sedimentaci částic, a tím k odbarvení roztoků.

Výsledky a diskuze

Úspěšně byly připraveny výše zmíněné deriváty β -CD, roztoky nanočástic i senzory – NČ funkcionalizované β -CD. Testování odezvy senzorů bylo zahájeno pipetováním vodných roztoků biologicky aktivních látek k roztoku funkcionalizovaných nanočástic a jejich pozorováním po dobu 24 hodin. Po této době došlo u některých roztoků k agregaci a sedimentaci funkcionalizovaných nanočástic. Důvod sedimentace je připisován především interakci lipofilní kavity CD a lipofilní části dané biologicky aktivní látky přítomné v roztoku. K sedimentaci docházelo pouze v případě přítomnosti a sterické dostupnosti dvou a více takovýchto lipofilních částí na jedné sloučenině. Jen v tom případě mohlo dojít k vytvoření síťovité struktury a sedimentaci částic (viz obr. 1). Dále byla testována odezva připravených senzorů na vybrané bakterie s obsahem 10^7 , resp. 10^6 kolonií. Konkrétně se jednalo o druhy *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Streptococcus aureus*. Po 24 hodinách došlo k sedimentaci senzorů při použití vyšší koncentrace prvních dvou zmíněných bakteriálních kmenů. Ty mají od streptokoka odlišné složení buněčné stěny (jsou tzv. gramnegativní) a mají tyčinkovitý tvar (streptokok má tvar kulovitý), takže umožňují vznik obdobné síťovité struktury jako v případě některých biologicky aktivních látek.



Obrázek 1: Schéma principu senzorového systému založeného na CD funkcionalizovaných NČ.

Závěr

V rámci této práce byly syntetizovány dva vybrané persubstituované deriváty β -CD. Při syntéze se podařilo získat úpravou publikovaného postupu derivát CD s vyšší čistotou a ve vyšším výtěžku než udává literatura. Dále byly připraveny roztoky nanočástic zlata a stříbra s využitím redukčních činidel citrátu a chelatonu III. Per-6-deoxy-per-6-thio- β -CD byl použit na funkcionalizaci uvedených nanočástic a tento senzorový systém byl otestován k detekci 13 vybraných biologicky aktivních látek, třech druhů bakterií a některých hormonů. Byla předložena teorie dokládající selektivitu cyklodextrinem modifikovaných NČ vůči některým těmto látkám a mikroorganismům.

V současné době je výzkum v oblasti senzorových systémů založených na nanočásticích funkcionalizovaných cyklodextriny důležitým tématem mnoha laboratoří po celém světě. Snaha je především o zvýšení selektivity a senzitivity senzorů vhodnou modifikací cyklodextrinů a v případě medicínských aplikací přiblížení se klinické praxi. Věřím, že tato práce posunula bádání v této oblasti opět o kus vpřed.

Reference

- [1] Wen et al. *Small* **2016**, 12 (18), 2439–2442.
- [2] Chen et al. *ACS Nano* **2010**, 4 (11), 6387–6394.
- [3] Řezanka et al. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, 13 (11), 5947–5957.
- [4] Crini. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (21), 10940–10975.