

Autoensamblaje de complejos de paladio en DNA monocatenario anclado a superficies de nanotubos de carbono

V. K. Abdelkader-Fernández*, A. Pérez-Romero, C. López-Chamorro, M. A. Galindo, y M. J. Pérez-Mendoza

Dpt. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (UGR), Avenida de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada, España

victorkarim@ugr.es

Palabras clave: nanotubos de carbono, funcionalización, DNA, metales.

Introducción

La posibilidad de programar secuencias de bases de DNA para generar geometrías precisas, con tamaños que van desde la escala micrométrica a la nanométrica, junto con su alta solubilidad en agua y procesabilidad bien establecida, hacen del DNA una molécula única para desarrollar estructuras nanométricas a medida. Sin embargo, el DNA carece de propiedades como la fotoluminiscencia o la conductividad, lo que limita su aplicación como material nanotecnológico. En consecuencia, durante los últimos años se ha investigado la alteración de la estructura del DNA para mejorar estas características, objetivo que se logra fundamentalmente mediante la modificación química y/o la incorporación de entidades metálicas específicas. En este contexto, nuestro grupo de investigación se ha especializado en la última estrategia, desarrollando híbridos metal-DNA con propiedades adaptadas.[1]

El siguiente reto científico-tecnológico consiste en ensamblar los sistemas metal-DNA a plataformas de interés tecnológico. En este sentido nuestro grupo de investigación se ha centrado en soportar los sistemas metal-DNA a nanomateriales de carbono, con objeto de desarrollar aplicaciones en fotoelectroquímica, fotovoltaica, electrónica, etc. Así, una primera etapa crucial para el desarrollo de este tipo de nanomateriales avanzados es el anclaje de secuencias de DNA a la superficie de materiales de carbono, y su posterior funcionalización con iones metálicos. Por tanto, en el presente estudio se explora la funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con un oligonucleótido terminado en grupo amino primario, $-NH_2$, así como la posterior reacción de autoensamblaje con el complejo $[Pd(Cheld)(CH_3CN)]$ (Cheld = ácido quelidámico).

Experimental

Los MWCNTs de partida (Nanocyl-3100) se han sometido a un tratamiento de oxidación con $KMnO_4$ para generar grupos carboxilo, $-COOH$, sobre su superficie. Después, dichos grupos carboxilo se han activado mediante su derivatización con 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS). El DNA empleado (oligo- NH_2) consiste en un oligonucleótido de 15 bases de adenina y grupo amino-C3 en posición 3', el cual participará en las reacciones de anclaje con los grupos carboxilo activados presentes en los MWCNT. Finalmente, se ha procedido al autoensamblaje de los complejos $[Pd(Cheld)(CH_3CN)]$ con los híbridos nanotubo-DNA previamente solubilizados. Para la caracterización de los materiales obtenidos se han usado diferentes técnicas de análisis, principalmente FTIR, XPS, espectroscopía UV-vis, dicroísmo circular (CD) y HRTEM/EDS.

Resultados y discusión

La estrategia que ha generado resultados positivos, esto es, el anclaje covalente del oligo- NH_2 sobre los MWCNTs, ha consistido en la activación in situ de los grupos carboxilo con EDC/NHS (conocidos como grupos éster de succinimida) para seguidamente reaccionar con las hebras simples del oligo- NH_2 , adicionadas al medio de reacción inmediatamente después de la activación de los grupos carboxilo. [2,3] Esta estrategia ha conducido a la fijación covalente del DNA a los nanotubos (en una proporción de aprox. un 15 wt.%) mediante formación de grupo amido, $-CONH-$. Seguidamente, se ha separado mediante centrifugación la fracción de MWCNT-CONH-oligo soluble en disolución acuosa y se ha seguido la reacción de autoensamblaje con los complejos $[Pd(Cheld)(CH_3CN)]$ a través de la modificación del espectro de CD. De este modo, se ha obtenido un híbrido multicomponente de tipo MWCNT-CONH-oligo- $[Pd(Cheld)]$. Los siguientes mapas de distribución de elementos (Figura 1), obtenidos mediante HRTEM/EDS, muestran la acumulación de átomos de P (perteneciente a los grupos fosfato del DNA) y de Pd (perteneciente al complejo $[Pd(Cheld)(CH_3CN)]$) sobre la superficie del nanotubo de carbono.

Conclusiones

Los resultados expuestos en este estudio muestran la importancia de la activación in situ de los grupos carboxilo para una fijación efectiva del oligo- NH_2 mediante formación de enlace amido. Además, en la segunda etapa de dicho estudio se ha obtenido un nanomaterial híbrido multicomponente de tipo nanotubo-DNA-Pd(II), demostrándose unívocamente mediante dicroísmo circular la coordinación de los complejos de Pd(II) con las bases de adenina del oligo- NH_2 .

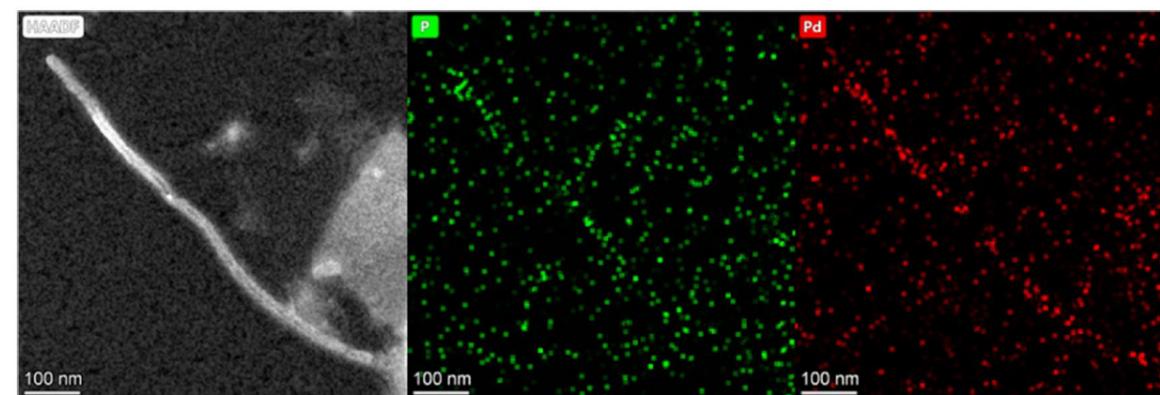


Figura 1. Imagen HAADF junto con los correspondientes mapas de P (verde) y Pd (rojo) de un nanotubo funcionalizado con oligo- NH_2 y complejo $[Pd(Cheld)(CH_3CN)]$.

Agradecimientos

VKAF agradece a la Junta de Andalucía la financiación de su actividad investigadora en el marco del Programa de contratación de Jóvenes Doctores (PAIDI 2020). Estudio financiado por el proyecto "Supramolecular DNA-hybrid materials for nanotechnology applications" (ref.: PID2020-120186RB-I00) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Referencias

- [1] Pérez-Romero et al, Single-Stranded DNA as Supramolecular Template for One-Dimensional Palladium(II) Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021; 60:10089-10094.
- [2] C. Geyik et al, The Covalent Bioconjugate of Multiwalled Carbon Nanotube and Amino-Modified Linearized Plasmid DNA for Gene Delivery, *Biotechnol. Prog.*, 2014; 30:224-232.
- [3] D. H. Jung, B. H. Kim et al, Covalent Attachment and Hybridization of DNA Oligonucleotides on Patterned Single-Walled Carbon Nanotube Films, *Langmuir*, 2004; 20:8886-8891.