



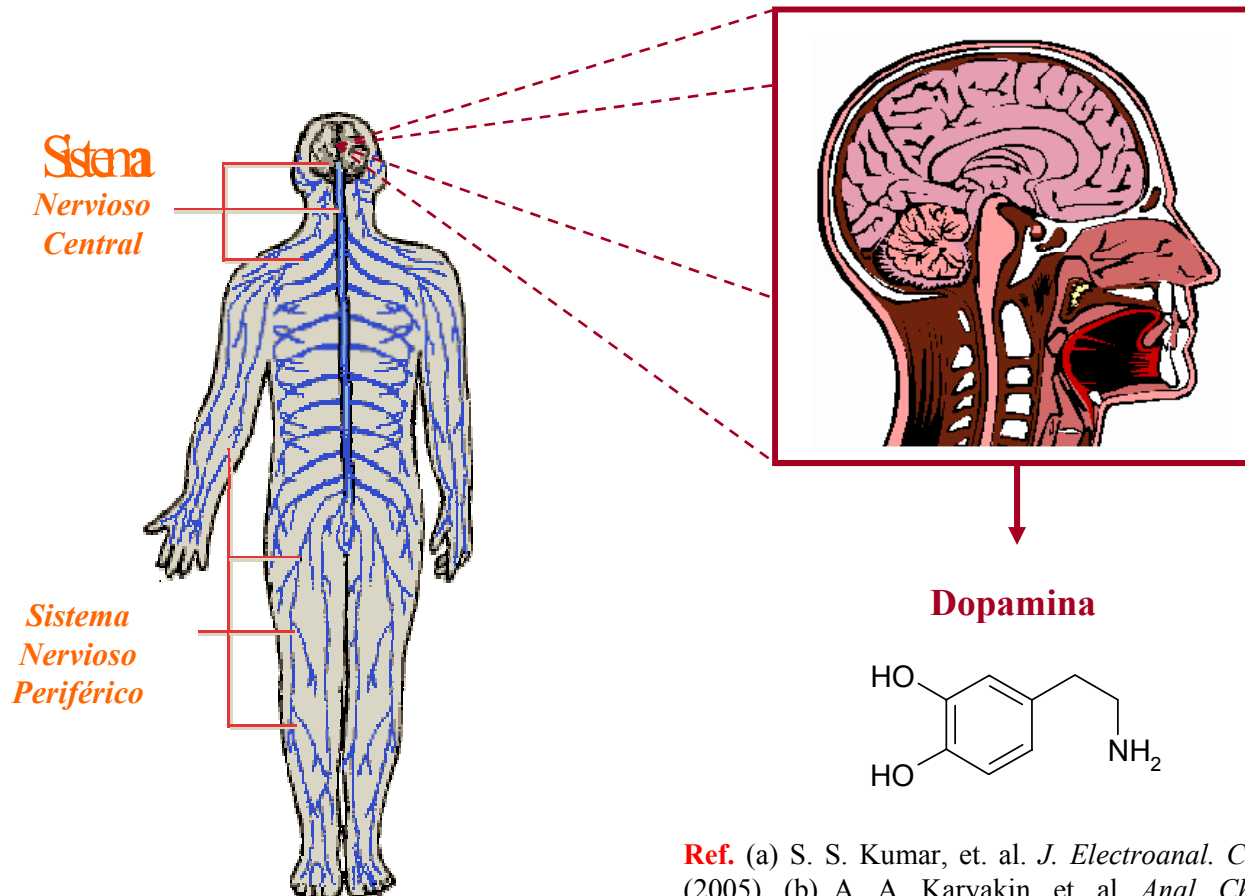
***DETERMINACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE
ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA
DE DOPAMINA, EMPLEANDO ELECTRODOS DE CARBÓN
VÍTREO MODIFICADOS CON COMPÓSITOS A BASE DE
DENDRÍMEROS PAMAM G4.0 – OH Y MATERIALES
NANOPARTICULADOS***

Erika Bustos Bustos, Ma. Guadalupe García Jiménez y Luis A. Godínez Mora-Tovar



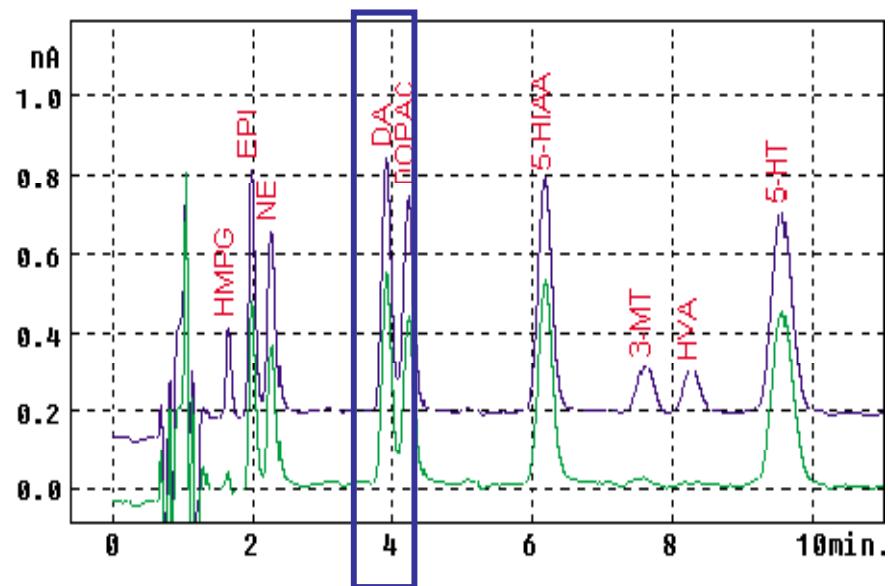
ANTECEDENTES

Moléculas con Importancia Biológica

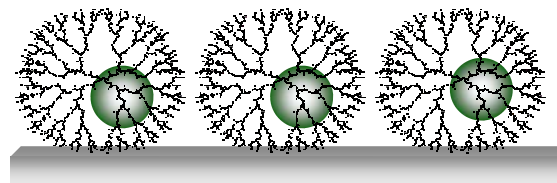


Ref. (a) S. S. Kumar, et. al. *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 95 (2005). (b) A. A. Karyakin, et. al. *Anal. Chem.*, **76**, 474 (2004).

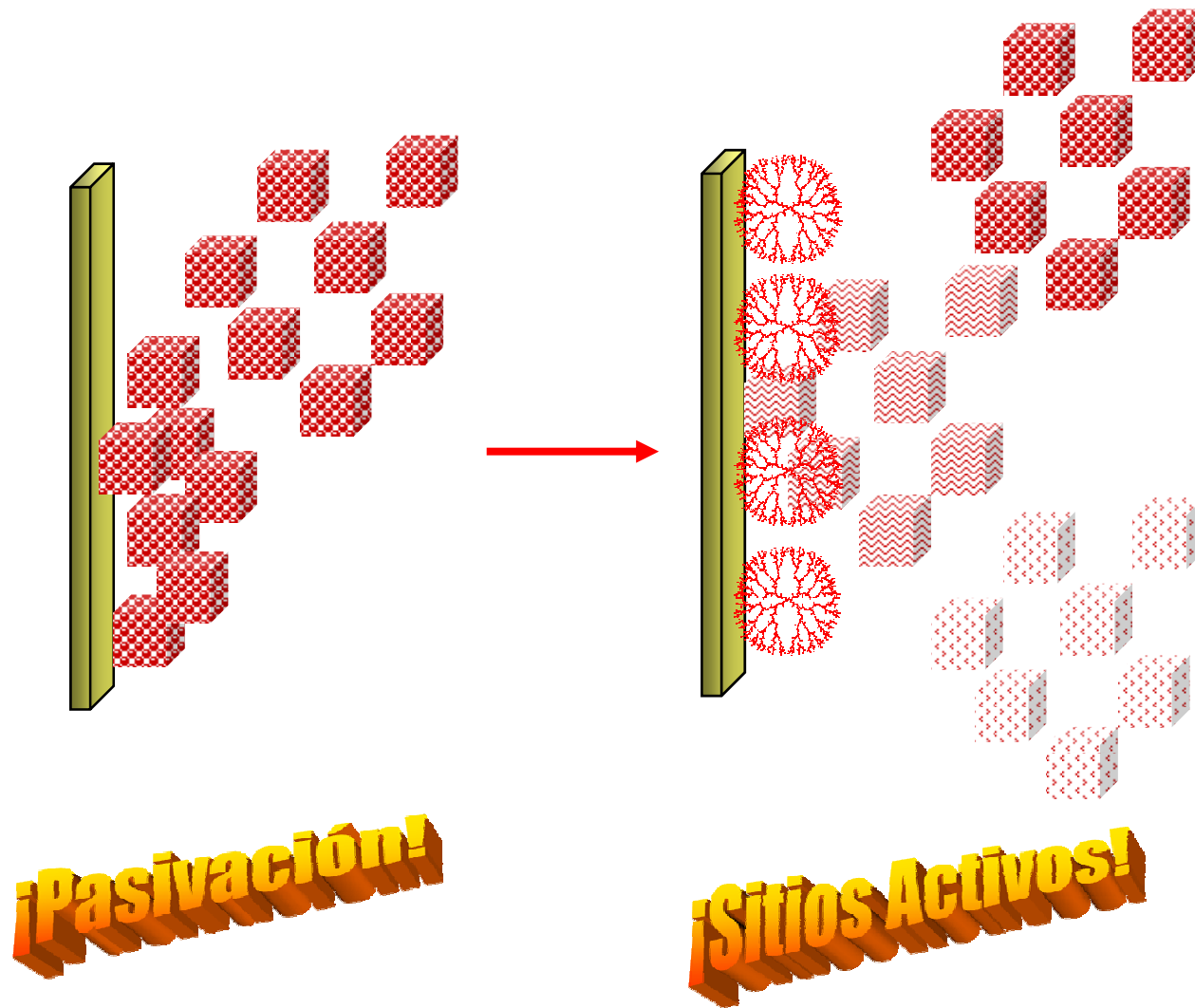
Detección Electroquímica de Dopamina



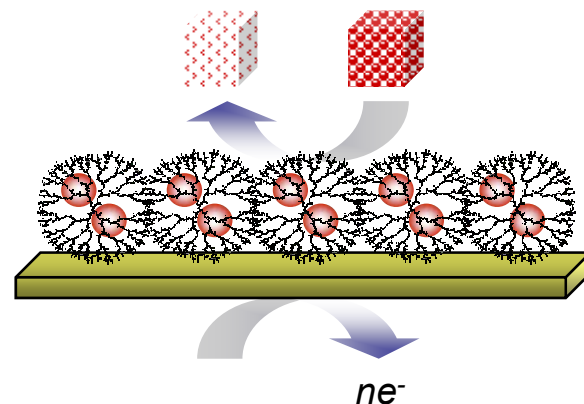
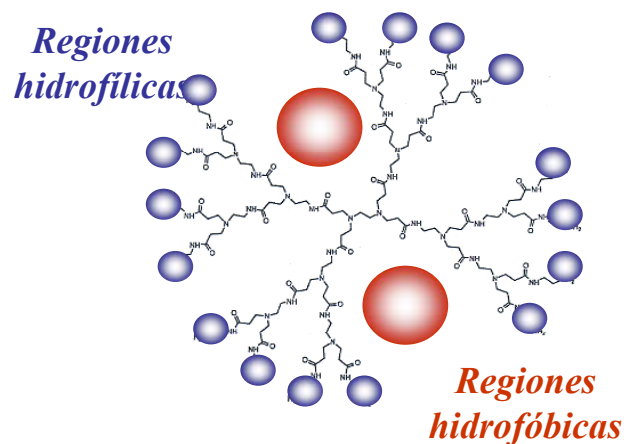
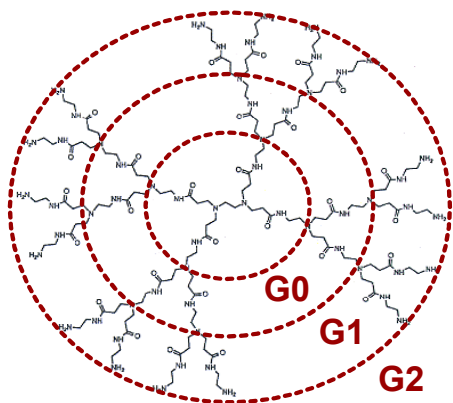
¡Eliminar el pre-tratamiento de muestra!



Electrodos Modificados



Dendrimeros PAMAM

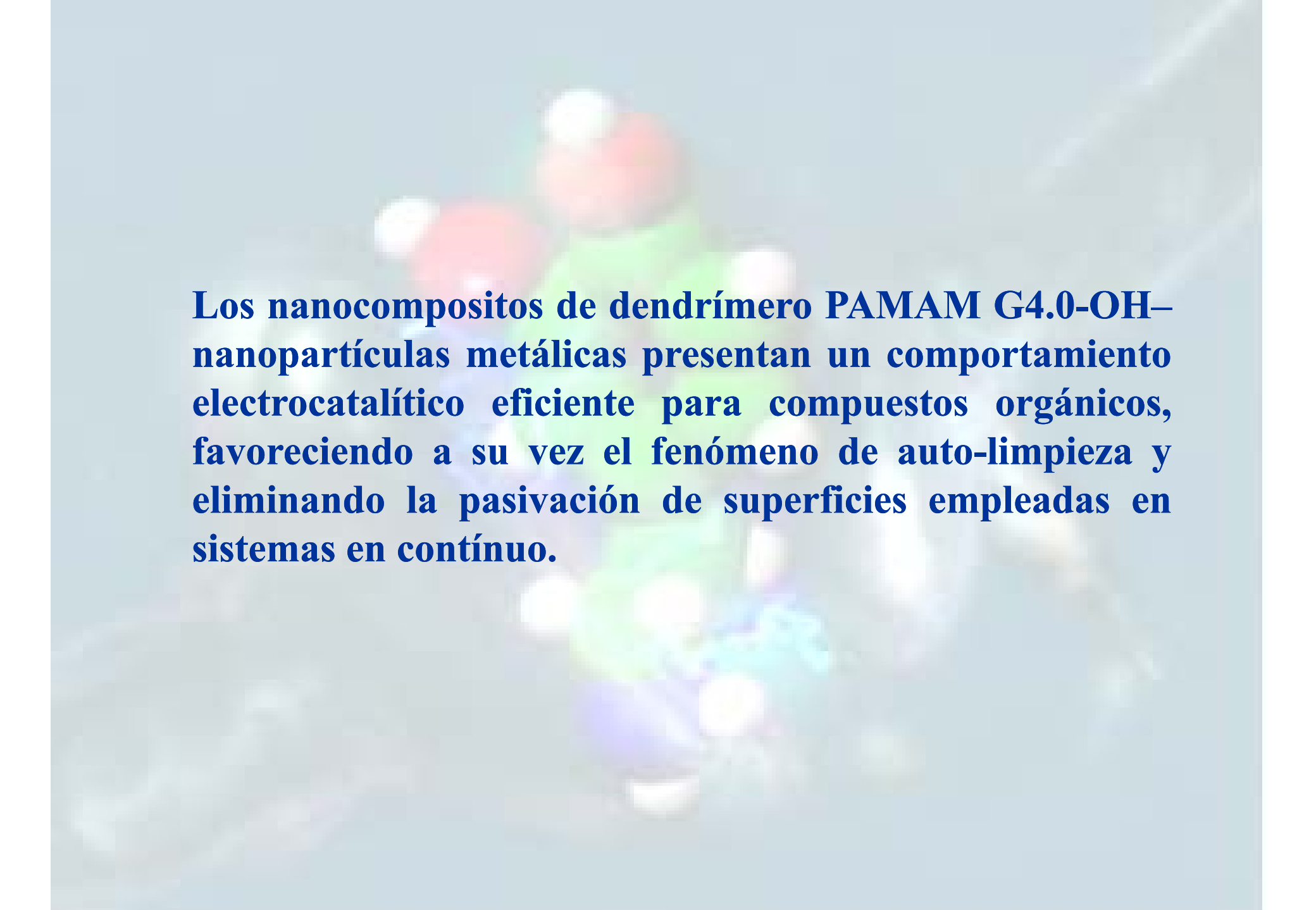


- ✓ *Organiza los compuestos activos.*
- ✓ *Pre-concentra los compuestos activos.*
- ✓ *Protege al compuesto activo.*
- ✓ *Favorece la estabilidad mecánica.*
- ✓ *Evita al pasivación de la superficie.*

Ref. (a) G. R. Newkome, et. al. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim (1996). (b) R. M. Crooks, et. al. *Dendrimers: Design, Dimension, Function*. Ed. Springer, New York (2001).



HIPÓTESIS



Los nanocompositos de dendrímero PAMAM G4.0-OH–nanopartículas metálicas presentan un comportamiento electrocatalítico eficiente para compuestos orgánicos, favoreciendo a su vez el fenómeno de auto-limpieza y eliminando la pasivación de superficies empleadas en sistemas en continuo.



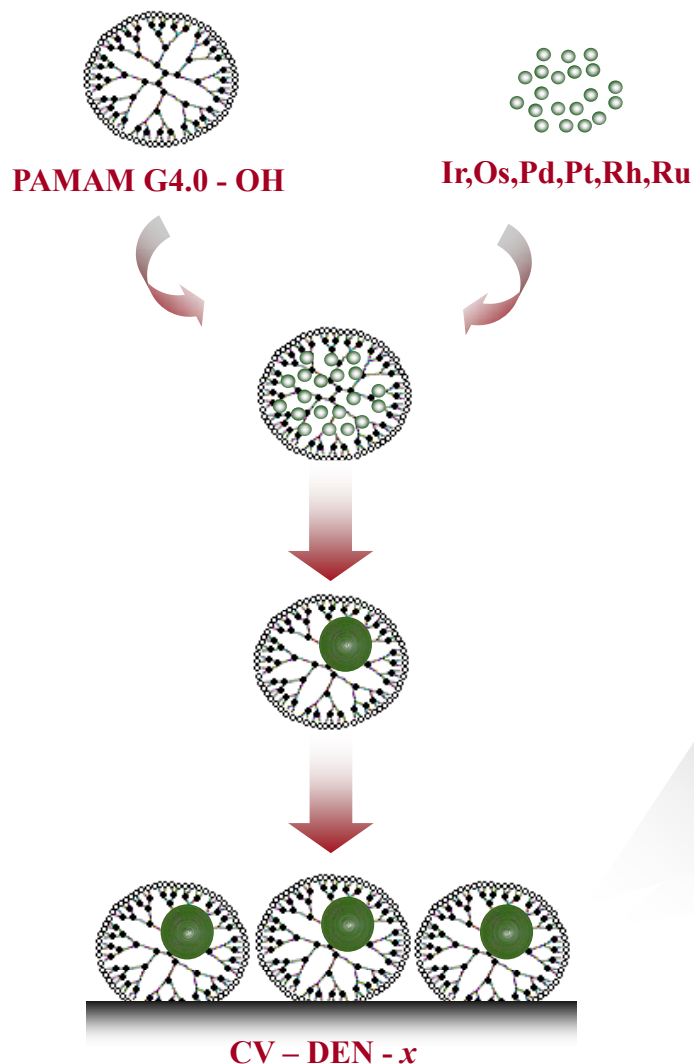
OBJETIVOS

Diseñar, construir y caracterizar electrodos de carbón vítreo modificados con nanocompósitos de dendrímero PAMAM G4.0-OH y nanopartículas metálicas del grupo del platino, para la detección electroquímica de dopamina acoplada a la detección espectrofotométrica en determinaciones cromatográficas de HPLC.

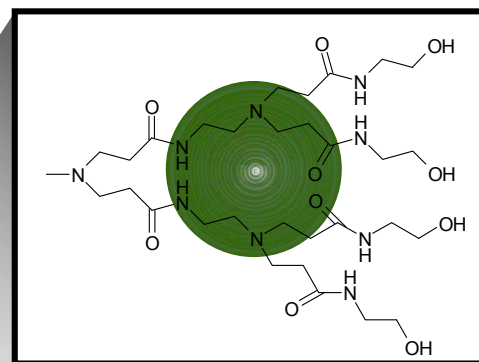


METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Modificación de Carbón Vítreo con Dendrímeros y Nanopartículas



Ref. (a) H. Ye and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 4930. (b) R. M. Crooks, *J. Phy. Chem. B.* **109** (2005) 692. (c) M. Zhao, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4877. (d) R. M. Crooks, et. al. *Dendrimers III: Design, 4878. Dimension, Function.* Fritz Vögtle, USA, Springer 4879. (2001) 105.



Dendrímeros Encapsulando Nanopartículas (DEN)



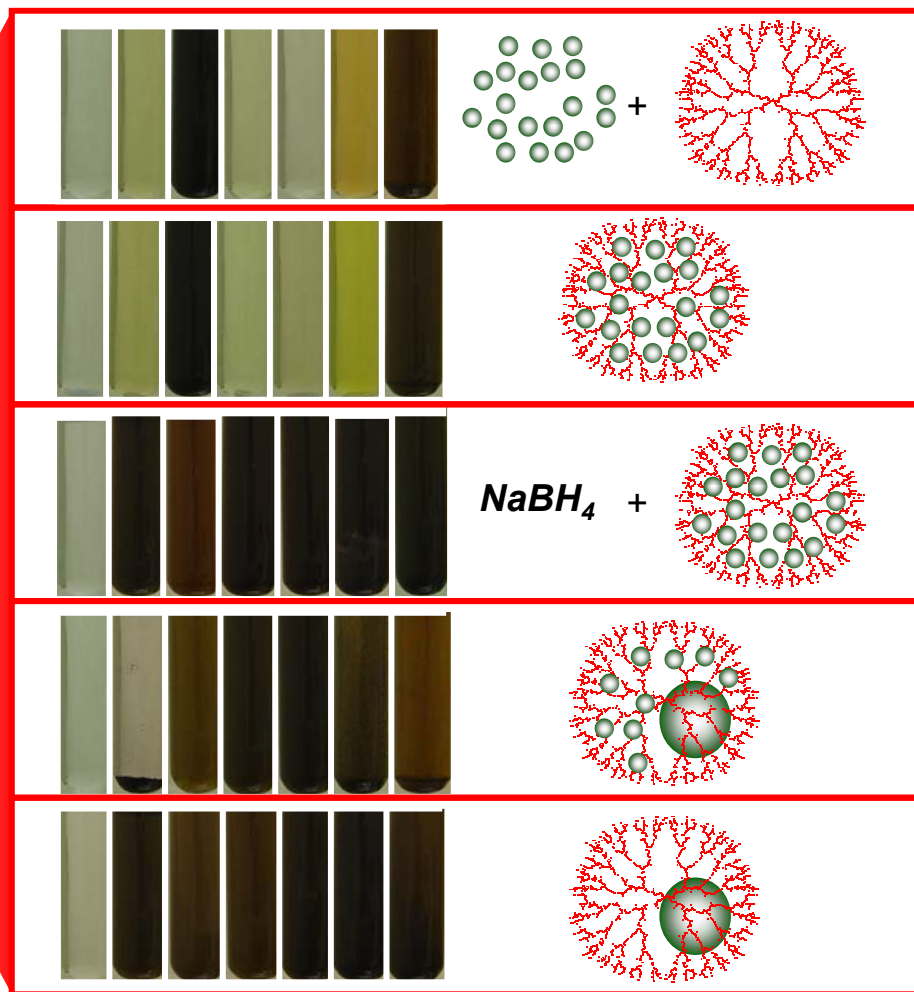
RESULTADOS

Síntesis de Dendrímeros Encapsulando Nanopartículas

Sales metálicas del grupo del platino

- $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{OsCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$
- K_2PtCl_4
- $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

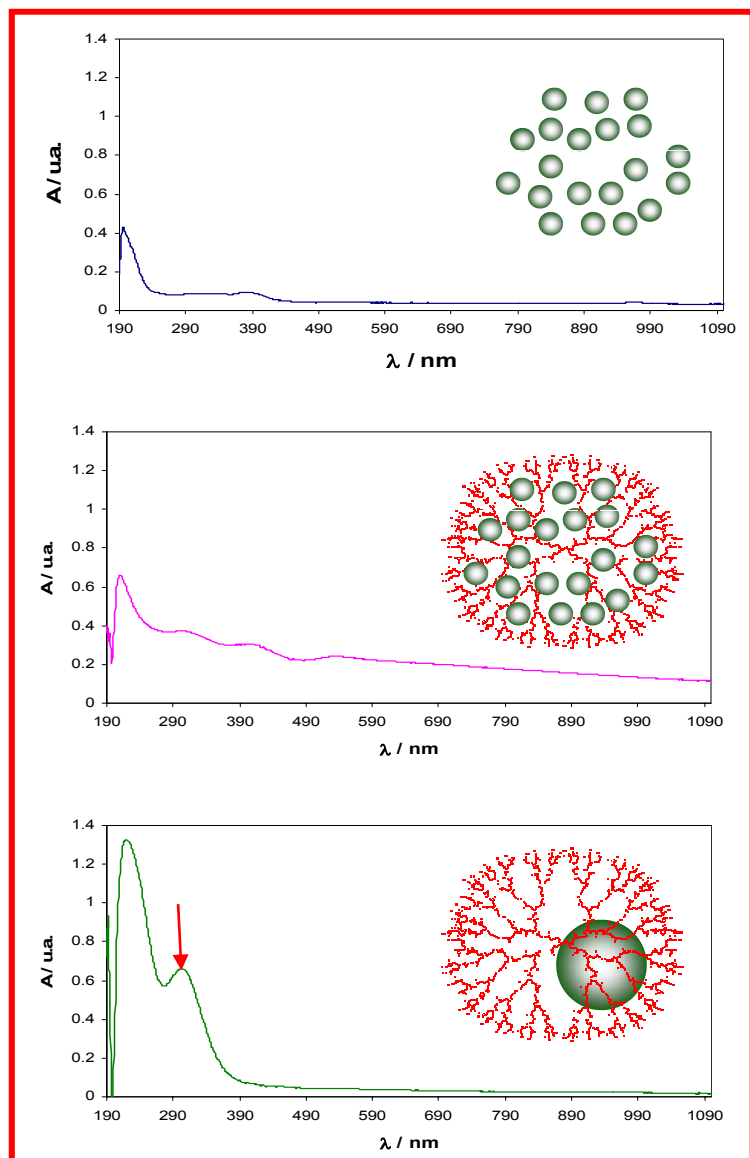
PG4-OH Ir Os Pd Pt Rh Ru



Ref. (a) Ye, H.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4930.
 (b) Scott, R. W. J.; Datye, A. K.; Crooks, R. M.. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3709.

Caracterización de Dendrimeros Encapsulando Nanopartículas

**¡Mayor coeficiente
de extinción molar
con DENs Rh!**

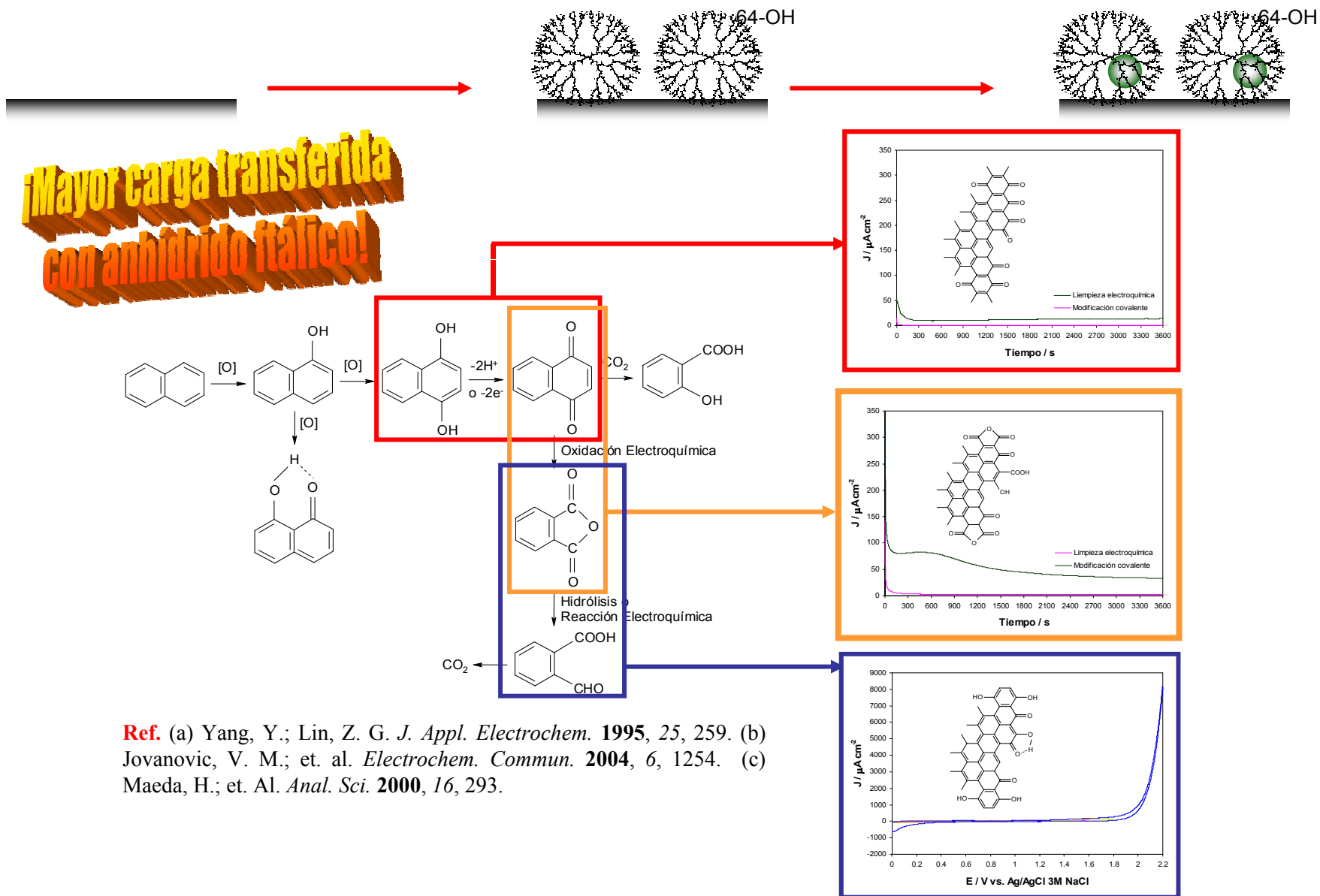


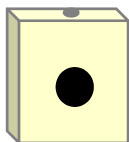
DEN	λ / nm	ϵ / M ⁻¹ cm ⁻¹
Ir	303	5863
Os	304	6793
Pd	303	2211
Pt	304	7868
Rh	303	10446
Ru	302	4797



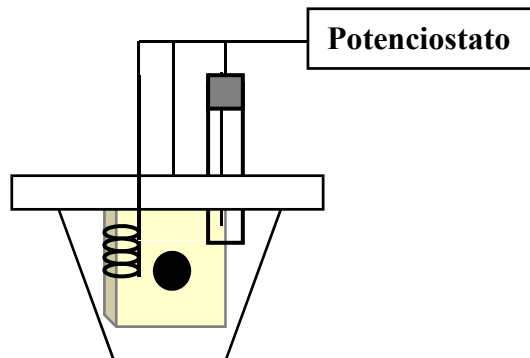
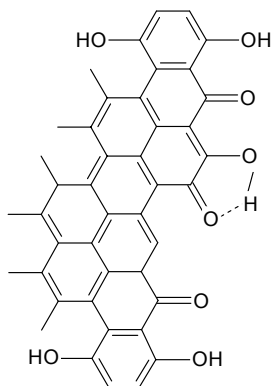
Ref. (a) Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877. (b) IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2a. Ed. **1997**. (c) Crooks, R. M.; Lemon III, B. I.; Sun, L.; Yeung, L. K.; Zhao, M. *Dendrimers III: Design, Dimension, Function*. Fritz Vögtle, USA, Springer, **2001**, 105.

Funcionalización del Carbón Vítreo

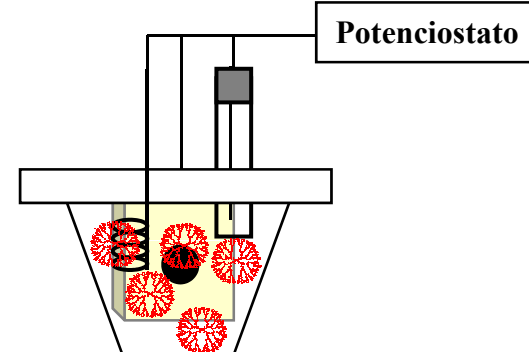
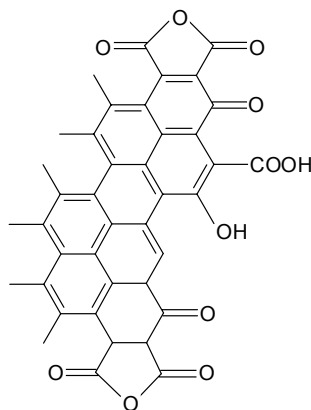




Pulido sobre paño Buhler con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm . Posterior sonicación durante 10min en H_2O desionizada.

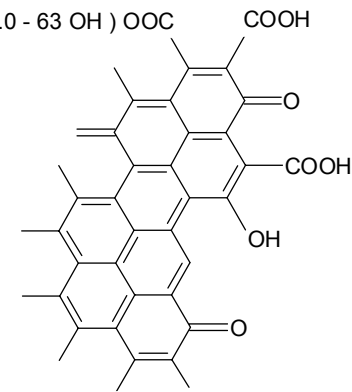


Amperometría de 3600s a 1600mV vs. Ag/AgCl en H_2SO_4 0.5M.



Amperometría de 3600s a 1600mV vs. Ag/AgCl en 21.07 μM PAMAM G4.0-OH y 0.84mM de cada nanopartícula en NaF 0.1M.

(PAMAM G4.0 - 63 OH) OOC



(PAMAM G4.0 - 63 OH) OOC

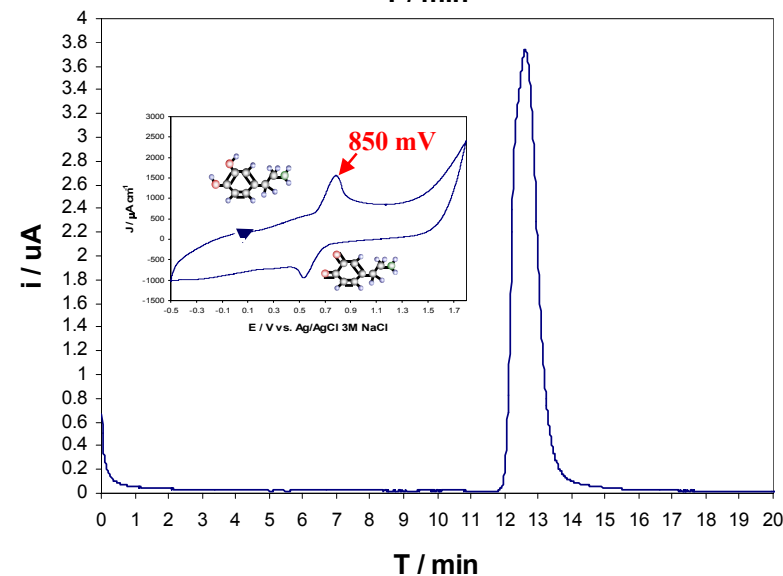
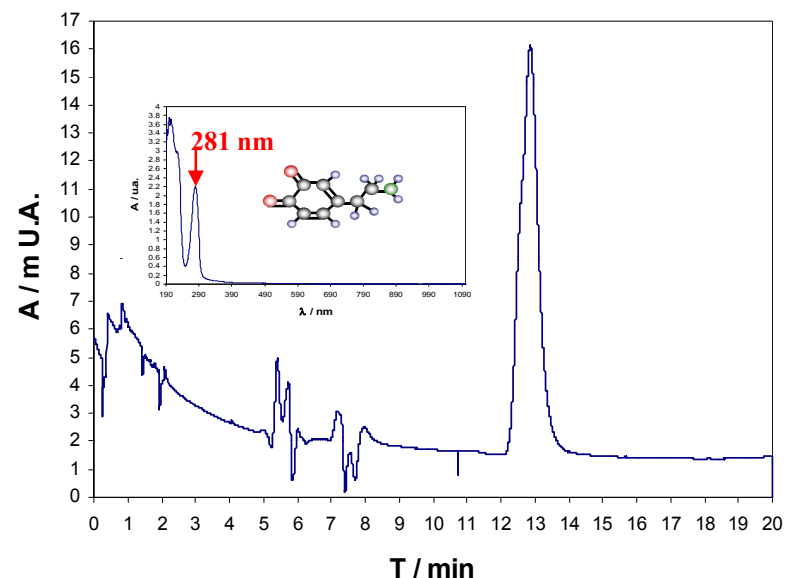
**Sustitución nucleofílica del acilo
catalizada por ácidos:**

Ref. Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Química Orgánica*. 2a. ed. Adison-Wesley Iberoamericana. 1987, E. U. A. 811-823.

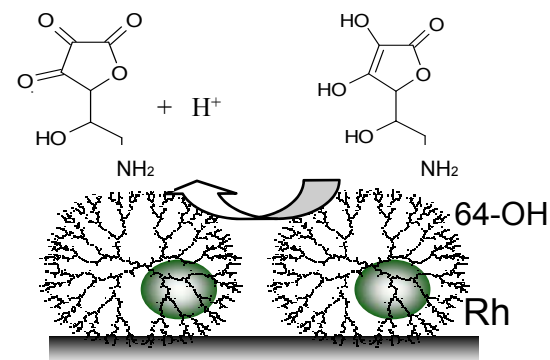
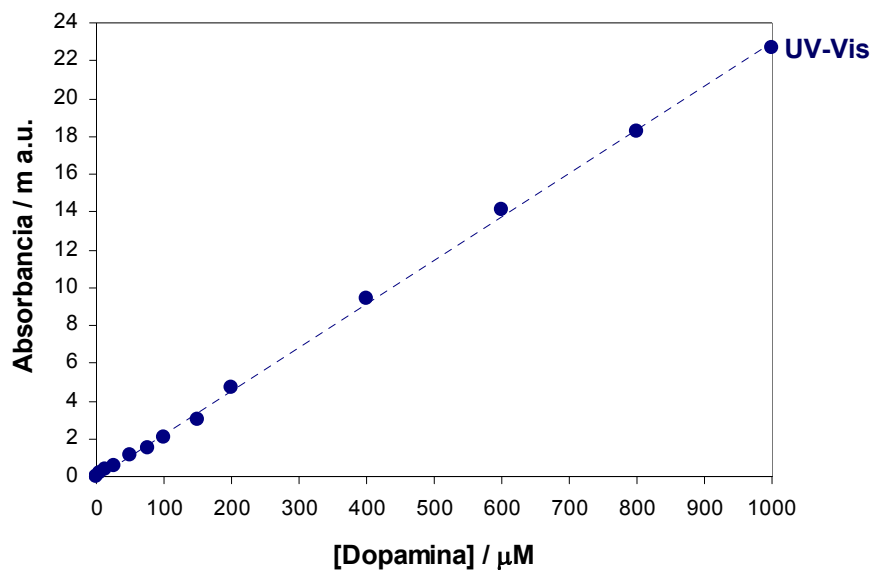
Determinación Cromatográfica de la Dopamina

- Cromatografía de HPLC con Detección Espectrofotométrica y Amperométrico -

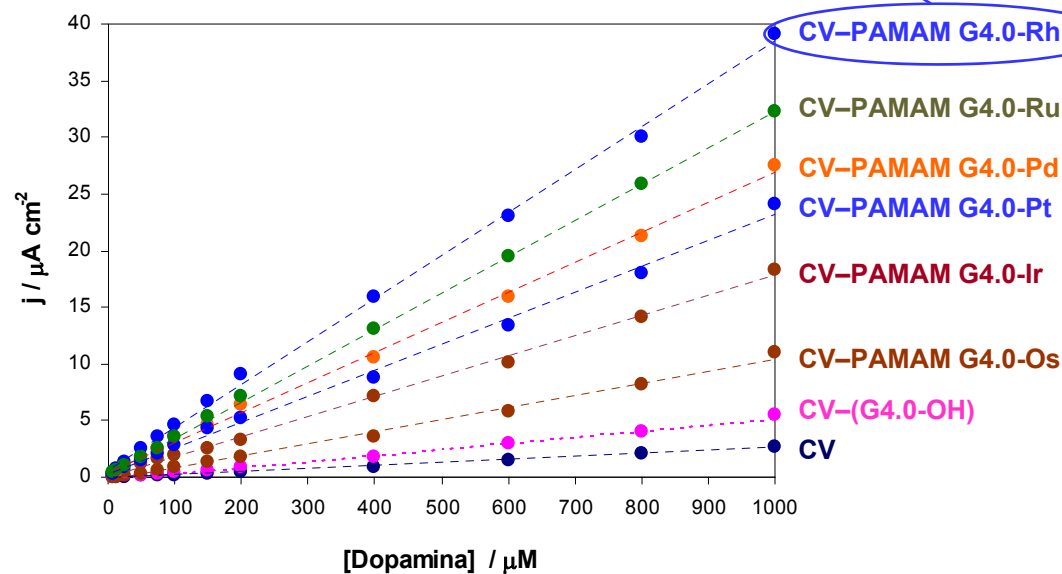
PARÁMETRO	CONDICIONES
Fase móvil	475mL de H ₂ O, 4.7g de ácido monocloroacético, 75mg de octil sulfato de sodio, 93mg de EDTA hidratado, 25mL de MeCN y 4mL de tetrahidrofurano (pH 3.2, ajustado con NaOH 6M), en una relación 1:1 con agua. Con un flujo de 0.5mL min ⁻¹ y una presión de 150 psi a 25°C.
Fase Estacionaria	Columna Hypersil C18 BDS (250 x 4.6mm, 5µm) marca Supelco, Inc. Calentando a 30°C.
Volumen de Muestra	20 µL de dopamina 1mM en HCl 0.1M.
Detector Espectrofotométrico	Tiempo de retención de 13 min, con una λ de 281nm.
Detector Amperométrico	Tiempo de retención de 13 min, con un potencial de 900mV vs. Ag/AgCl 3M NaCl.



Detección Dopamina en Muestras Sintéticas

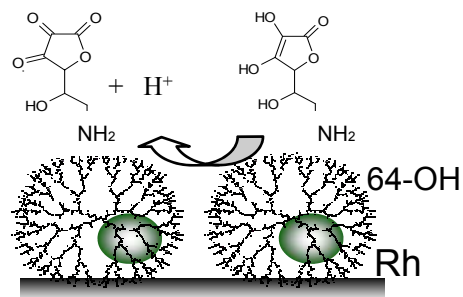


**¡Mayor sensibilidad
con DENs Rh a pH 7!**



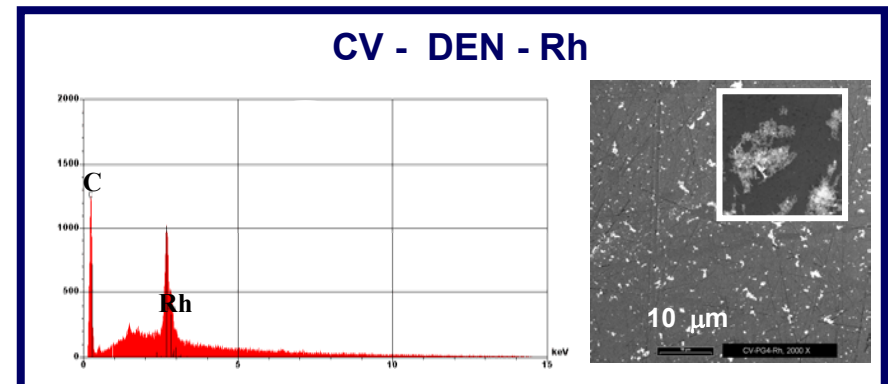
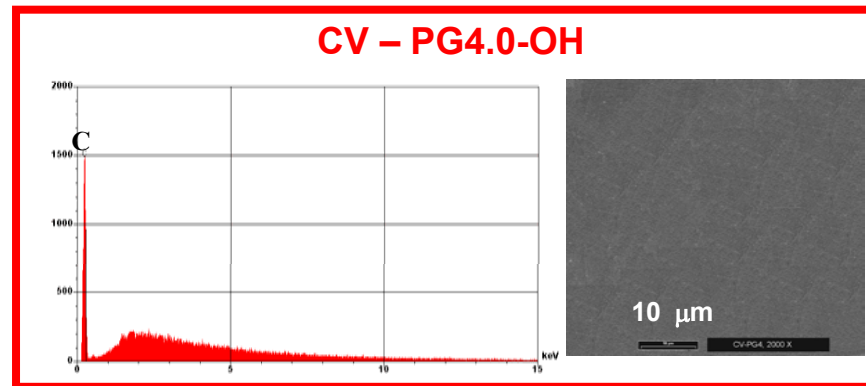
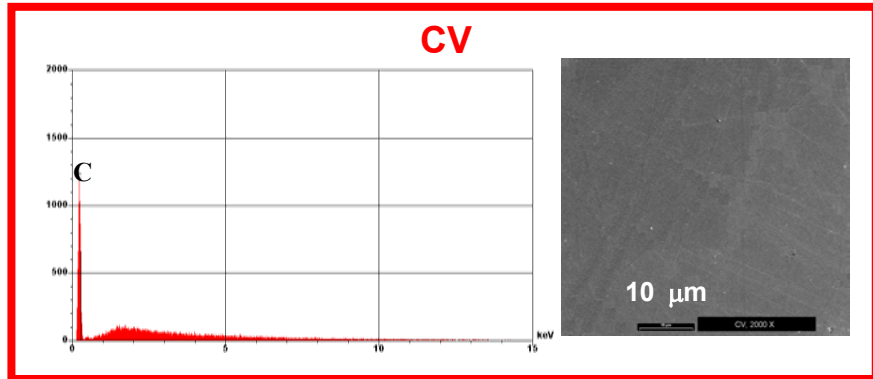
Detección Dopamina en Muestras Sintéticas

Detector	Ecuación lineal $Y [DA] = mx [\mu M] + b$	r^2	L.D. / μM	L.C. / μM
Detector Espectrofotométrico				
UV – Vis	$y = 0.02 [DA] + 0.06$	0.9974	0.14	0.47
Detector Electroquímico				
CV	$y = 0.003 [DA] - 0.058$	0.9941	3.01	10.02
CV-(G4-OH)	$y = 0.005 [DA] - 0.115$	0.9941	1.72	5.73
CV-DENs-Os	$y = 0.011 [DA] - 0.231$	0.9941	0.73	2.44
CV-DENs-Ir	$y = 0.018 [DA] + 0.031$	0.9979	0.29	0.97
CV-DENs-Pt	$y = 0.023 [DA] + 0.337$	0.9965	0.25	0.82
CV-DENs-Pd	$y = 0.027 [DA] + 0.445$	0.9982	0.18	0.61
CV-DENs-Ru	$y = 0.032 [DA] + 0.268$	0.9998	0.22	0.72
CV-DENs-Rh	$y = 0.046 [DA] + 0.100$	0.9981	0.15	0.51



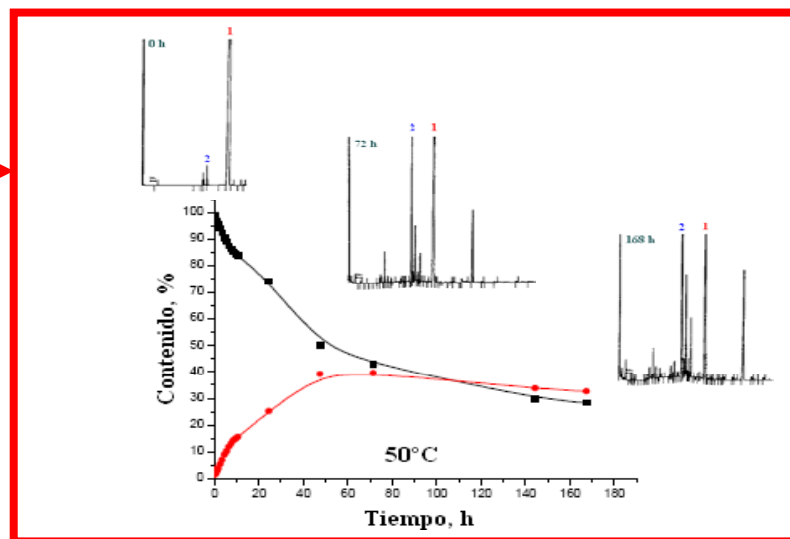
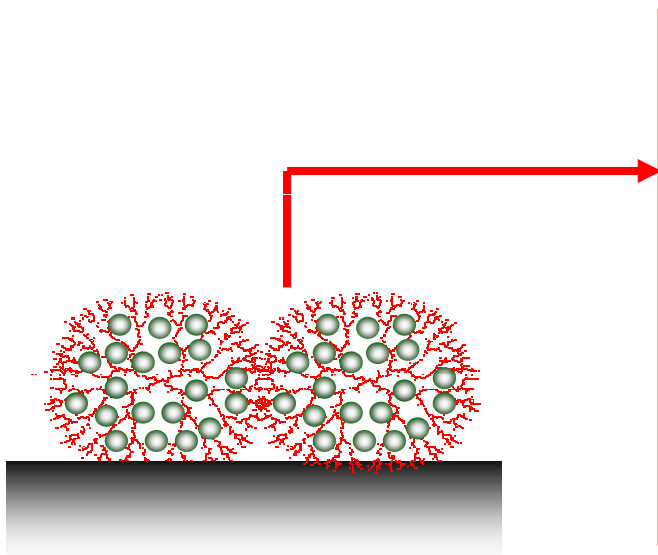
**¡Mejores L.D. y L.C.
con DENs Rh a pH 7!**

Caracterización por EDS y SEM de las Superficies Modificadas con Nanocompósitos de DENs



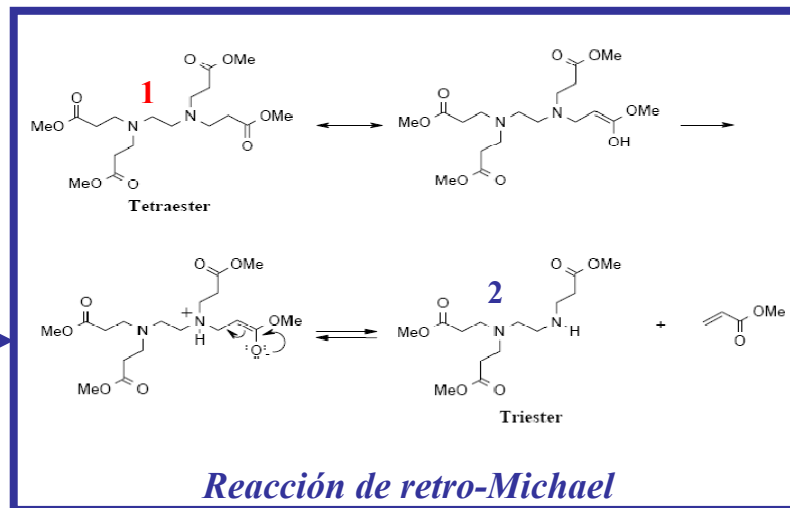
Comprobación del Efecto Catalítico Dendrímtero-Nanopartícula

-Electrodo Modificado Covalentemente con CV, dendrímtero PAMAM G4.0 -64OH y Rh -



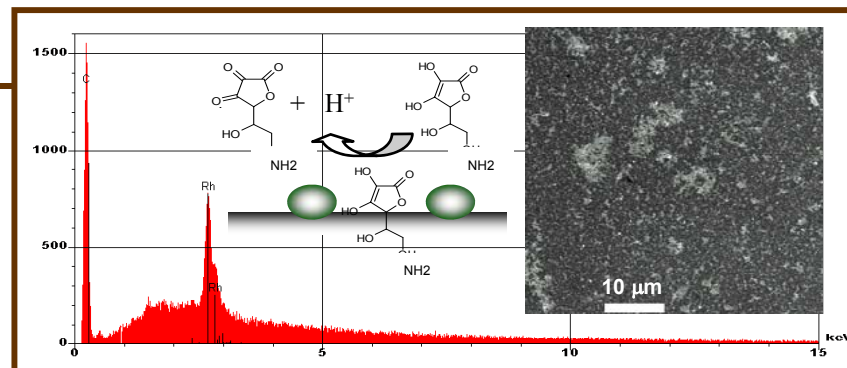
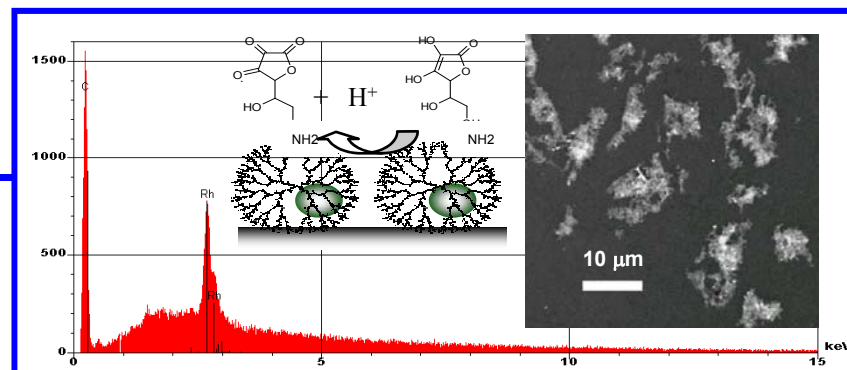
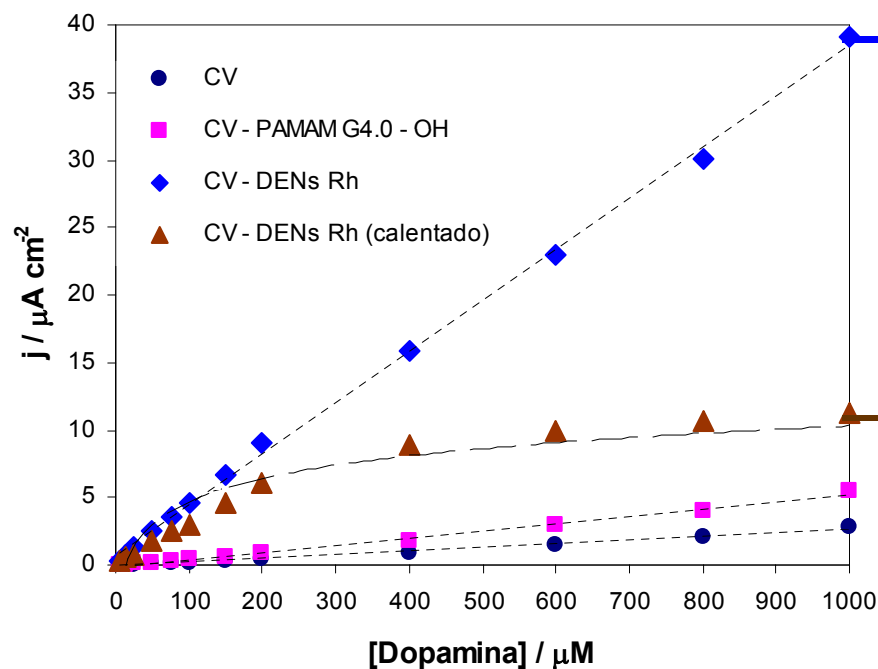
72 h en el horno a 50°C

Ref. Peterson, J.; Allikmaa, V.; Pehk, T.; Lopp, M. *Proc. Estonian Acad. Sci Chem.* **2001**, 3, 167.

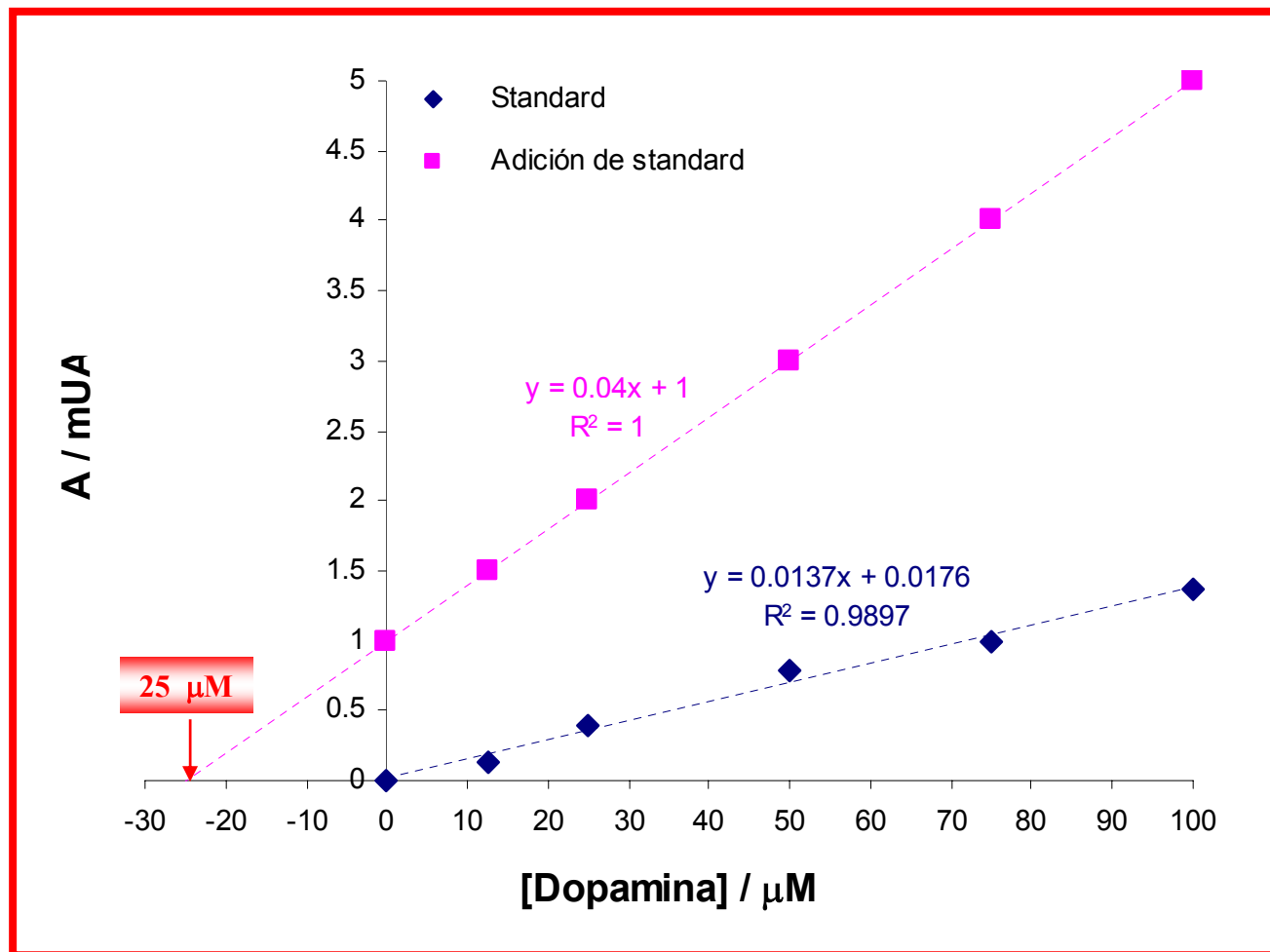


Importancia de la Presencia de los Dendrimeros

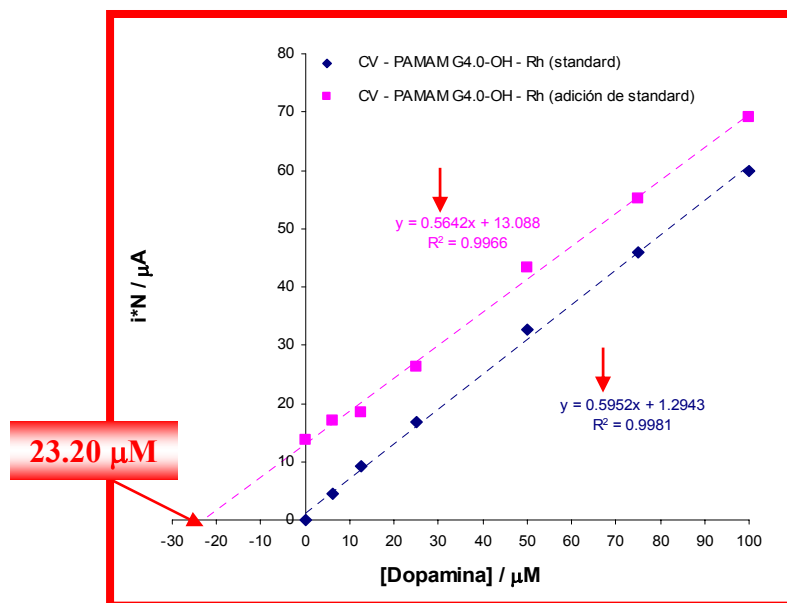
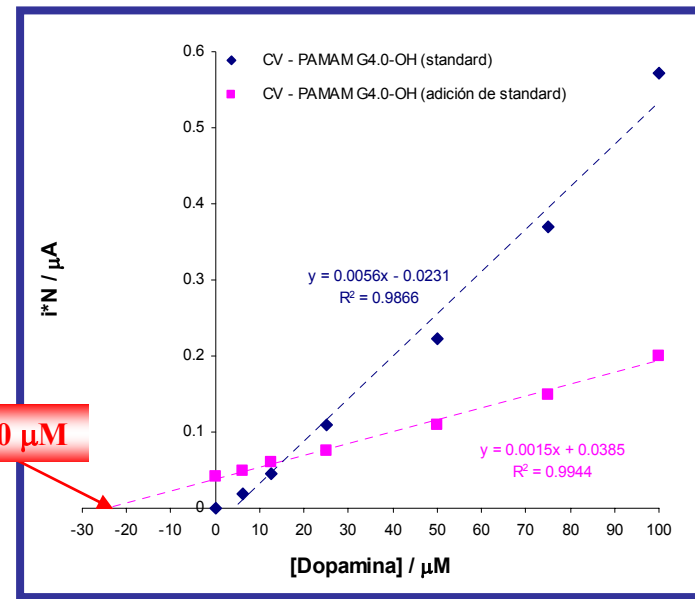
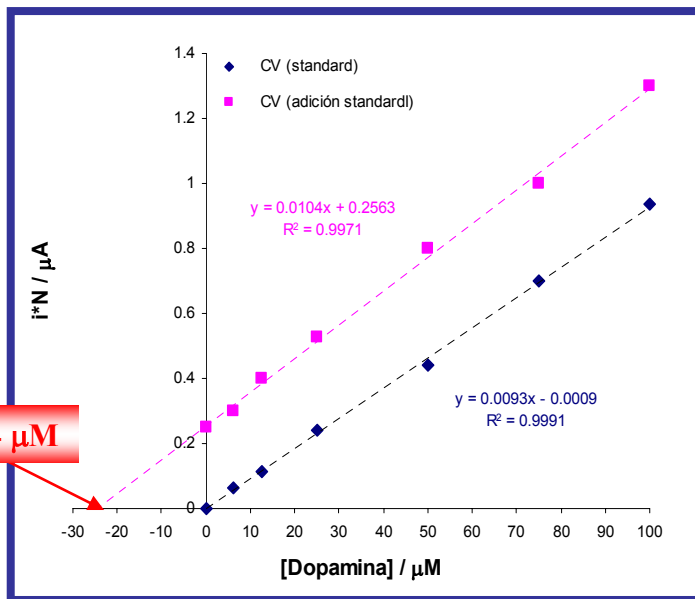
**¡Los dendrimeros protegen
a las nanoparticulas!**



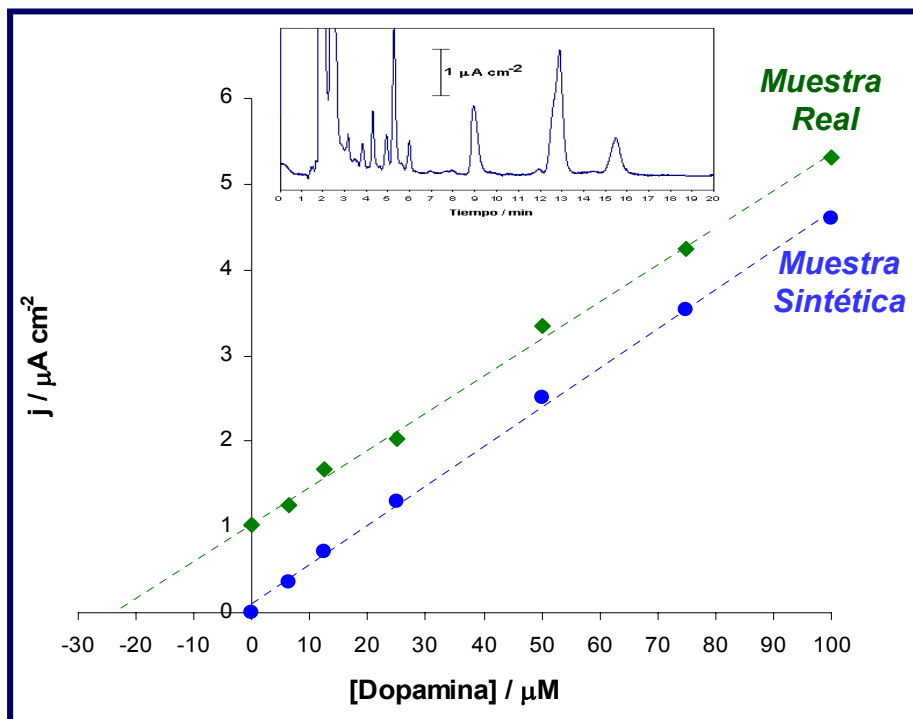
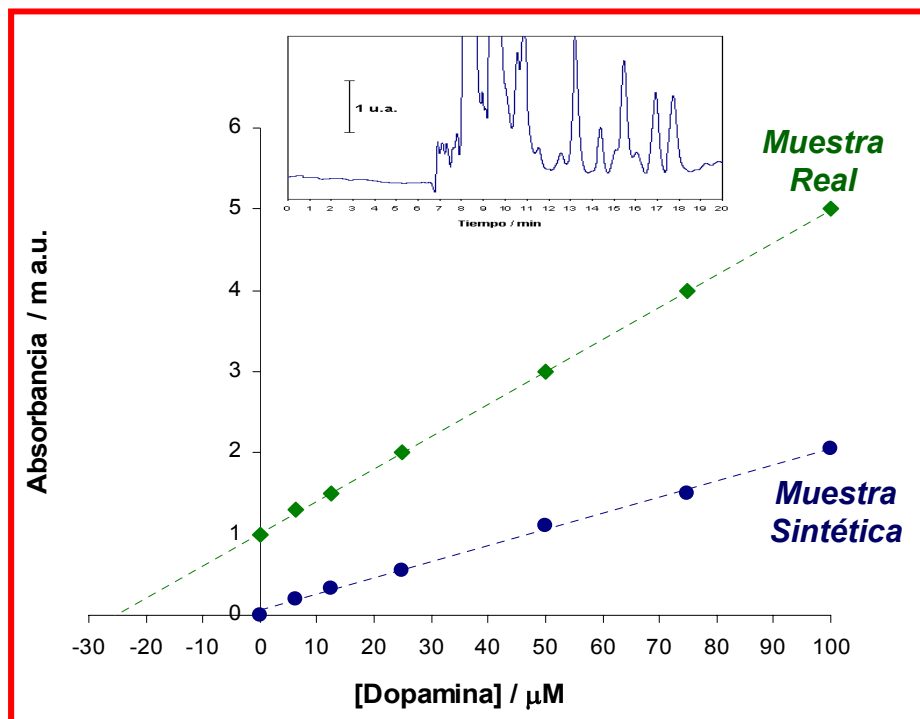
Detección de UV-Vis



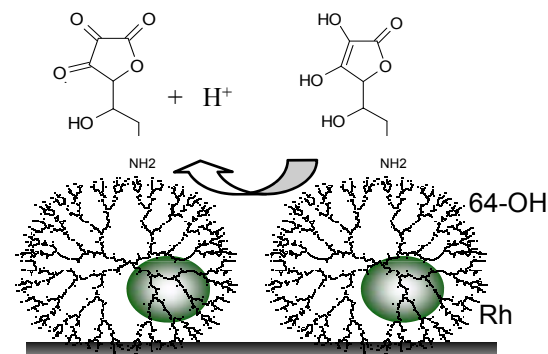
Detección Amperométrica con Adición de Standard



Detección de Dopamina en Muestras Reales de Orina



¡Los DENs Rh son selectivos a la detección de dopamina en muestras de orina!

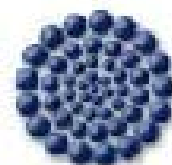




CONCLUSIONES GENERALES



AGRADECIMIENTOS



CONACYT



SIMPOSIO Metrología 2008

Diseminando
la cultura
de la medición
en México

Octubre 22, 23 y 24
Santiago de Querétaro, Qro. México





***DETERMINACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE
ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA
DE DOPAMINA, EMPLEANDO ELECTRODOS DE CARBÓN
VÍTREO MODIFICADOS CON COMPÓSITOS A BASE DE
DENDRÍMEROS PAMAM G4.0 – OH Y MATERIALES
NANOPARTICULADOS***

Erika Bustos Bustos, Ma. Guadalupe García Jiménez y Luis A. Godínez Mora-Tovar

ebustos@cideteq.mx