

Estudio de la estabilidad del clúster de Ag_4^{2+} y el rol protector del ADN frente al O_2 : un análisis espectroscópico

Mildred Rodríguez Cordero^{1,2,3}; Juan P. Aranguren^{1,2,3}; Ricardo A. Fernandez^{2,3}; Sergio A. Dassie^{2,3}; Gustavo A. Pino^{1,2,3}

¹ Centro Láser de Ciencias Moleculares, FCQ-UNC, Córdoba, Argentina.

² Departamento de Físicoquímica, FCQ-UNC, Córdoba, Argentina.

³ INFIQC: Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (CONICET-UNC), Córdoba, Argentina.

vpiscitelli@unc.edu.ar

Área temática: C. Propiedades de nanomateriales

Este estudio investiga las interacciones y propiedades ópticas de nanoclústeres de plata (AgNCs), específicamente el clúster Ag_4^{2+} sintetizado electroquímicamente [1], al interactuar con una matriz de oligonucleótido (Og) de secuencia 5'-CCTCCTTCCTCC-3' [2]. El clúster obtenido presenta una geometría tetraédrica ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 280/340 \text{ nm}$), [1] lo que contrasta con las estructuras tipo "zig-zag" de emisión roja reportadas en síntesis químicas previas para la misma secuencia de ADN [3].

Mediante técnicas de absorción UV-Vis y fluorescencia de estado estacionario, se determinó que la interacción entre el clúster Ag_4^{2+} y el Og es altamente específica y fuerte. La constante de unión aparente (K_b) se calculó en aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$, mostrando una excelente concordancia entre ambos métodos experimentales. Un hallazgo fundamental es que la formación del complejo AgNCs-ADN no altera la geometría tetraédrica original del clúster; es decir, no se produce un remodelado estructural hacia la configuración "zig-zag", resaltando la importancia del método de síntesis inicial en las propiedades finales del sistema [2].

El trabajo revela un comportamiento fotofísico crítico: el oxígeno disuelto (O_2) actúa como un eficiente quencher selectivo de la fluorescencia del clúster cuando este se encuentra "desnudo". Mediante espectroscopía de emisión resuelta en el tiempo (TRES) se demostró que este fenómeno es un quenching estático, originado por la formación reversible de un complejo no emisivo en el estado fundamental ($\text{Ag}_4^{2+} + \text{O}_2$) [2].

Sin embargo, al unirse al oligonucleótido, este efecto de disminución de la fluorescencia por oxígeno desaparece por completo. Se concluye que la matriz orgánica actúa como un escudo protector efectivo que envuelve al clúster Ag_4^{2+} , protegiéndolo del contacto con el oxígeno y preservando así sus propiedades ópticas y fotoestabilidad en ambientes oxigenados. Estos resultados son fundamentales para el diseño de biosensores y marcadores biológicos basados en nanoclústeres de plata [2].

REFERENCIAS

1. M.I. Taccone, R.A. Fernández, F.L. Molina, I. Gustín, C.G. Sánchez, S.A. Dassie, G. A. Pino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 16813–16821.
2. Rodríguez-Cordero M, Aranguren Abrate JP, Fernández RA, Dassie SA, Pino GA. *J Mol Liq* 454 (2026) 129533.
3. R.R. Ramazanov, T.S. Sych, Z.V. Reveguk, D.A. Maksimov, A.A. Vdovichev, A. I. Kononov, J. *Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 3560–3566.