



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS ENTRECruzADOS CONTENIENDO POLÍMEROS CONJUGADOS COMO BASE DE MATERIALES PARA IMPRESIÓN MOLECULAR

Yésica L. Marcato,^{(1)*} Rodrigo A. Ponzio,^(2,3) Carlos A. Chesta^(1,3), María L. Gomez^(1,3) y Rodrigo E. Palacios^{(1,3)*}

⁽¹⁾Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

⁽³⁾Miembros del CONICET

* ymarcato@outlook.com.ar (presentador) y rpalacios@exa.unrc.edu.ar (responsable)

RESUMEN

Las nanopartículas de polímero conjugado (NPCs) son ampliamente utilizadas en aplicaciones de marcado y sensado fluorescente ya que poseen: radios medios de 5-100nm, baja dispersión de tamaños, alto brillo y estabilidad fotoquímica permitiendo su detección a nivel de partícula individual con gran resolución espacial y temporal [1-4]. La capacidad de reconocimiento molecular que presentan los polímeros de impresión molecular permite la interacción específica con un analito determinado. Así la combinación de NPCs y polímeros entrecruzados (con potencial capacidad de impresión molecular) en materiales nanoparticulados presenta la posibilidad de aplicaciones en sensado ultrasensible.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron NPCs entrecruzadas conteniendo poli(9,9-dioctilfluoreno-altbenzotiadiazol) (F8BT) como polímero conjugado y dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA) como entrecruzador. Las partículas fueron sintetizadas mediante una combinación de técnicas de precipitación controlada (para formar NPCs) y de polimerización en microemulsión para formar partículas de poli-EGDMA (polímero entrecruzado) conteniendo NPCs de F8BT. Se utilizó persulfato de potasio como iniciador y dodecilsulfato de sodio como surfactante. Las partículas resultantes fueron purificadas con una combinación de diálisis y centrifugación para eliminar surfactante y restos de monómero sin polimerizar. El rendimiento del proceso fue de ~50% determinado a partir de medidas gravimétricas.

Las propiedades fotofísicas de las partículas preparadas fueron caracterizadas utilizando técnicas espectroscópicas. No se observaron cambios significativos en los espectros de absorción de F8BT antes y después del entrecruzamiento/polimerización de EGDMA lo cual sugiere que tanto la conformación como la composición del polímero conjugado no son afectadas por dicho proceso. Por otro lado las distribuciones de tamaños de las muestras de partículas fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica, microscopía de fluorescencia de partícula individual (determinando movimiento Browniano) y dispersión dinámica de luz. Los resultados obtenidos demuestran que el proceso de entrecruzamiento/polimerización aumenta el valor medio y el ancho de la distribución de tamaño de las partículas sintetizadas.

ABSTRACT

Conjugated polymer nanoparticles (CNPs) are broadly used in applications of fluorescent labeling and sensing due to their unique qualities such as: mean radii of 5-100nm, narrow size distribution, photochemical stability and high brightness allowing the detection at the individual particle level with great spatial and temporal resolution [1-4]. On the other hand the molecular recognition capacity of molecularly imprinted polymers (MIPs) allows the specific interaction with chosen analytes. Thus the combination of CNPs and crosslinked polymers (with potential molecular imprinting capacity) in nanoparticulated form presents the possibility of application in ultrasensitive sensing.

In this work we synthesized and characterized crosslinked NPCs containing poly (9,9-dioctylfluoreno-altbenzotriazol) (F8BT) as conjugated polymer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker. Particles were synthesized by combination of controlled precipitation (to form NPCs) and microemulsion polymerization techniques to form poly-EGDMA particles (crosslinked polymer) containing F8BT CNPs. Potassium persulfate was used as polymerization initiator and sodium dodecyl sulfate as surfactant. The resulting particles were purified with a combination of dialysis and centrifugation to remove surfactant and unpolymerized monomer residues. The yield of the process was ~ 50% as determined from gravimetric measurements.

The photophysical properties of the prepared particles were characterized using spectroscopy techniques. No significant changes were observed in the absorption and fluorescence spectra of F8BT before and after crosslinking/polymerization of EGDMA suggesting that both conformation and composition of the conjugated polymer are not affected by this process. Moreover size distributions of the different particles samples were characterized by atomic force microscopy, single particle fluorescence microscopy (determining Brownian Motion) and dynamic light scattering. The results demonstrate that the polymerization-crosslinking process increases the mean size and the distribution width of the synthesized particles.

REFERENCIAS

1. Palacios R.E., Chang W.S., Grey J.K., Chang Y.L., Miller W.L., Lu C.Y., Henkelman G., Zepeda D., Ferraris J., Barbara P.F., "Detailed Single-Molecule Spectroelectrochemical Studies of the Oxidation of Conjugated Polymers", J Phys Chem B, Vol.113, Ed.44 (2009), p.14619-14628.
2. Palacios R.E., Lee K-J., Rival A., Adachi T., Bolinger J.C., Fradkin L., Barbara P.F. "Single conjugated polymer nanoparticle capacitors", Chem Phys, Vol.357, Ed.1-3 (2009), p.21-27.
3. Chang Y-L., Palacios R.E., Fan F-R.F., Bard A.J., Barbara P.F. J Am Chem Soc, "Electrogenerated Chemiluminescence of Single Conjugated Polymer Nanoparticles", Vol.130, Ed.28 (2008), p.8906-8907.
4. Palacios R.E., Fan F-R.F, Grey J.K., Suk J., Bard A.J., Barbara. P.F., "Charging and Discharging of Single Conjugated-Polymer Nanoparticles", Nature Mater, Vol.6 (2007), p.680-685.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T22

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (poster)