

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АМФИФИЛЬНОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНКАПСУЛЯЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

Д. А. Буйневич

*Белорусский государственный университет, Минск;*

*Buinevich.darya@gmail.com;*

*науч. рук. – М. В. Артемьев, д-р хим. наук*

Использование амфифильных полимеров на основе поли(малеинового ангидрида) для инкапсуляции квантовых точек, в частности CdSe/ZnS типа «ядро-оболочка», является перспективным методом солюбилизации, который широко используется в биомаркировании. Полимеры позволяют варьировать гидродинамический размер и поверхностные функциональные группы частиц, чтобы регулировать процессы проникновения частиц в клетки. Получены и исследованы полимеры, различающиеся механизмом полимеризации, конечной молекулярной массой и составом мономеров, используемых в реакции полимеризации. Исследовано влияние молекулярной массы, концевых групп, а также длины боковой цепи амфифильного полимера на эффективность инкапсуляции квантовых точек, их последующей солюбилизации и гидродинамический размер конечных инкапсулированных наночастиц.

**Ключевые слова:** квантовые точки; амфифильный полимер; инкапсуляция; солюбилизация; гидродинамический диаметр.

### ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства квантовых точек (КТ) позволяют использовать их в разнообразных *in vitro* и *in vivo* биологических и медицинских исследованиях, в которых использование традиционных органических флуорофоров ограничено их недостаточной фотостабильностью и невозможностью использования в многоцветных системах. КТ могут найти широкое применение в качестве флуоресцентных маркеров в биомедицинских исследованиях за счет высокого квантового выхода люминесценции, фотостабильности и возможности прецизионного контроля спектрального диапазона люминесценции.

Монодисперсные наночастицы получают методом высокотемпературной реакции между металлоорганическими прекурсорами, поэтому поверхность таких частиц стабилизирована гидрофобными лигандами. Для использования в биологических системах квантовые точки необходимо перевести в водный коллоидный раствор (солюбилизировать). Су-

ществует два основных метода солюбилизации: инкапсуляция амфифильным полимером и замена гидрофобных поверхностных лигандов на гидрофильные. Инкапсуляция амфифильным полимером позволяет контролировать гидродинамический размер и поверхностный заряд нанокристаллов, а также дает возможность введения дополнительных функциональных групп на поверхность [1]. Использование амфифильных полимеров на основе поли(малеинового ангидрида) для инкапсуляции нанокристаллов является удобным методом модификации поверхности, который может быть использован в биомаркировании.

Целью данной работы являлось определение влияния молекулярной массы и концевых групп амфифильного полимера на основе полималеинового ангидрида на эффективность инкапсуляции квантовых точек CdSe/ZnS и их последующей солюбилизации.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были использованы полимеры, полученные сополимеризацией малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами (деценем-1 и тетрадеценем-1) в лаборатории катализа полимеризационных процессов под руководством Д. И. Шимана. Образцы полимеров различной молекулярной массы получали с помощью радикальной полимеризации и контролируемой полимеризации в присутствии йода.

В качестве модельной системы для инкапсуляции использовались квантовые точки CdSe/ZnS типа «ядро-оболочка» [2].

Методика инкапсуляции квантовых точек состояла в следующем:

К 20 мкл коллоидного раствора КТ в хлороформе прибавлялось 2 мл метанола. Смесь центрифугировалась в течение 5 мин при 4000 об/мин, надосадочный раствор сливался, а осадок растворялся в 1 мл хлороформа. К полученному раствору добавлялось по 10 мкл октантиола и триэтиламина, после чего он перемешивался при 400–700 об/мин в течение 2 часов. Далее прибавлялось 2 мл метанола, смесь перемешивалась и центрифугировалась 5 минут при 4000 об/мин. Затем раствор сливался, а к осадку, содержащему КТ, снова прибавлялся метанол, после чего раствор перемешивался шпателем в течение 5–10 минут. Далее коллоидный раствор центрифугировался, раствор над осадком сливался, а осадок растворялся в 1 мл хлороформа. После этого 20 мг образца полимера вводилось в полученный раствор, после чего он перемешивался до полного растворения полимера. Затем смесь оставлялась до полного высыхания хлороформа. Твердая фаза растворялась в водном растворе карбоната натрия (рН=10), и смесь перемешивалась при 700 об/мин до полного растворения твердой фазы и образования коллоидного раствора кван-

товых точек, инкапсулированных полимером. Гидродинамический размер инкапсулированных КТ в водных коллоидных растворах определялся методом динамического рассеяния света с помощью прибора Malvern ZS-90.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В Таблице 1 представлены результаты солубилизации методом инкапсулирования КТ различными образцами амфифильных сополимеров на основе поли(малеинового ангидрида), в частности, гидродинамический диаметр квантовых точек, вид твёрдой фазы после высыхания, а также наблюдаемую скорость и эффективность её растворения.

Таблица 1

**Результаты проведения инкапсуляции квантовых точек различными образцами амфифильного полимера**

№	Мономер	$M_n$	Концевая группа	Диаметр, нм	Вид после высыхания	Растворение твердой фазы
138	Децен-1	4000	I	10	Стекло	Менее суток, нацело
142		6000	I	17	Стекло	
137		3440	-	10	Стекло	
132		1290	-	11	Стекло	Менее суток, нацело
139		1900	-	10	Аморфная непрозрачная масса	Менее суток, нацело
140		1900	I	11	Аморфная непрозрачная масса	Менее суток, нацело
133		1320	-	10	Стекло, растрескавшееся	Более суток, нацело
135		2000	-	12	Стекло, растрескавшееся	
136		2000	-	11	Стекло, растрескавшееся	
64 М А		Тетрадецен-1	2200	-	-	Прозрачная масса
53	2200		-	29	Стекло	Нацело, мутный раствор

Опираясь на данные таблицы, можно сделать следующие выводы:

Использование полимеров, полученных по схеме контролируемой радикальной полимеризации с добавлением йода, привело к формированию коллоидных растворов квантовых точек, характеризующихся гидродинамическим размером 10–20 нм, что указывает на отсутствие агрегатов наночастиц, а также высокой скоростью и полнотой сольюбилизации. Сополимеры децена-1 и малеинового ангидрида, полученные по схеме радикальной полимеризации, дали схожие результаты. Образцы коллоидных растворов квантовых точек, инкапсулированных полимерами с одинаковыми молекулярными массами, но разной концевой группой, после высыхания и последующей сольюбилизации содержали коллоидные наночастицы близкого гидродинамического размера. Следовательно, концевая группа не влияет на структуру полимерной оболочки и гидродинамические характеристики коллоидных наночастиц.

Молекулярная масса исходного полимера влияла на сольюбилизацию полученных наночастиц: для КТ, инкапсулированных сополимерами малеинового ангидрида и децена, полученными по методу классической радикальной полимеризации, скорость сольюбилизации уменьшалась с увеличением молекулярной массы (от 1290 до 3440). Для полимеров, содержащих йод в качестве концевой группы, скорость сольюбилизации не зависела от молекулярной массы. Существенное влияние молекулярной массы на гидродинамический размер не прослеживается.

Результаты работы показали, что выбор мономера между тетрадецеом-1 и децеом-1 влиял на скорость и полноту сольюбилизации, а также гидродинамический размер инкапсулированных КТ в конечном водном коллоидном растворе.

Таким образом, в данной работе было изучено влияние молекулярных параметров сополимеров на основе малеинового ангидрида на скорость и полноту сольюбилизации и гидродинамический размер квантовых точек, инкапсулированных этими сополимерами, что позволило определить характеристики исследованных полимеров для инкапсуляции квантовых точек и последующего использования в качестве биомаркеров.

#### **Библиографические ссылки**

1. *Sperling R. A., Parak W. J.* Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 2010. Vol. 368. P. 1333–1383.
2. *Engineering of ultra-small diagnostic nanoprobe through oriented conjugation of single-domain antibodies and quantum dots / A. Sukhanova [et al.] // Nanomedicine.* 2012. Vol. 8 (4). P. 516–25.