

*Ettore Marzocchi,
Leopoldo della Ciana
Cyanagen Srl
Bologna
Enrico Rampazzo,
Marco Montalti,
Nelsi Zaccheroni,
Luca Prodi
Dipartimento di Chimica
"G. Ciamician"
Università di Bologna
mail@cyanagen.it*

NANOPARTICELLE DI SILICE LUMINESCENTI COME MARCATORI PER APPLICAZIONI BIOANALITICHE

Le tecniche di rilevazione basate sulla fluorescenza garantiscono

un'altissima sensibilità e sono sempre più apprezzate dagli scienziati che operano in campi legati alla biologia e alla medicina.

La disponibilità di sorgenti eccitatrici monocromatiche, potenti e a basso costo, e di rilevatori ad altissima efficienza, sta rendendo tecnologie di frontiera, come la rilevazione della singola molecola, sempre più accessibili ad ambiti di ricerca applicativi sfruttando le potenzialità offerte da tecnologie provenienti dalla microelettronica e dall'optoelettronica di largo consumo. Questo processo da una parte ha esteso la consapevolezza delle potenzialità della fluorescenza all'interno della comunità scientifica ma ha allo stesso tempo originato l'esigenza di un ulteriore continuo aumento di sensibilità che solo lo sviluppo

di nuove molecole fluorescenti (fluorofori) può soddisfare.

La sfida per migliorare l'efficienza di assorbimento ed emissione di luce ed evitare fotodegradazione e fototossicità, garantendo un'adeguata solubilità dei nuovi fluorofori, ha però implicato sforzi sintetici estremi portando spesso a risultati inadeguati. In questo ambito, nanostrutture a base di cristalli semiconduttori, come i *quantum dots* (QD) si sono dimostrate alternative vincenti generando segnali di fluorescenza che, nelle stesse condizioni di eccitazione, sono 10^4 - 10^5 volte più intensi rispetto a quelli di fluorofori convenzionali. Questi materiali tuttavia presentano un'elevata tossicità e la loro sin-

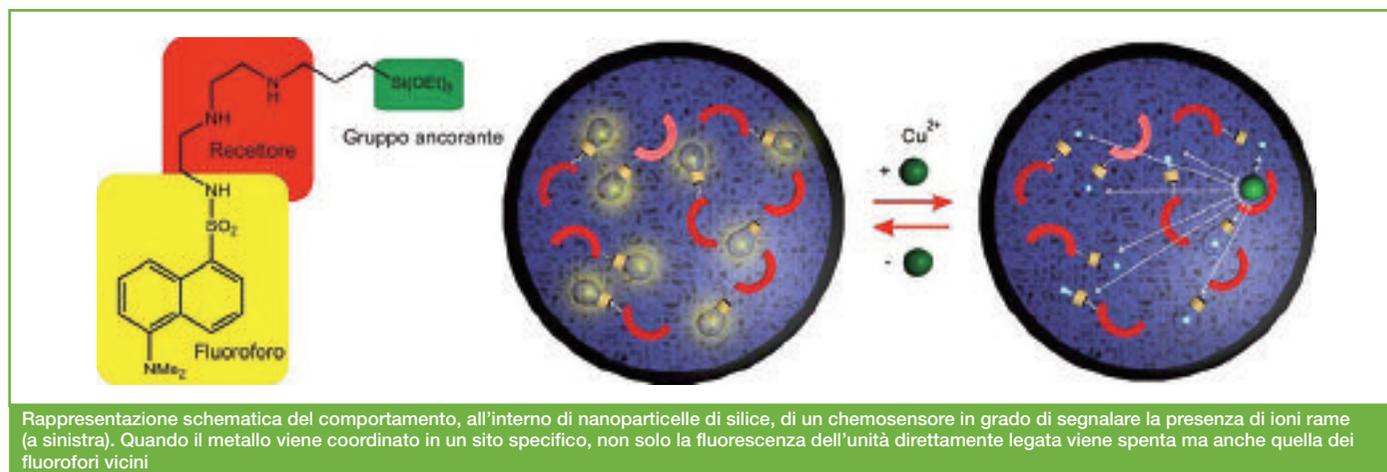
Ettore Marzocchi è stato premiato dal Gruppo Giovani della SCI per avere presentato, nell'ambito del 6° S.A.Y.C.S. - Sigma-Aldrich Young Chemists Symposium (Riccione, 9-11 ottobre 2006), il miglior poster per l'area tematica Materiali e Nanotecnologie.

tesi richiede condizioni drastiche e produce residui altamente inquinanti. L'inclusione di coloranti organici in matrice di silice permette invece la preparazione di nanoparticelle (doped silica nanoparticles, DSNP) che, pur avendo ottime proprietà fotofisiche, presentano una scarsa tossicità e possono essere sintetizzate in condizione blande nel totale rispetto dell'ambiente [1, 2].

La preparazione delle DSNP si basa sull'idrolisi e condensazione di un precursore, il tetraetossisilano (TEOS), che in condizioni basiche per ammoniaca origina una dispersione di silice in forma di nanoparticelle le cui dimensioni possono essere controllate variando le concentrazioni dei reagenti. Per ottenere materiali fluorescenti, i fluorofori, organici od inorganici, devono essere preventivamente modificati in modo da introdurre nella loro struttura un gruppo trietossisilano che ne permette l'ancoraggio alla matrice di silice. A tal punto il fluoroforo viene introdotto, nella percentuale prescelta, durante la crescita delle nanoparticelle, copolimerizzato e quindi incluso. Le nanostrutture risultanti presentano una fluorescenza molto intensa come risultato dell'elevato numero di fluorofori presenti nella singola nanoparticella e della loro inclusione nel microambiente. Il primo fattore influenza la capacità del sistema di assorbire la luce di eccitazione rendendo estremamente alta la probabilità di formare stati eccitati mentre il secondo condiziona le proprietà di emissione di questi ultimi aumentando l'efficienza dell'emissione. La ridotta polarità e mobilità all'interno delle nanoparticelle, infatti, aumentano la probabilità di disattivazione radiativa, quindi con emissione di un fotone, piuttosto che non radiativa, cammino che porterebbe alla dissipazione dell'energia di eccitazione sotto forma di calore. La silice poi svolge un vero e proprio

effetto schermante ed impedisce che specie come l'ossigeno molecolare possano interagire con i fluorofori allo stato eccitato, fenomeno che causerebbe uno 'spegnimento' della fluorescenza. Nei nostri laboratori sono stati preparati un gran numero di fluorofori, organici e inorganici, dotati di una funzione trietossisilanicca; la loro inclusione ha permesso la preparazione di nanoparticelle capaci di emettere nelle diverse zone dello spettro elettromagnetico, a partire dall'ultravioletto fino al vicino infrarosso. Il composto rappresentato in Figura è particolarmente significativo in quanto oltre alla parte fluoroforica vera e propria presenta anche una catena poliamminica in grado di complessare ioni metallici [3]. Le nanoparticelle preparate con questo silano, quindi, si comportano come nanosensori per ioni rame: questi ioni infatti vengono coordinati dalla parte recettoriale e causano lo spegnimento della sua fluorescenza. Confrontando quindi la fluorescenza delle nanoparticelle in assenza ed in presenza del metallo, si può misurare la concentrazione di quest'ultimo. Ciò che rende particolarmente interessante queste nanoparticelle è che non solo l'unità coinvolta nella complessazione viene spenta dalla coordinazione del metallo, ma anche quelle circostanti. Il risultato è che la risposta del nanosensore viene 'amplificata' dall'interazione concertata fra le varie unità attive (effetto cooperativo) e la sua sensibilità aumenta notevolmente (vedi figura).

Lo sfruttamento dei processi cooperativi all'interno delle nanoparticelle offre, a nostro avviso, potenzialità uniche nell'ambito della rilevazione di molecole target sia *in vitro* che *in vivo*; grossi sforzi sono pertanto attualmente diretti in questa direzione nei nostri laboratori.



Bibliografia

[1] J.E. Smith, L. Wang, W.T. Tan, *Trends Anal. Chem.*, 2006, **25**, 848.

[2] A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 1028.

[3] M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Mat. Chem.*, 2005, **15**, 2810.