

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE WARFARINA Y QUANTUM DOTS FOSFORESCENTES DE SULFURO DE ZINC.

Pacheco, Maria Emilia; Bruzzone, Liliana

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115, 1900 La Plata, Argentina

Introducción

Los quantum dots (QDs) son nanopartículas luminiscentes semiconductoras con tamaños de partícula entre 2 y 10 nm, los cuales exhiben propiedades optoelectrónicas excepcionales debido a efectos de confinamiento cuántico. Dichos efectos proveen potenciales características a la hora de desarrollar métodos de análisis luminiscentes: altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, espectros de emisión variables según el tamaño de partícula y ancho medio de banda angosto. Debido a la gran sensibilidad que poseen los QDs a cambios que se produzcan en su superficie, se han desarrollado novedosas metodologías analíticas centradas en la detección de moléculas e iones a partir de su interacción química o física con ellos [1].

El dopaje de los QDs con impurezas metálicas, especialmente manganeso, ha dado lugar a la obtención de una emisión luminiscente con propiedades similares a la fosforescencia. Es así como se han podido combinar las notables características de los QDs con las de la emisión fosforescente: elevada selectividad y sensibilidad, supresión de posibles dispersiones, alto tiempo de vida del estado triplete, entre otras. Una de las grandes ventajas del uso de QDs fosforescentes es que, al involucrar estados excitados distintos a los que intervendrían en la emisión fosforescente de moléculas orgánicas, factores ambientales como la presencia de oxígeno o la necesidad de un medio rígido o de átomos pesados, no afectan su emisión luminiscente [2].

Las cumarinas son una familia de compuestos de origen natural que han generado un gran interés debido a su variada actividad biológica. La warfarina, (*RS*)-4-hidroxi-3-(3-oxo-1-fenilbutil)-2H-cromen-2-ona, es una 4-hidroxycumarina utilizada como anticoagulante y rodenticida. En lo que respecta a métodos luminiscentes, su determinación en productos comerciales ha sido reportada utilizando como método de detección el quenching de fosforescencia a temperatura ambiente del complejo 1-bromonaftaleno/ β -ciclodextrina obteniéndose buenas cifras de mérito [3].

Resultados y discusión

En la presente comunicación se evalúa la posibilidad de interacción de la warfarina con QDs fosforescentes. Se ha optimizado la síntesis de QDs de ZnS dopados con manganeso (ZnQ:Mn QDs), recubiertos con cisteína a fin de obtener nanopartículas solubles en agua y biocompatibles, y se han estudiado sus propiedades luminiscentes.

La luminiscencia de soluciones acuosas de QDs se ha visto disminuída con la inclusión de warfarina, dando lugar a un proceso que puede analizarse a partir de la conocida ecuación de Stern-Volmer. Debido a que las soluciones presentan una absorbancia mayor a 0,02 a la longitud de onda de excitación, se realizaron las medidas con geometría de iluminación normal y frontal. Como puede verse en la Figura 1, existe un notable efecto de filtro interno y una porción inicial de la curva donde no se visualiza la interacción entre los QDs y la warfarina.

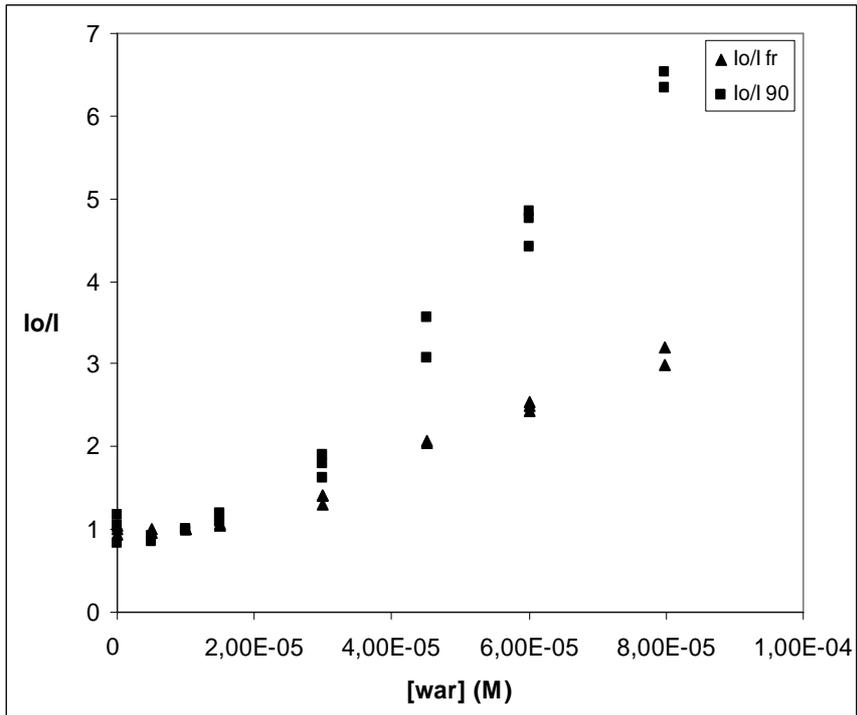


Figura 1. Representaciones gráficas de la ecuación de Stern-Volmer. Iluminación frontal (\blacktriangle), iluminación a 90° (\bullet).

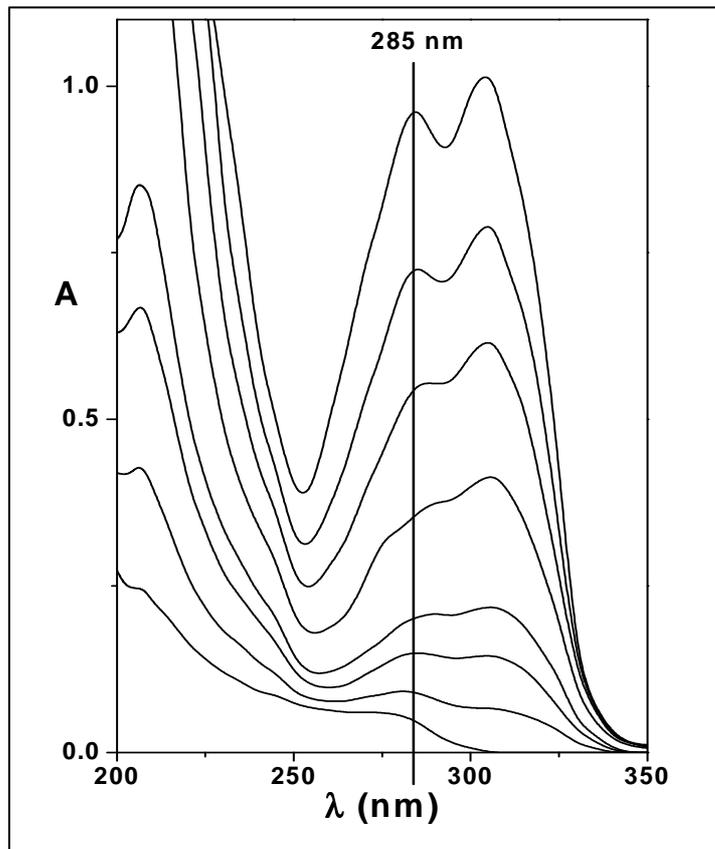


Figura 2. Espectros de absorción de soluciones de QDs en presencia de concentraciones crecientes de warfarina.

Los espectros de absorción de las soluciones de QDs en presencia de warfarina se muestran en la Figura 2. Como puede verse, aparece una nueva banda centrada aproximadamente a 285 nm la cual denota la existencia de una interacción que da lugar a un quenching estático de la luminiscencia.

Conclusiones

- Del estudio luminiscente de la interacción entre warfarina y quantum dots de ZnS dopados con Mn se pudo establecer la existencia de un mecanismo de quenching estático.
- El uso de QDs de ZnS fosforescentes demuestra ser una potencial alternativa para la determinación de warfarina en formulados farmacéuticos.

Referencias

- [1] J.M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. The use of luminescent quantum dots for optical sensing. Trends Anal Chem; 2006; 25; 207-218.
- [2] E. Sotelo-Gonzalez, M.T. Fernandez-Argüelles, J.M. Costa-Fernandez, A. Sanz-Medel. Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of acetone by phosphorescence attenuation. Anal Chim Acta; 2012; 712; 120-126.
- [3] M.E. Pacheco, L. Bruzzone. Room temperature phosphorescence quenching study of coumarins. Indirect determination of warfarin in pharmaceuticals. Anal Methods; 2014; 6; 3462-3466.