

Programa de Doctorado “Electroquímica. Ciencia y Tecnología”

Proyecto de Tesis

Vigo, Julio 2015



Dpto. de Química Física
Facultad de Química
Universidad de Sevilla

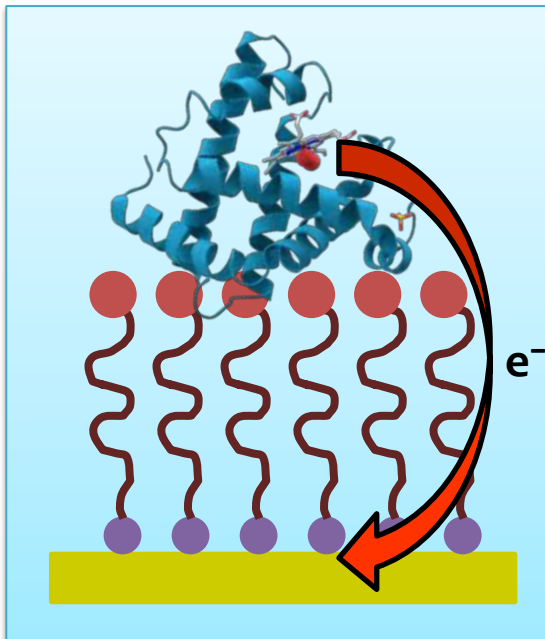
Acoplamiento de Procesos de Transferencia de Carga y Reorganización Molecular en Sistemas Biomiméticos de Electrodos Proteicos

Inmaculada Márquez Escudero

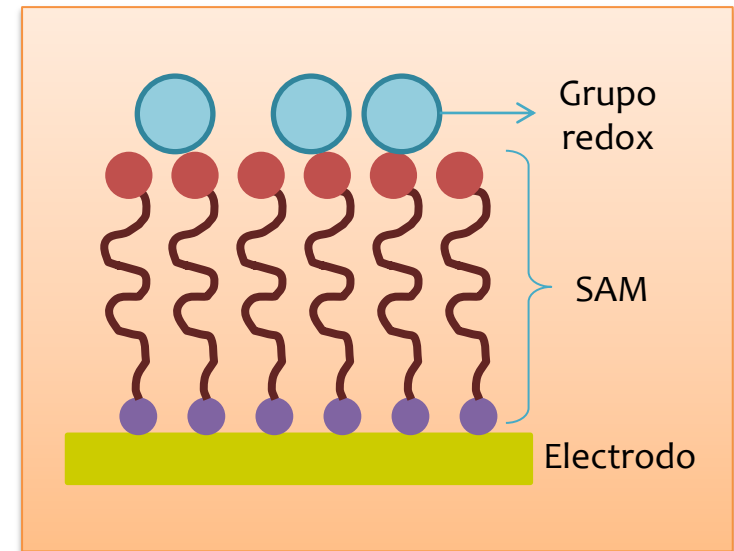
INTRODUCCIÓN

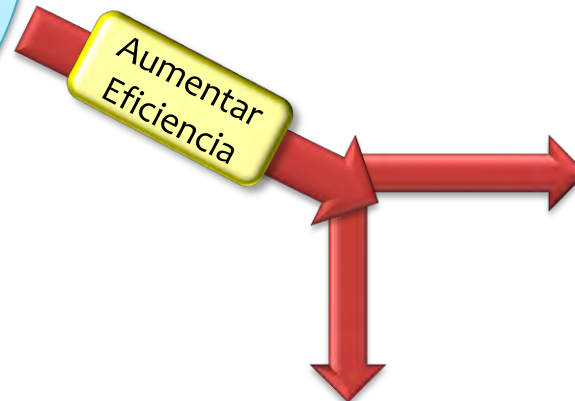
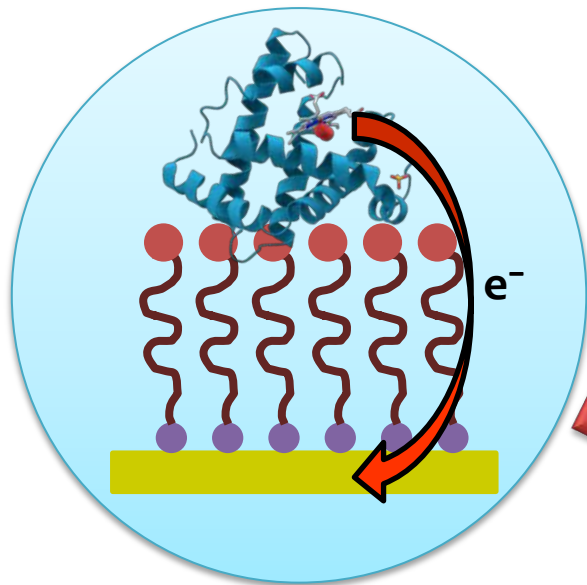
Identificar y Cuantificar los Factores que Controlan el **Intercambio Electrónico** entre **Proteínas y Electrodo** Utilizando **Sistemas Biomiméticos**

Electrodo
Proteico

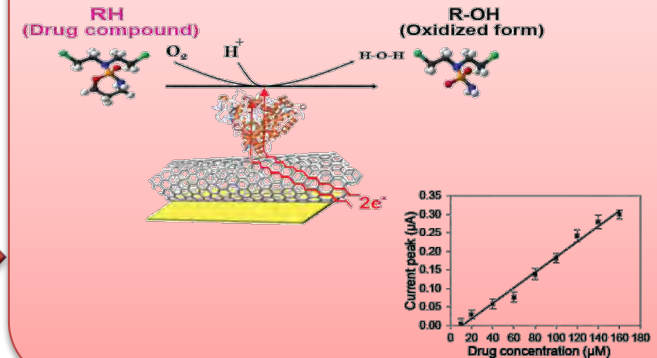


Sistema
Biomimético



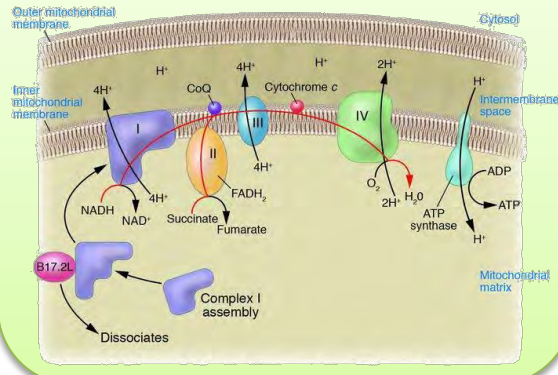


Biosensores Electroquímicos

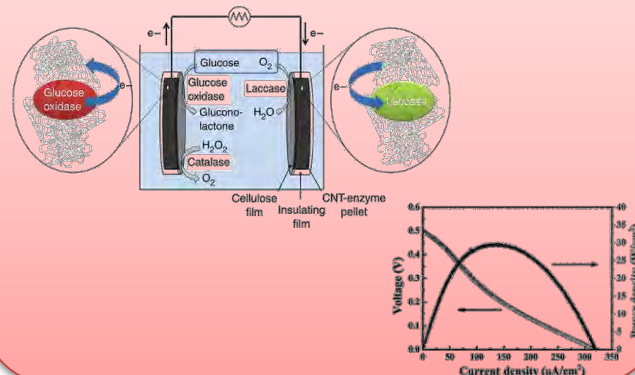


Aspectos Fundamentales

Sistemas biológicos



Biocélulas de Combustible



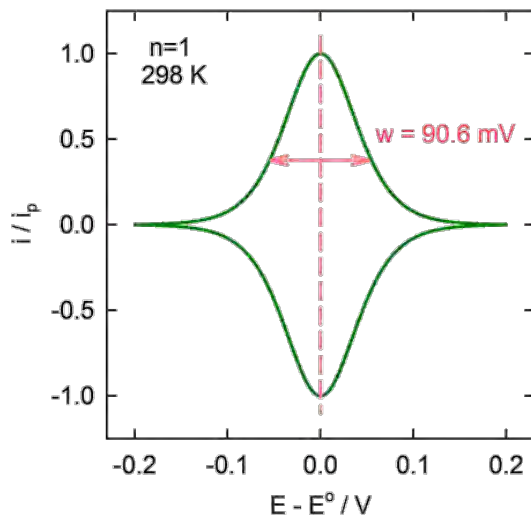
Comportamiento Electroquímico no ideal

Problemática Electrodo Proteicos

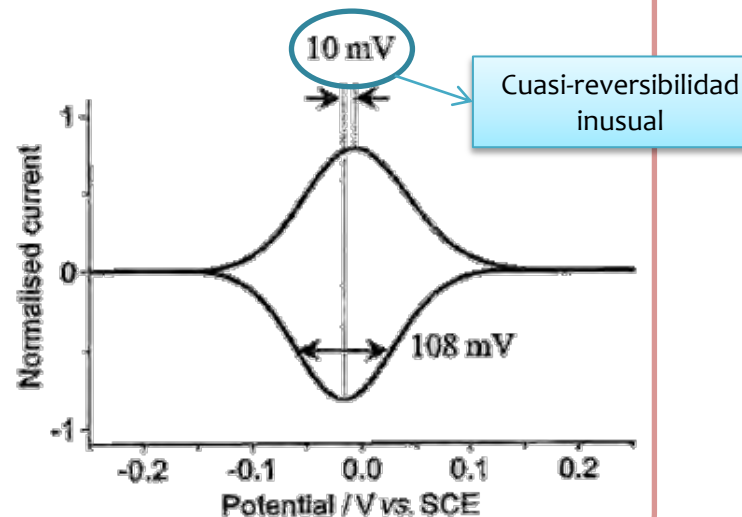
Comportamiento Electroquímico Inusual

Respuesta Voltamétrica bajo **Control Termodinámico**

Respuesta esperada



Respuesta experimental (Azurina)



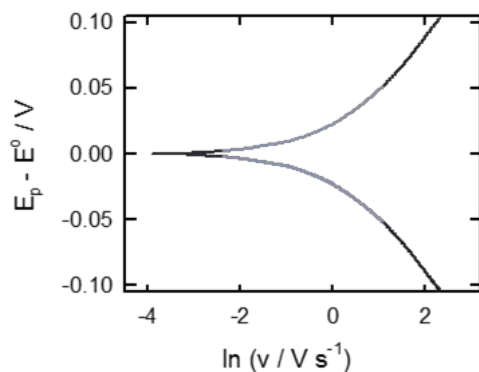
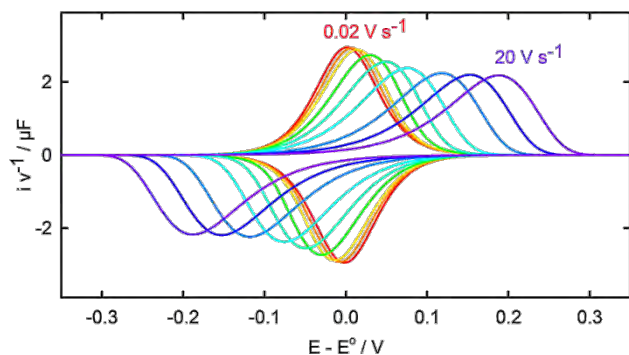
Faraday Discuss., 2000, **116**, 191–203

Problemática Electrodo Proteicos

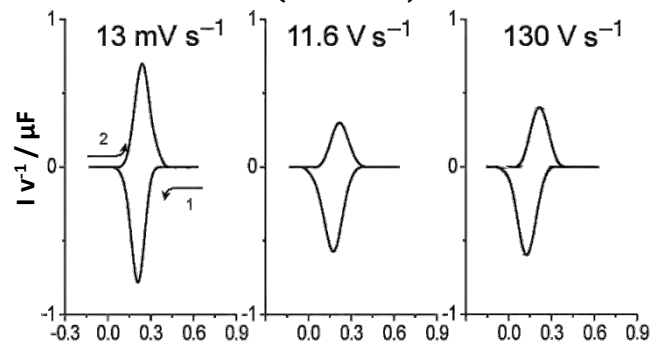
Comportamiento Electroquímico Inusual

Respuesta Voltamétrica bajo **Control Cinético**

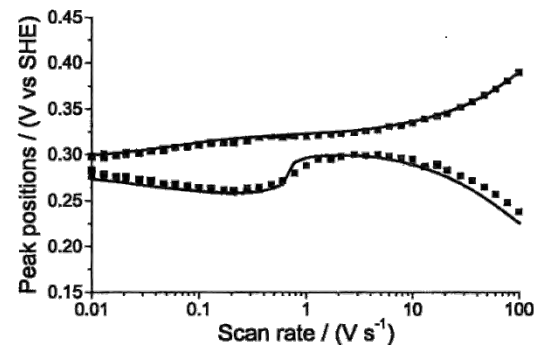
Respuesta esperada



Respuesta experimental (Azurina)



E / V vs. NHE Faraday Discuss., 2000, 116, 205–220

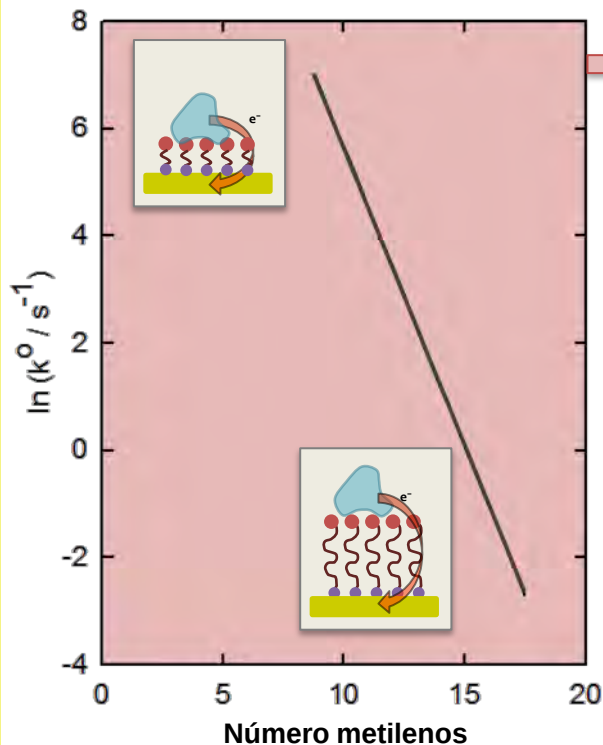


Inorganica Chimica Acta 331 (2002) 216–223

Problemática Electrodo Proteicos

Dependencia inusual de la velocidad de la transferencia electrónica con la longitud de la monocapa

Respuesta esperada



Control por efecto túnel

Control

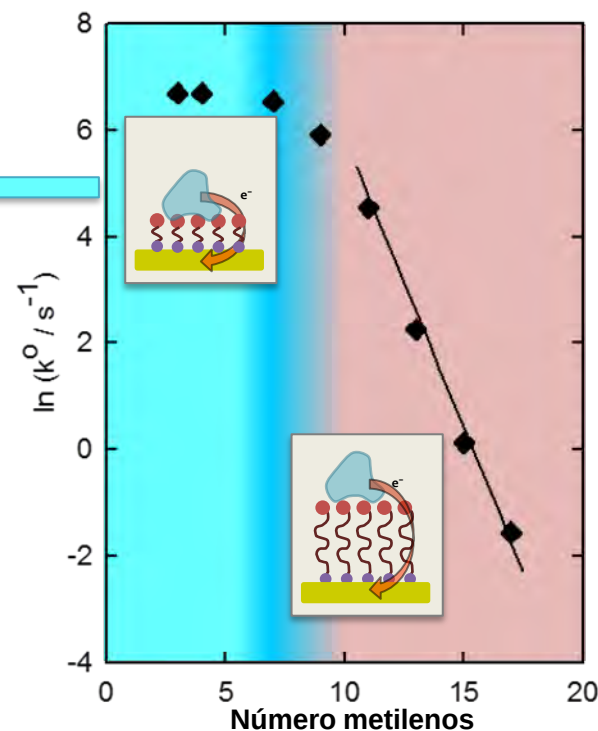
¿Friccional?

o

¿Conformacional?

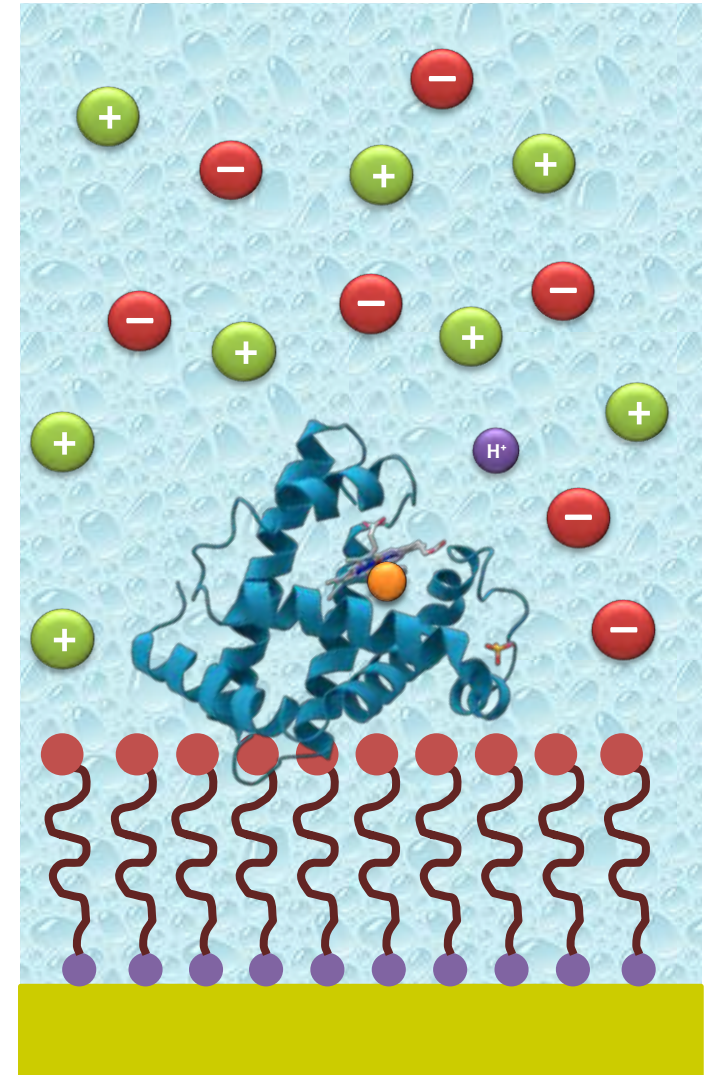
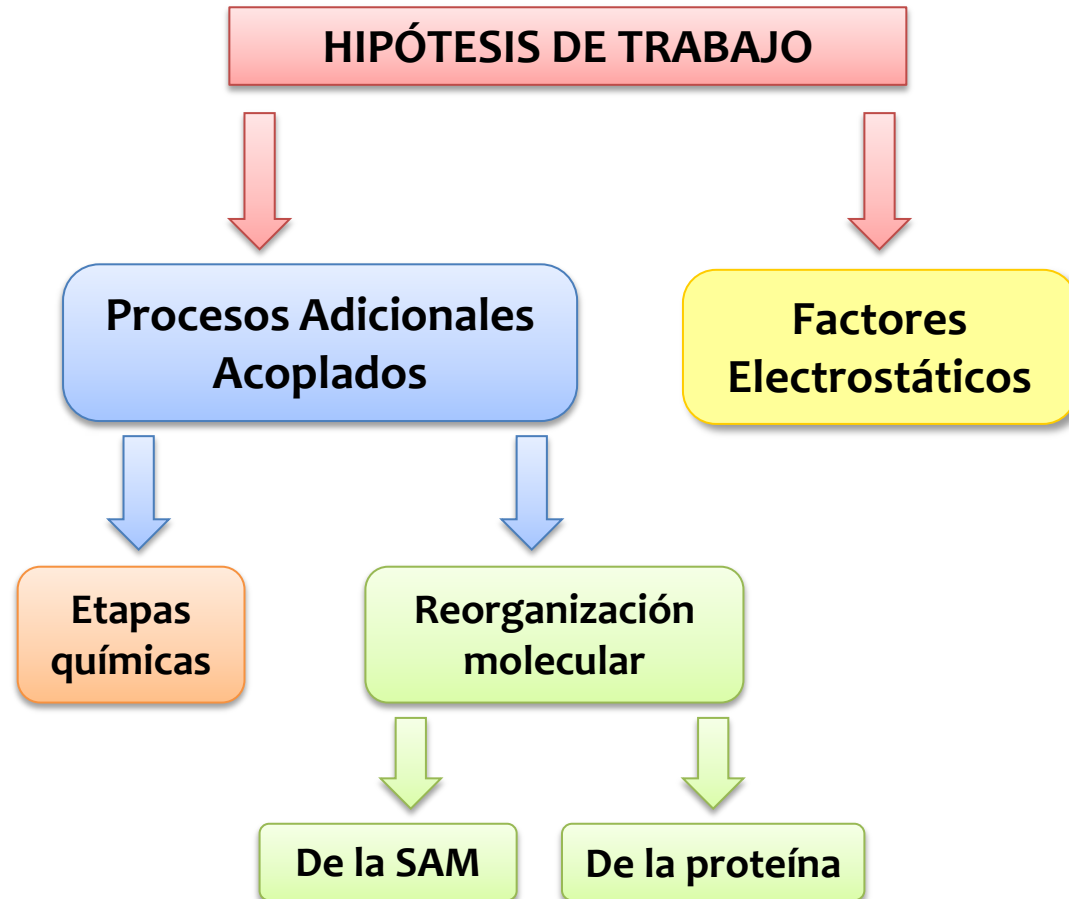


Respuesta experimental (Azurina)



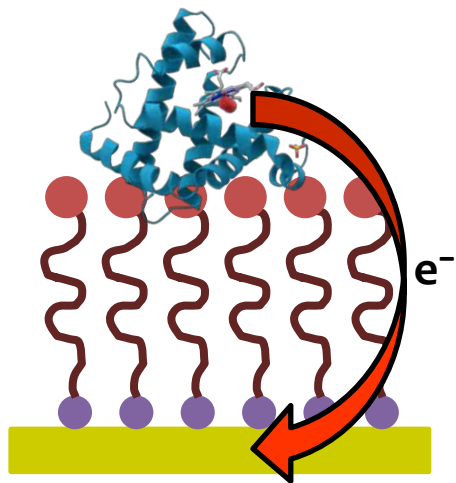
OBJETIVO

HIPÓTESIS DE TRABAJO

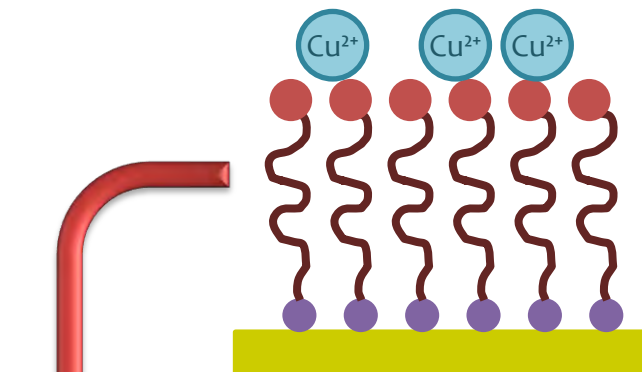


ESTRATEGIA

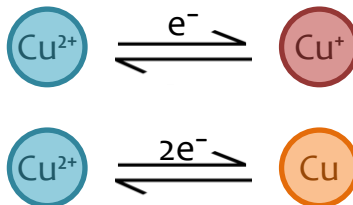
Estudio de un Sistema Biomimético



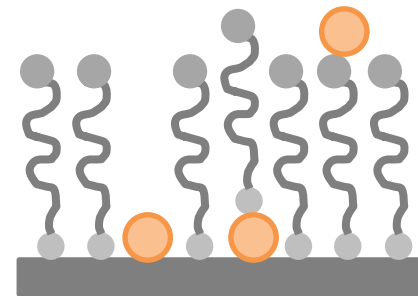
Origen
No idealidades



¿ Naturaleza del
Par Redox?



¿ Localización de la Forma
Reducida del Cobre ?

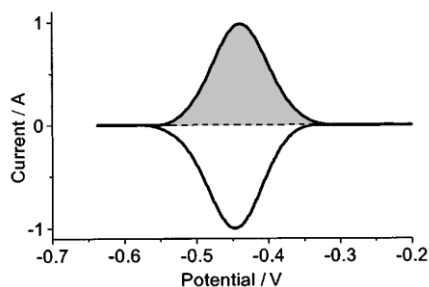


METODOLOGÍA

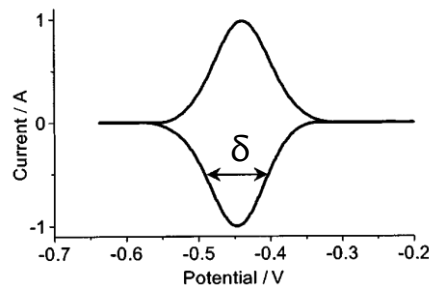
Voltametría Cíclica

Mecanismo General del Proceso Electrónico

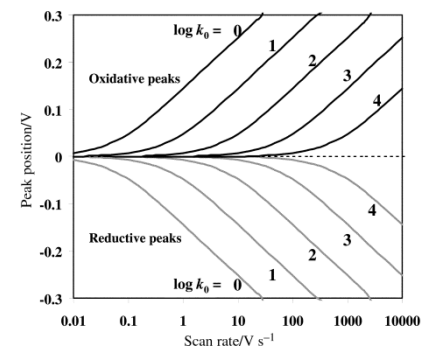
Cantidad de Especie Redox Inmovilizada



Idealidad de la Respuesta y Parámetros Termodinámicos



Cinética del Proceso Electrónico



Espectroscopía
Absorción UV-Visible

Interacción Cobre y Grupos
Terminales de la SAM

Simulación
digital

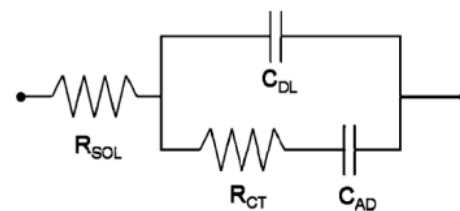
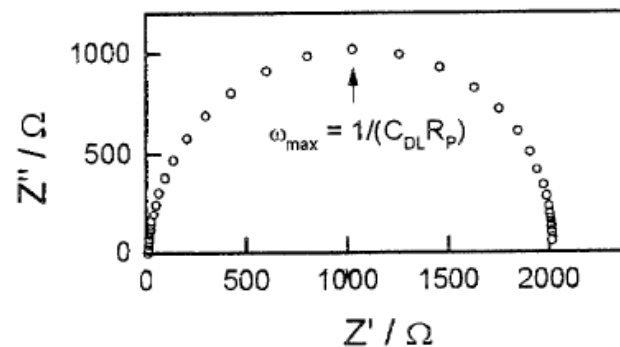
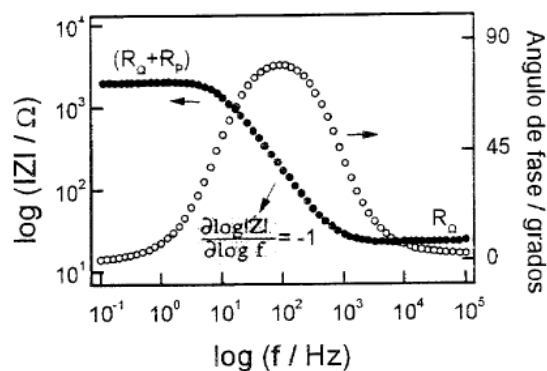
METODOLOGÍA

Impedancia Electroquímica

Deconvolución del Efecto del Potencial y la Escala Temporal

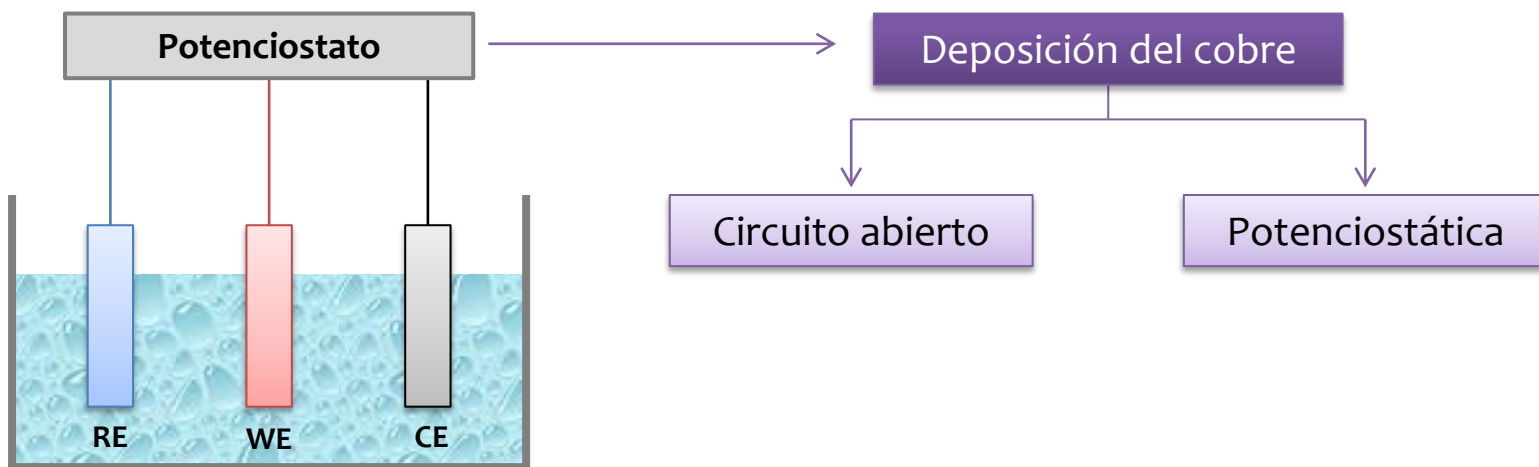
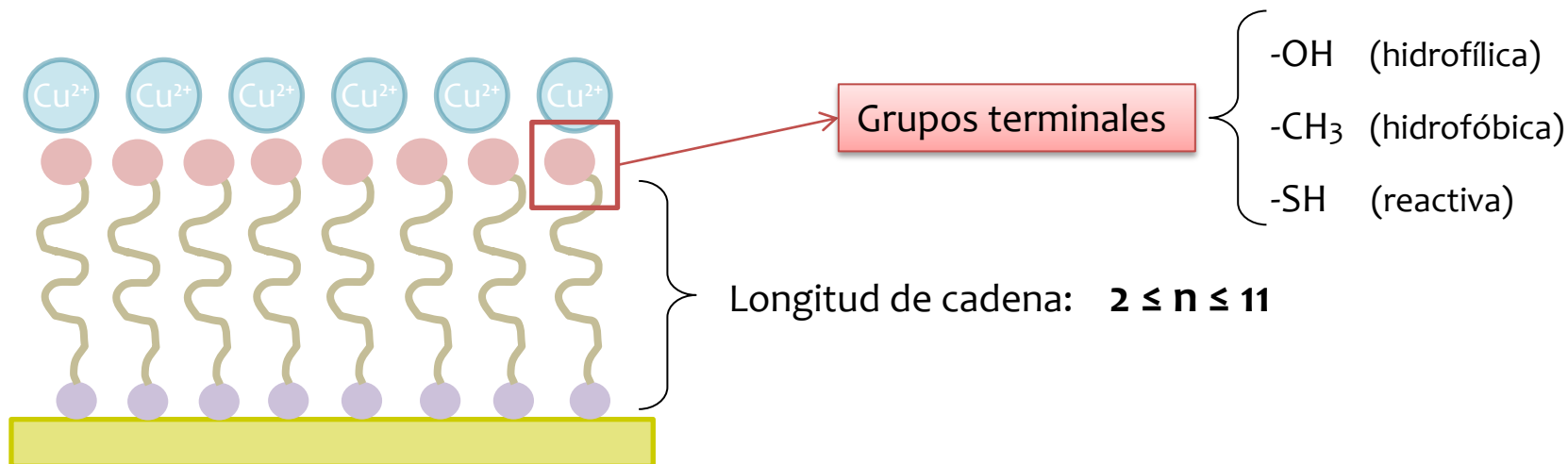
Estabilidad de la SAM en ausencia de especie redox

Estimación más precisa de la Cinética del Proceso Electrónico



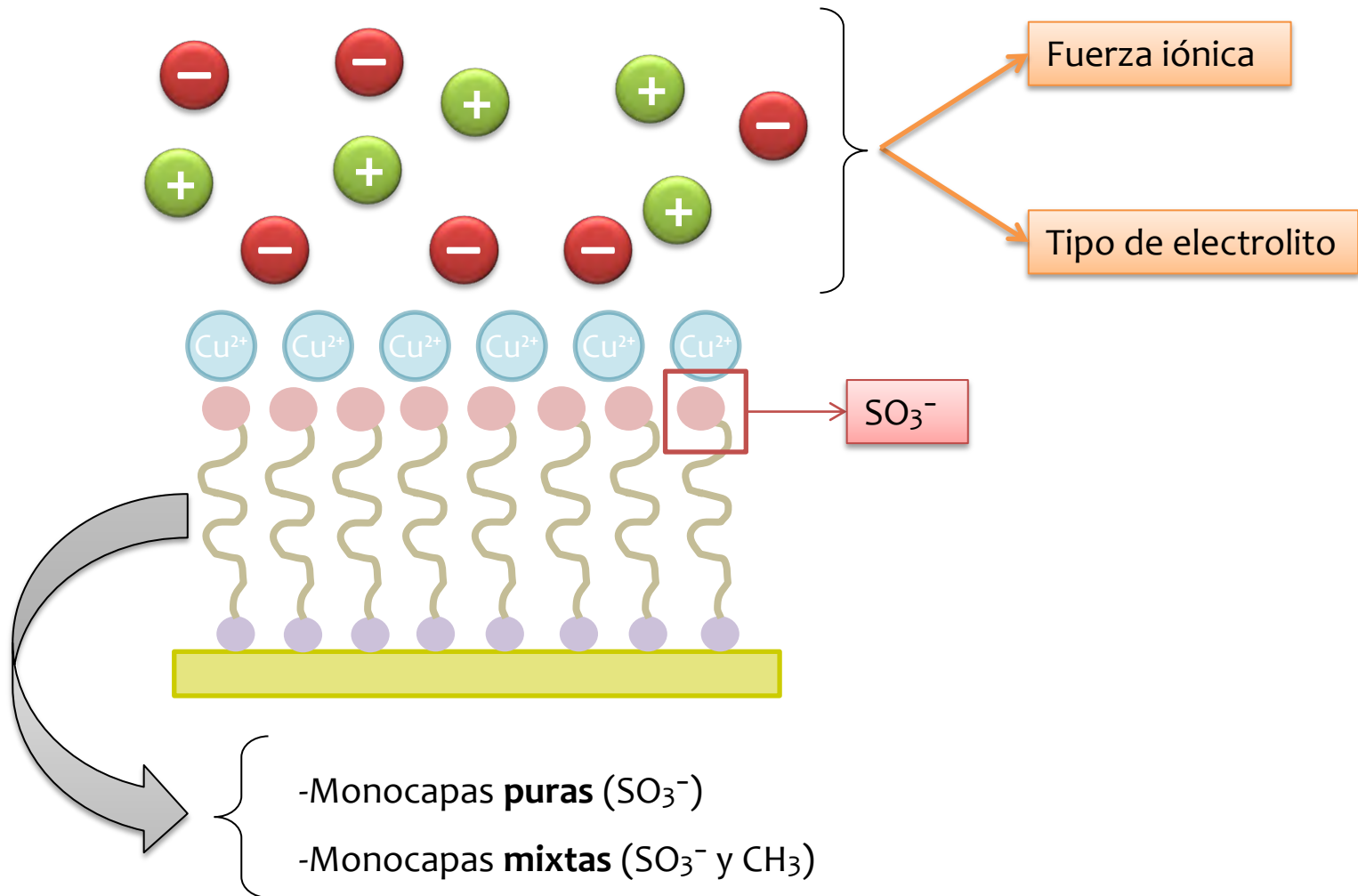
ACTIVIDADES

1. Conversión Redox de Cobre en Monocapas Autoensambladas Neutras



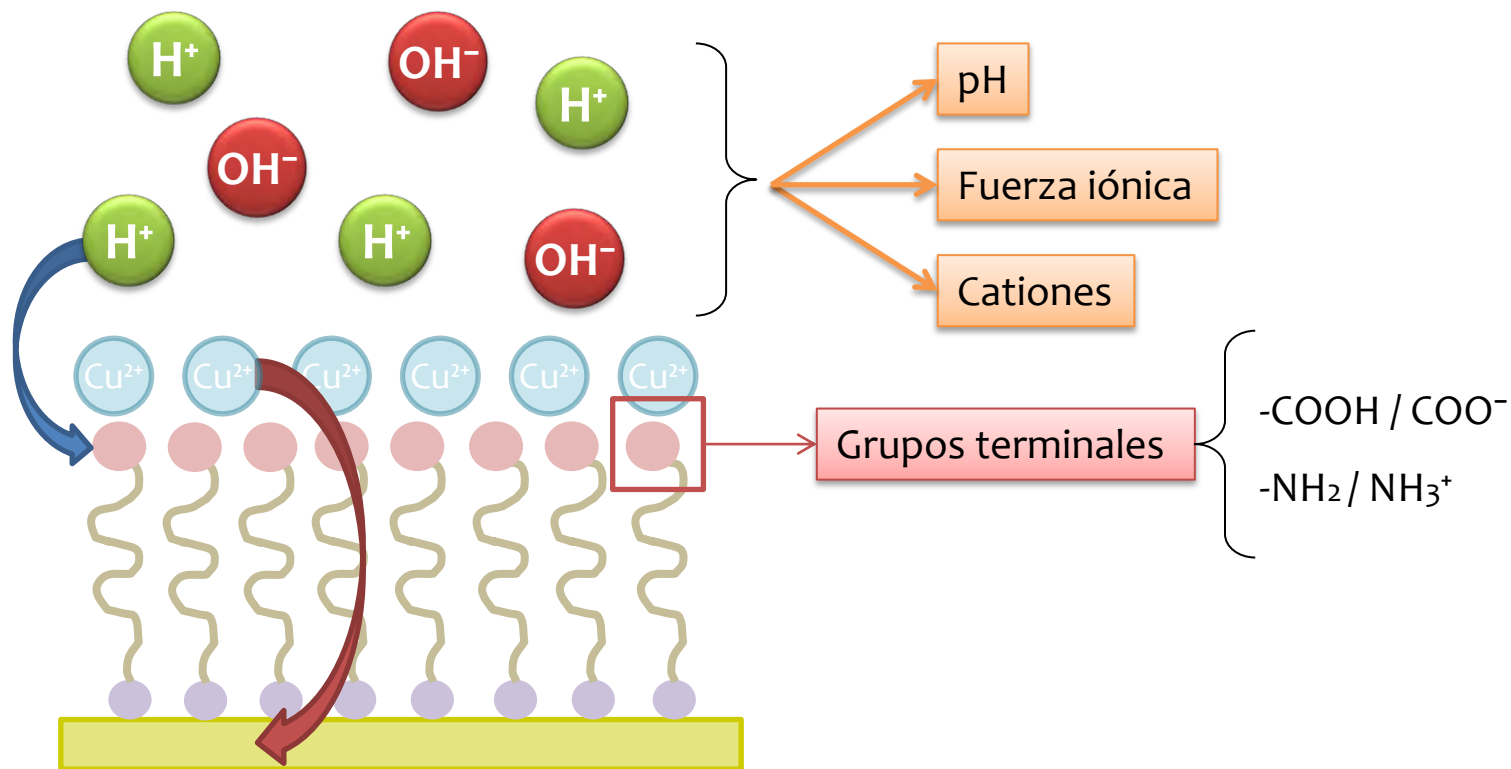
2. Estudio del Impacto de los Factores Electrostáticos

SAMs aniónicas

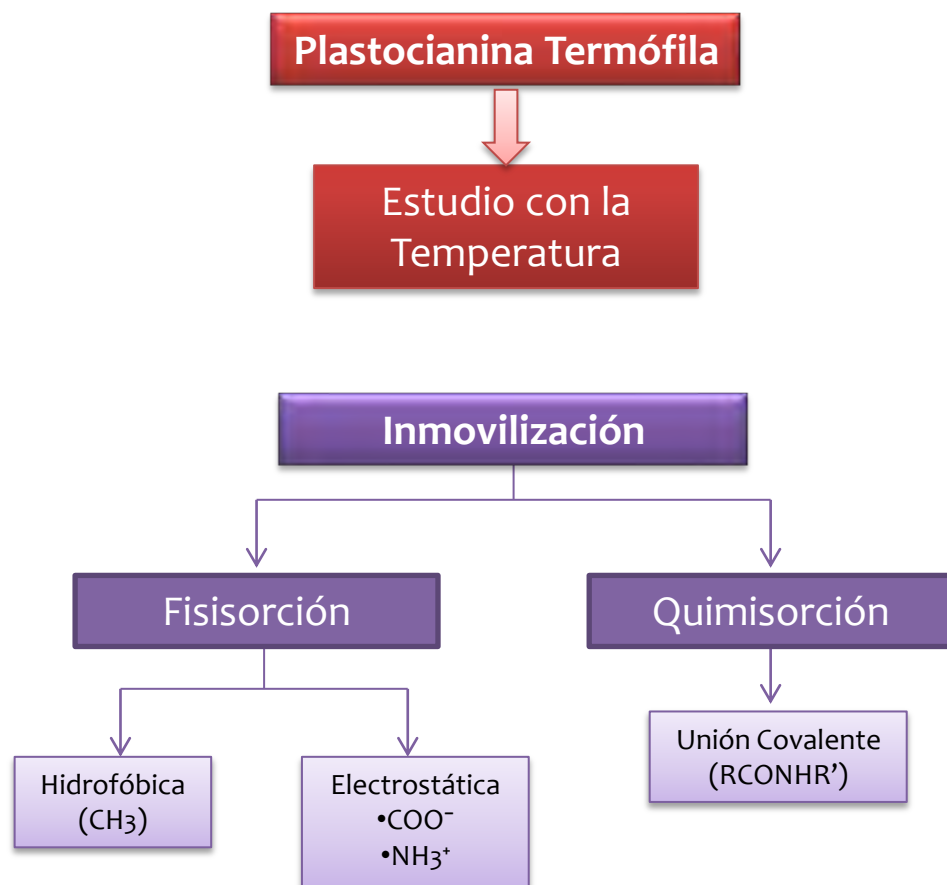
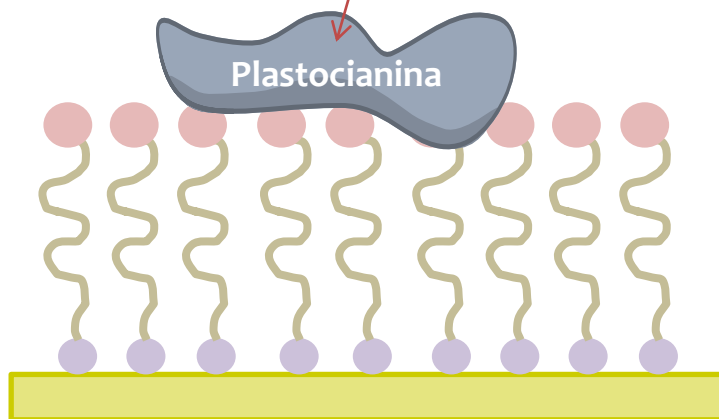
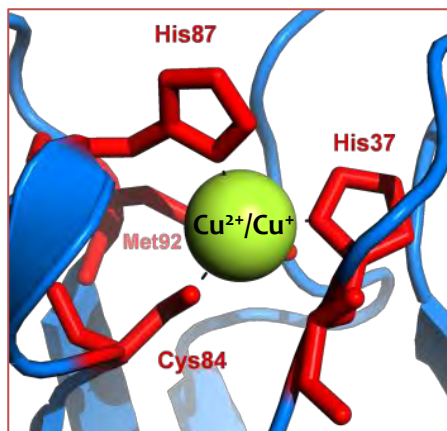


3. Estudio de la Influencia de Transferencias Protónicas Interfaciales en la Transferencia Electrónica del Cobre

SAMs ionizables



4. Estudio de la Transferencia Electrónica Interfacial de la Plastocianina inmovilizada sobre SAMs

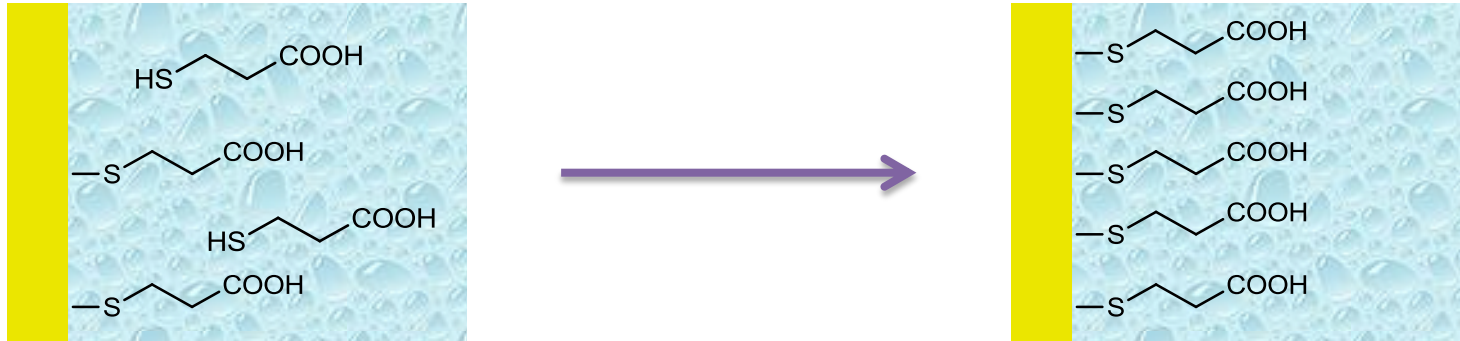


PLAN DE TRABAJO

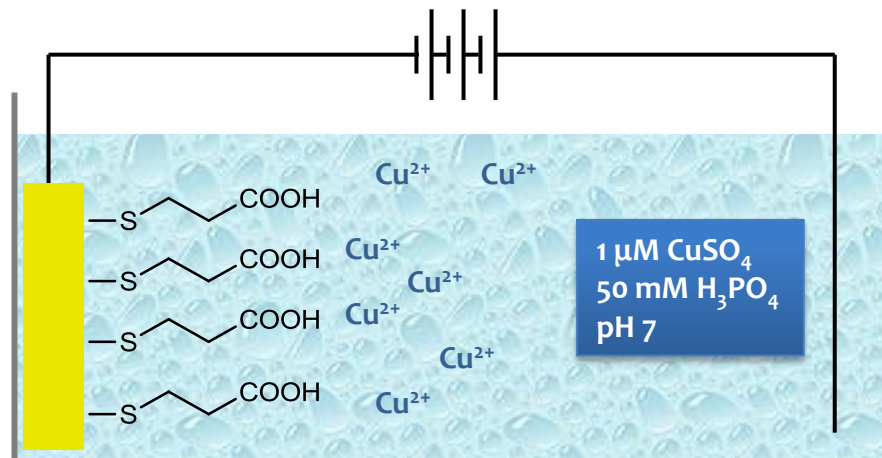
Actividad	1ª Anualidad		2ª Anualidad		3ª Anualidad	
	1 ^{er} Sem.	2º Sem.	1 ^{er} Sem.	2º Sem.	1 ^{er} Sem.	2º Sem.
Conversión Redox de Cobre en SAMs Neutras						
Estudio del Impacto de los Factores Electrostáticos.						
Estudio de la Influencia de Transferencias Protónicas Interfaciales en la Transferencia Electrónica del Cobre						
Estudio de la Transferencia Electrónica Interfacial de la Plastocianina Inmovilizada sobre SAMs						
Exposición de Revisión Bibliográfica						
Redacción de la Memoria						

PRIMEROS RESULTADOS

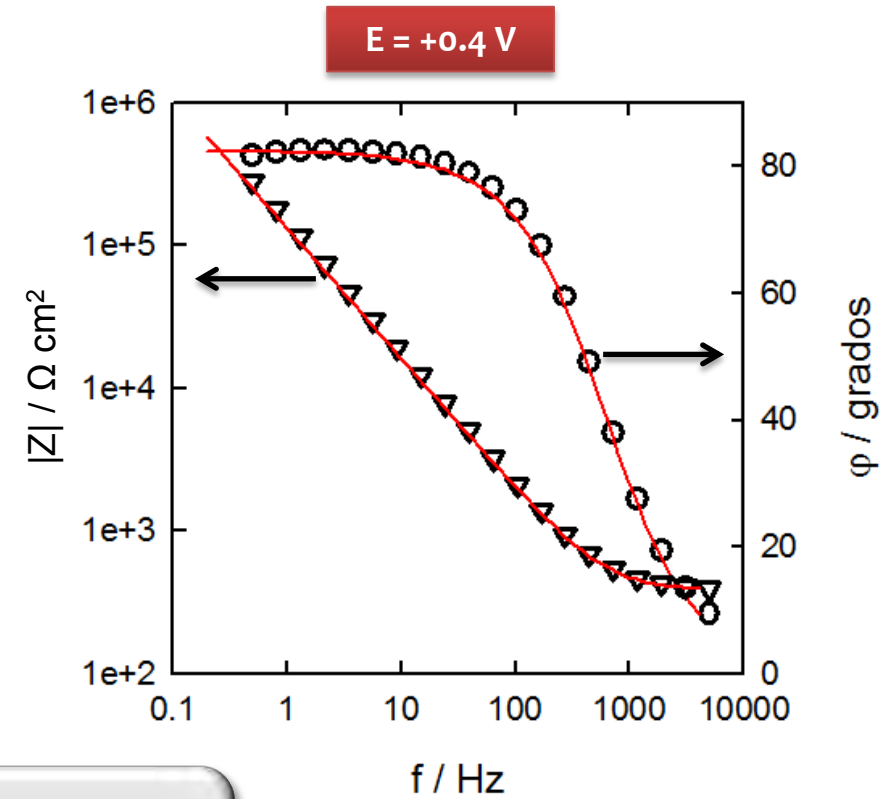
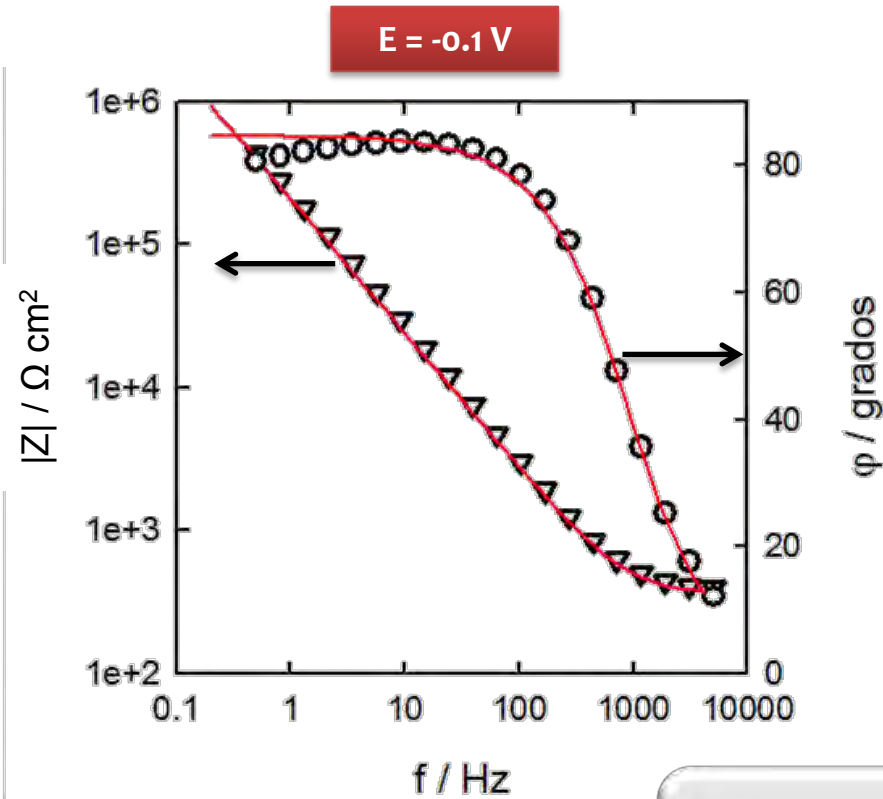
Deposición de la SAM



Adsorción y Respuesta Electroquímica del Cu^{2+}



Comportamiento Dielectrico en Ausencia de Cu^{2+}

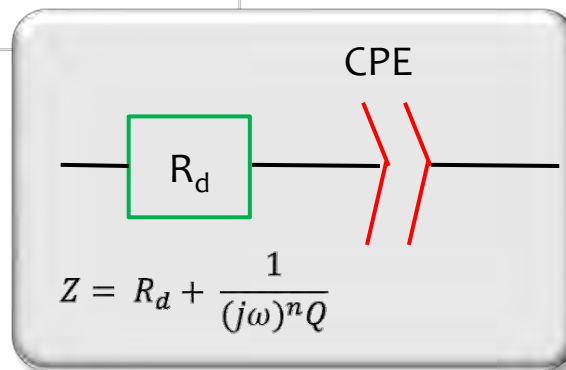


E = -0.1 V

$$R = 11.3 \Omega \text{ cm}^2$$

$$Q = 27 \mu\Omega^{-1} \text{ s}^{0.94} \text{ cm}^{-2}$$

$$n = 0.94$$



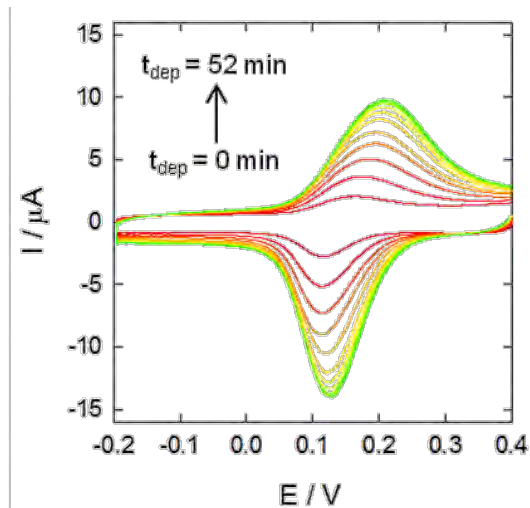
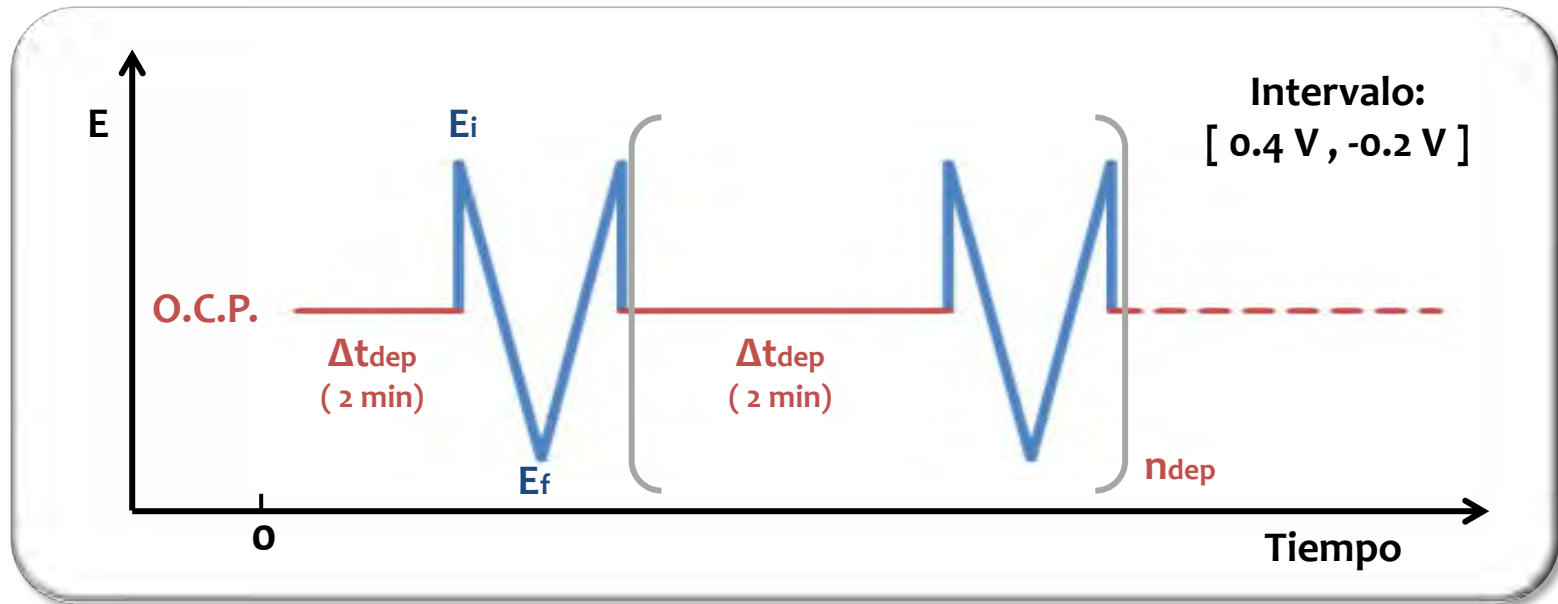
E = +0.4 V

$$R = 11.9 \Omega \text{ cm}^2$$

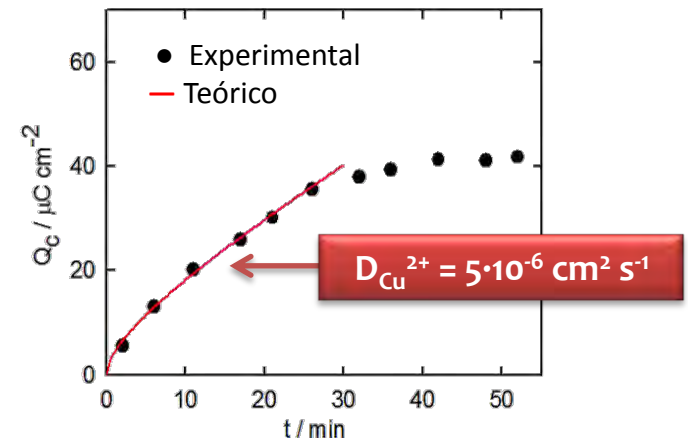
$$Q = 45 \mu\Omega^{-1} \text{ s}^{0.91} \text{ cm}^{-2}$$

$$n = 0.91$$

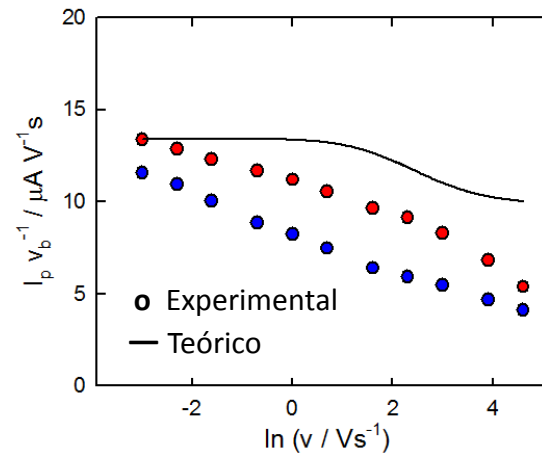
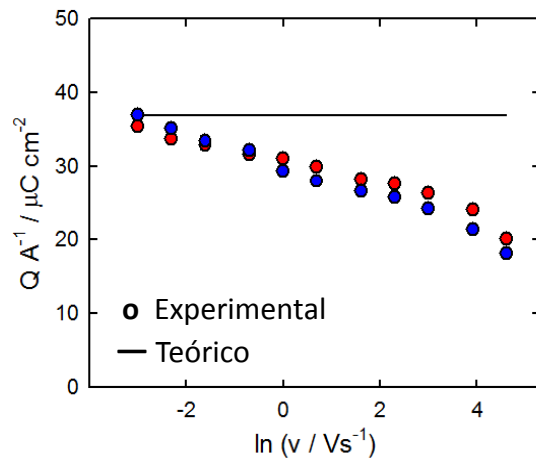
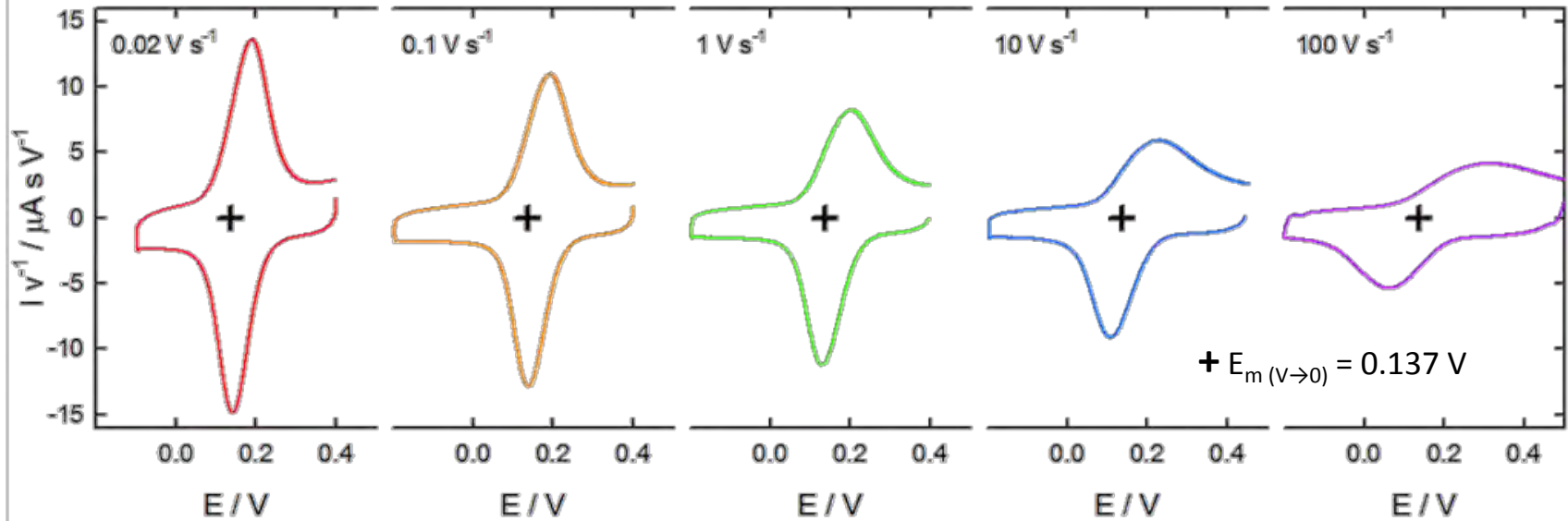
Adsorción de Cu^{2+} sobre la SAM



Integración

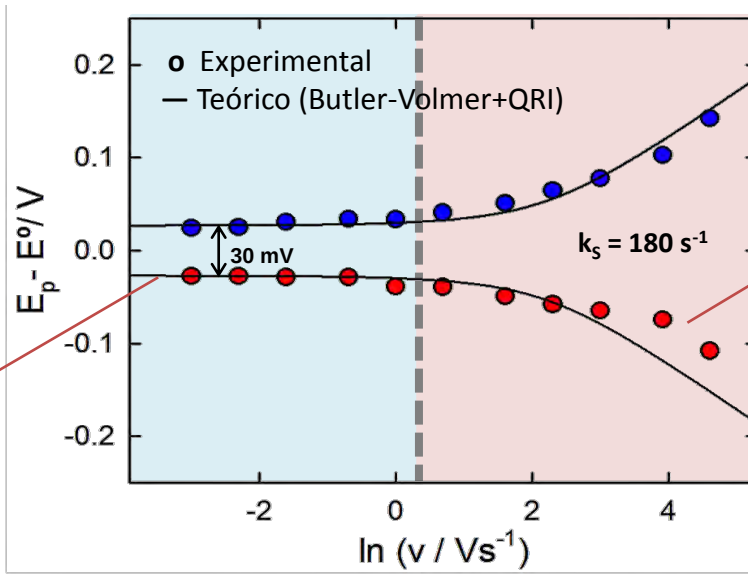
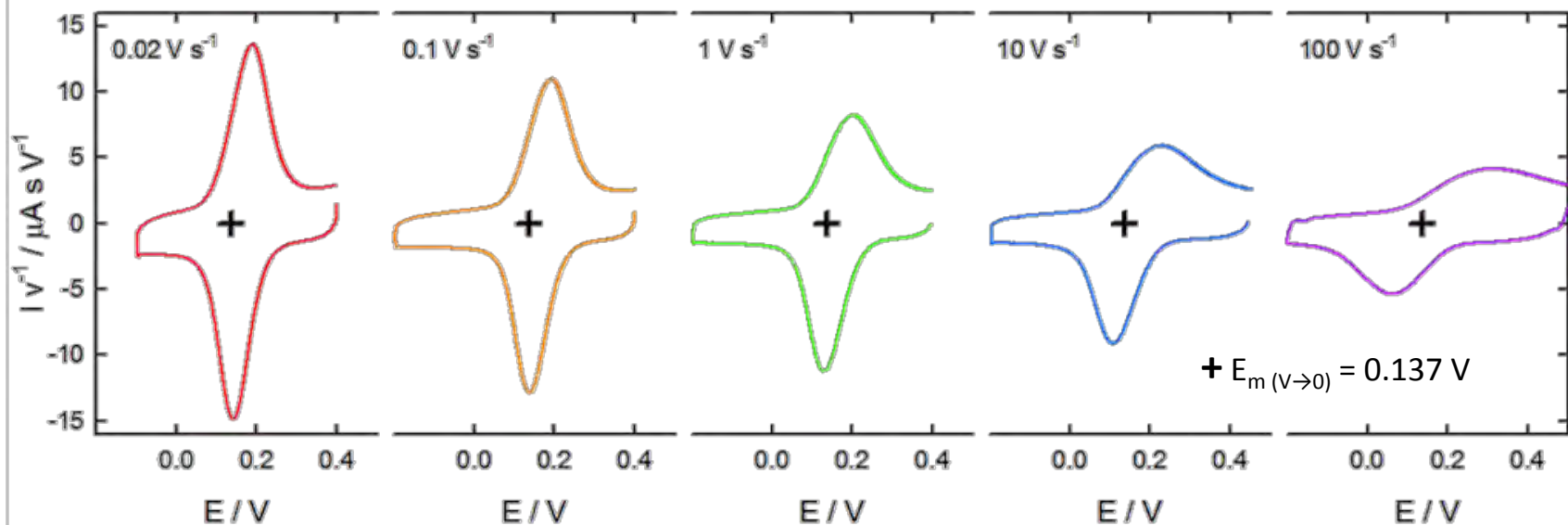


Transferencia Electrónica del Cu^{2+} Inmovilizado sobre la SAM



**Electrorreactividad
Parcial**

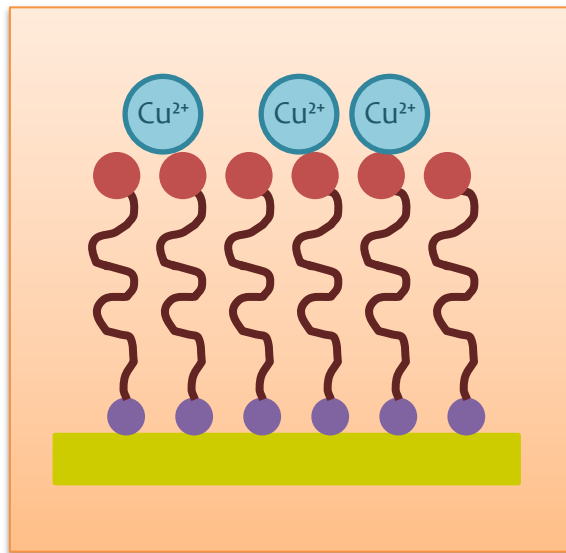
Transferencia Electrónica del Cu^{2+} inmovilizado sobre la SAM



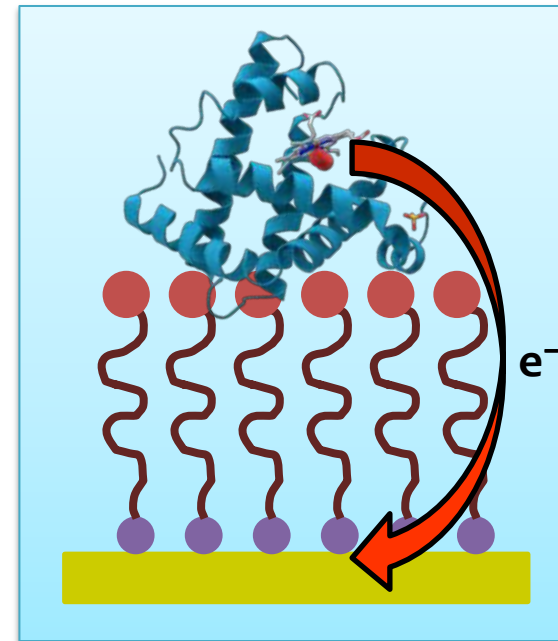
Cuasi-reversibilidad
Inusual

Asimetría
Cinética

Sistema
Biomimético



Electrodo
Proteico





Dpto. de Química Física
Facultad de Química
Universidad de Sevilla

GRACIAS POR SU ATENCIÓN

Inmaculada Márquez Escudero