



SOLICITUD DE INSCRIPCIÓN DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Curso académico 2017/2018 - Fase 1

Datos personales

Documento de identidad	Apellidos	Nombre
20224635E	HUMANES PÉREZ	IRENE
Correo electrónico	Correo electrónico UCO	Teléfono/s
iirehp@gmail.com	q12hupei@uco.es	697803684 / 632672800

Datos del Plan de Investigación

Programa de Doctorado
Electroquímica, ciencia y tecnología
Título de la Tesis Doctoral
Caracterización fisicoquímica de material nanoestructurado formado por ensamblaje de polímeros sobre oro

Director/es

Apellidos, Nombre	Documento	Rol	Orden
PINEDA RODRIGUEZ, MARIA TERESA	28677306D	Director/a	1

Otros datos	Firma
- Categoría: CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD - Departamento: QUÍMICA FÍSICA Y TERMODINÁMICA APLICADA	

Se informa que el proyecto de tesis puede ser desarrollado en el periodo señalado por la normativa de Doctorado de la Universidad de Córdoba, y que cuenta con los medios y financiación necesarios.

Córdoba, 16 de marzo de 2018

El/la responsable de la línea de investigación

BLAZQUEZ RUIZ
MANUEL -
75356026E

Firmado digitalmente por
BLAZQUEZ RUIZ MANUEL -
75356026E
Fecha: 2018.03.17 17:14:50
+01'00'

Fdo.: MANUEL BLAZQUEZ RUIZ

Firma del/de la solicitante



Fdo.: Irene Humanes Pérez

El/la responsable del grupo PAIDI de investigación

BLAZQUEZ
RUIZ MANUEL
- 75356026E

Firmado digitalmente
por BLAZQUEZ RUIZ
MANUEL - 75356026E
Fecha: 2018.03.17
17:15:33 +01'00'

Fdo.: _____

MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Describir brevemente las razones por las cuales se considera pertinente plantear esta investigación y, en su caso, la hipótesis de partida en la que se sustentan los objetivos del proyecto de tesis

Este proyecto de Tesis Doctoral se enmarca en el estudio de interfases funcionales con propiedades biocompatibles. El objetivo de este trabajo es la caracterización de revestimientos poliméricos formados sobre metales, en particular sobre oro, con diferente tamaño, forma y características superficiales. Para ello se hace uso de la estrategia de construcción conocida como *grafting from*, que está basada en una aproximación *bottom-up*, en la que las cadenas poliméricas crecen mediante un proceso de polimerización iniciada en la superficie, a partir de un sustrato modificado con grupos funcionales apropiados, que pueden iniciar una reacción de polimerización a partir de los monómeros. De esta forma, pueden prepararse ensamblados de polímeros anclados en la superficie con alta densidad de empaquetamiento. La obtención de estos materiales híbridos, tanto en tamaño nanométrico como en sustratos macroscópicos y su caracterización, constituye el paso inicial e imprescindible para su uso posterior en aplicaciones tanto en sistemas biológicos como tecnológicos.

2. Indicar los antecedentes y resultados previos que avalan la validez de la hipótesis de partida

Las propiedades interfaciales de los metales como adhesión, fricción, mojado, así como las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas se pueden modificar mediante revestimientos poliméricos. Los métodos industriales buscan la optimización a través de metodologías que permitan preparar capas poliméricas con espesores que van desde los nanómetros a las micras. De esta forma, la necesidad de proteger las superficies metálicas de manera industrial contra la corrosión, incrustaciones de material biológico, etc., ha dado lugar al inicio de líneas de investigación que persiguen la modificación de superficies con polímeros, convirtiéndose el crecimiento de polímeros *brushes*, en sustratos de distinta naturaleza y forma, en un tema de gran interés debido a las importantes aplicaciones como recubrimientos anti-corrosivos, máscaras para grabados, litografías, anti-incrustaciones, tratamientos contra el hielo y en superficies fotocatalíticas.¹⁻⁴

A diferencia de los métodos tradicionales, el control de los revestimientos poliméricos ultra-delgados (decenas de nanómetros) requiere considerar diferentes criterios como la naturaleza de la afinidad química entre el polímero y el metal y el número y la densidad de puntos de anclaje. En este sentido, la polimerización iniciada en la superficie (SI) genera ensamblados de alta densidad superficial de cadenas poliméricas con terminación de cadena. Aunque hay numerosas técnicas para preparar estos ensamblados, las más utilizadas son el anclaje de polímeros apropiadamente funcionalizados a una superficie que presente los grupos reactivos complementarios (*grafting to*) o la polimerización del monómero de interés a partir de una superficie modificada con un iniciador apropiado o agente de transferencia de cadena (*grafting from*).

La polimerización radical controlada iniciada en superficie (SI-ATPR) es un tipo de modificación superficial que utiliza la técnica *grafting-from* para actuar sobre las propiedades superficiales.⁵ En la técnica SI-ATPR, el control se alcanza a través de la regulación del átomo de halógeno entre el sitio radical activo y el estado durmiente inactivo.⁶ Se han usado diferentes tipos de estrategias químicas para unir covalentemente a los iniciadores ATPR e inmovilizarlos en

diferentes tipos de superficies.^{7,8} En ATPR, el anclaje del iniciador al sustrato es el primer paso necesario y crucial para la preparación de la película de forma exitosa. Los tioles en oro son los sistemas ideales para esto ya que permiten producir interfases bien definidas. Así, los iniciadores de radicales basados en mercapto-derivados depositados en oro forman las conocidas monocapas autoensambladas (SAMs), que proporcionan películas orgánicas delgadas bajo condiciones ambientales.⁹ La metodología ATPR puede llevarse a cabo a partir de SAMs que posean grupos terminales funcionalizados con iniciadores radicálicos. De esta forma, los polímeros pueden injertarse en la superficie de la SAM.¹⁰

Las polimerizaciones injertadas en superficie representan, por tanto, una caja de herramientas versátiles para generar ensamblados de cadenas poliméricas densamente empaquetadas. Los polímeros injertados a suficientemente cortas distancias inter-cadena se ven forzados a mantener una conformación extendida. Esta característica es lo que constituye la base de las propiedades únicas que muestran estas películas. Aunque el efecto en las propiedades de estos materiales está bien establecido, sólo recientemente se ha comunicado que la tensión de la cadena en las películas poliméricas injertadas en la superficie impacta en su estabilidad-reactividad. Este punto de vista presenta a la polimerización SI como una herramienta mecano-química polimérica. La ausencia de un campo de fuerza externo para inducir la elongación de la cadena junto con la posibilidad de modular la tensión de la misma variando el peso molecular del polímero y la densidad de injertos, en conjunción con las interacciones electrostáticas y nano-inclusiones que pueden estar presentes dentro de los injertos poliméricos, hace de esta tecnología una herramienta atractiva para estudiar y entender los efectos de la conformación de la cadena polimérica

en la estabilidad-reactividad de los polímeros injertados en superficie.

Así, la densidad del injerto en la superficie tiene importantes consecuencias en la conformación de la cadena polimérica. Si las cadenas se injertan en la superficie suficientemente juntas, las interacciones inter-cadena repulsivas estéricas forzarán a las cadenas a estirarse y adoptar una conformación de cadena extendida, lejos de la más favorecida conformación random-coil que adoptarían en un buen disolvente. La conformación de cadena extendida es uno de los detalles clave que distingue a los polímeros densamente injertados con cadenas terminales de la mayoría de los polímeros en disolución o en estado sólido que, en general, adoptarían una conformación coil.

3. Enumerar brevemente y describir con claridad, precisión y de manera realista (es decir, acorde con la duración prevista de la tesis) los objetivos concretos que se persiguen

1. Caracterización de sustratos de oro de diferente tamaño y forma.

Se pretende trabajar con sustratos de oro de tamaño macroscópico, tanto poli- como monocristalinos. Estos sustratos deben caracterizarse previamente a su utilización con el objeto de obtener un punto de partida reproducible. Asimismo, se llevará a cabo un trabajo de caracterización de los nanomateriales de oro que serán previamente sintetizados siguiendo los protocolos disponibles en el grupo de investigación en el que se encuadra esta Tesis Doctoral. Las técnicas de caracterización que se emplearán van desde las electroquímicas (voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)), a las espectroscópicas (UV-visible, Infrarrojo, Raman, entre otras), las microscopías (transmisión electrónica (TEM) y de barrido electrónico (SEM)), difracción de rayos X y la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS).

2. Estudio de la modificación de los sustratos mediante monocapas autoensambladas (SAMs) y su transformación en iniciadores radicálicos.

El punto de partida para la obtención de los diferentes sistemas de estudio será la formación de SAMs de alcanotioles funcionalizados tanto con grupos amino como alcohol y su derivatización utilizando moléculas que actúan como iniciadores de radicales que son capaces de interaccionar con los grupos terminales de la SAM. Para los casos en que se precise un diseño de la superficie o un menor empaquetamiento, se prepararán SAMs mixtas en las que los grupos reactivos se diluirán con grupos que se mantengan inertes. Estos ensamblajes se llevarán a cabo tanto en sustratos macroscópicos como nanométricos y, por tanto, se utilizarán diferentes aproximaciones en cada caso. En el caso de sustratos macroscópicos se trabajará con aproximaciones de interfaces bi-dimensionales (2D) y, en el de los nanomateriales, se utilizarán las metodologías típicas para coloides en dispersión o disolución. Las técnicas experimentales que servirán para la caracterización tanto estructural como funcional de los diferentes sistemas serán las citadas en el apartado (1).

3. Crecimiento de polímeros *brushes* a partir de las superficies modificadas con SAMs.

Para el crecimiento de los polímeros a partir de las superficies funcionalizadas se empleará fundamentalmente la metodología de polimerización radical controlada iniciada en superficie (SI-ATRP) citada en la sección de antecedentes. Para ello se utilizarán monómeros que den lugar a polímeros de cadena lineal con un solo componente y se estudiarán las condiciones en las que estos materiales híbridos presentan propiedades anti-incrustantes con respecto a proteínas, fundamentalmente, aquellas contenidas en el plasma sanguíneo. La caracterización estructural y funcional de estos sistemas permitirá establecer las condiciones que hacen de estos materiales buenos candidatos para su utilización como material biocompatible y, en el caso en que no muestren buenas propiedades para ello, se ensayarán sus propiedades como sistemas dosificadores de fármacos.

4. Especificar brevemente el diseño experimental (en su caso) o el trabajo empírico a realizar en términos de metodología y procedimientos objetivables, o indicar 3 publicaciones de los últimos 6 años del director/es en las que se utilice dicha metodología

Alain R. Puente-Santiago, Guadalupe Sánchez-Obrero, Teresa Pineda, Manuel Blázquez, Rafael Madueño. Influence of Patterning in the Acid-Base Interfacial Properties of Homogeneously Mixed CH₃- and COOH-Terminated Self-Assembled Monolayers. J. Phys. Chem. C 2018, 122, 2854-2865. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11878

Rafael del Caño, Lucia Mateus, Guadalupe Sánchez-Obrero, José M. Sevilla, Rafael Madueño, Manuel Blázquez, Teresa Pineda. Hemoglobin bioconjugates with surface-protected gold nanoparticles in aqueous media: The stability depends on solution pH and protein properties. J. Colloid Interface Sci. 2017, 505, 1165-1171. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.07.011

Alain R. Puente-Santiago, Teresa Pineda, Manuel Blázquez. Rafael Madueño. Formation of 2-D Crystalline Intermixed Domains at the Molecular Level in Binary Self-Assembled Monolayers from a Lyotropic Mixture. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 8595-8606. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12271

5. Referencias bibliográficas (máximo 10, de gran relevancia para el trabajo que se emprende) que han debido ser mencionadas de manera precisa en los apartados 2 y 4

1. Friis, J. E.; Brøns, K.; Salmi, Z.; Shimizu, K.; Subbiahdoss, G.; Holm, A. H.; Santos, O.; Pedersen, S. U.; Meyer, R. L.; Daasbjerg, K.; Iruthayaraj, J., Hydrophilic Polymer Brush Layers on Stainless Steel Using Multilayered ATRP Initiator Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (44), 30616-30627.
 2. Chen, H.; Zhang, M.; Yang, J.; Zhao, C.; Hu, R.; Chen, Q.; Chang, Y.; Zheng, J., Synthesis and Characterization of Antifouling Poly(N-acryloylaminoethoxyethanol) with Ultralow Protein Adsorption and Cell Attachment. *Langmuir* **2014**, 30 (34), 10398-10409.
 3. Chernyy, S.; Järn, M.; Shimizu, K.; Swerin, A.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K.; Makkonen, L.; Claesson, P.; Iruthayaraj, J., Superhydrophilic Polyelectrolyte Brush Layers with Imparted Anti-Icing Properties: Effect of Counter ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (9), 6487-6496.
 4. Yoon, M.; Lee, J.-E.; Jang, Y. J.; Lim, J. W.; Rani, A.; Kim, D. H., Comprehensive Study on the Controlled Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Hybrid Au/ZnO Systems Mediated by Thermoresponsive Polymer Linkers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (38), 21073-21081.
 5. Hui, C. M.; Pietrasik, J.; Schmitt, M.; Mahoney, C.; Choi, J.; Bockstaller, M. R.; Matyjaszewski, K., Surface-Initiated Polymerization as an Enabling Tool for Multifunctional (Nano-)Engineered Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (1), 745-762.
 6. Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, 45 (10), 4015-4039.
 7. Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schuwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H. A., Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (11), 5437-5527.
 8. de los Santos Pereira, A.; Sheikh, S.; Blaszykowski, C.; Pop-Georgievski, O.; Fedorov, K.; Thompson, M.; Rodriguez-Emmenegger, C., Antifouling Polymer Brushes Displaying Antithrombogenic Surface Properties. *Biomacromolecules* **2016**, 17 (3), 1179-1185.
 9. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (4), 1103-1169.
 10. Park, C. S.; Lee, H. J.; Jamison, A. C.; Lee, T. R., Robust Thick Polymer Brushes Grafted from Gold Surfaces Using Bidentate Thiol-Based Atom-Transfer Radical Polymerization Initiators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (8), 5586-5594.
-