



# **Superficies conmutables basadas en monocapas autoensambladas de moléculas electroactivas**

**Francisco Javier Casado Montenegro**

TESIS DOCTORAL

Programa de Ciencias de los Materiales

Directoras: Dr. Marta Mas Torrent y

Prof. Concepció Rovira Angulo

Tutor: Dr. Adelina Vallribera

Departament de Química

Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona

2015

## CAPITULO 3. Modificación de las propiedades superficiales utilizando monocapas de moléculas electroactivas.

### 1. Introducción.

La posibilidad de posicionar una variedad importante de grupos funcionales en la superficie de sustratos mediante su modificación con SAMs, ha resultado en el diseño y preparación de muchos materiales con energías y propiedades superficiales específicas tales como mojabilidad, adhesión y fricción.<sup>219,220</sup>

En ocasiones, los grupos funcionales terminales en las SAMs constituyen los centros reactivos para llevar a cabo modificaciones químicas posteriores.<sup>221</sup> En este contexto, SAMs con los grupos funcionales terminales  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$  son comúnmente utilizadas para promover procesos de síntesis superficial debido a la reactividad y polaridad que caracteriza a estas especies. En el caso particular de las SAMs que presentan ácidos carboxílicos terminales, una estrategia típica de modificación química consiste en el tratamiento del sustrato con  $\text{SOCl}_2$  en fase gaseosa para generar recubrimientos con el respectivo cloruro de ácido superficial.<sup>222</sup> Como es de esperar, los sustratos que resultan de esta reacción son sumamente reactivos y pueden tratarse posteriormente con nucleófilos, tales como alcoholes o aminas, para formar cuantitativamente bicapas con los ésteres y amidas respectivas.

La reacción de estos cloruros de ácido con aminas para formar la amida correspondiente puede llevarse a cabo mediante técnicas típicas de síntesis peptídica utilizando activadores basados en carbodiimidias. Bowden y colaboradores, enlazaron SAMs de ácidos mercaptocarboxílicos en oro con los grupos lisina ( $\text{R-NH}_2$ ) de moléculas de citocromo "c" utilizando EDC (clorhidrato de 1-etil-3-(3-(dimetilamino)-propil)-carbodiimida) como activador.<sup>223</sup> Es interesante señalar que la técnica de formación de enlaces peptídicos en la superficie de SAMs, puede utilizarse también de forma inversa al tratar aminas superficiales con ácidos carboxílicos en disolución.

Otra aplicación importante en el campo de la química de las SAMs es su utilización como plantilla para la fabricación de películas orgánicas multimoleculares, que son preparadas a partir de la incorporación secuencial de monocapas. La principal diferencia entre la modificación polimérica de electrodos y los recubrimientos basados en SAMs es que en estos últimos se debería conservar la orientación de los grupos funcionales que se van incorporando en dicha película. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que algunos defectos que aparecen en el sustrato se propagan conforme crece la multicapa y terminan por destruir el orden molecular del recubrimiento.<sup>15</sup> No obstante, Tillman logró construir una película multimolecular donde los defectos no se propagaban a medida que el espesor de ésta iba aumentando, es decir, era una película ordenada.<sup>224</sup>

En ocasiones, la aplicación de especies electroactivas es muy interesante para estudiar mediante técnicas de electroquímica comunes (como la voltametría cíclica), las interacciones específicas en las interfase de los distintos sustratos.<sup>225,226</sup> Un

ejemplo de esto ha sido estudiado por Kaifer y sus colaboradores.<sup>147</sup> En este trabajo, SAMs mixtas electroactivas de un derivado de Ferroceno y un alcanotiol de similar longitud de cadena, son utilizadas para investigar las propiedades de asociación de un calixareno anfifílico con moléculas de ferroceno confinadas sobre una superficie de oro. Como se muestra en la Figura 3.1, la asociación del receptor anfifílico con las unidades electroactivas de ferroceno resulta en un cambio importante en el microambiente que rodea a la unidad electroactiva. En los experimentos de voltametría cíclica de este sistema se observa un desplazamiento del potencial de oxidación del ferroceno hacia valores más positivos debido, sin duda alguna, a la asociación interfacial entre las dos moléculas distintas. Esta dificultad de oxidación electroquímica de la especie organometálica es debida a la pérdida de estabilidad del catión del ferroceno al encontrarse en un ambiente hidrofóbico.

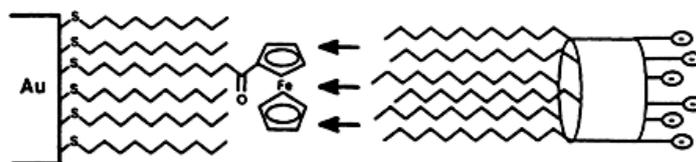


Figura 3.1 Representación esquemática de la SAM que contiene un derivado de ferroceno tiolado que interacciona de forma no covalente con derivados de calixarenos.<sup>147</sup>

Otro ejemplo de interacción no covalente entre una molécula confinada sobre la superficie y una molécula electroactiva, en este caso, el fullereno C<sub>60</sub>, ha sido estudiado por Echegoyen.<sup>227</sup> De esta forma, la interacción electrostática entre los grupos -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> de la molécula de cistamina unida a una superficie de oro y los éteres corona de un derivado de fullereno C<sub>60</sub>, puede ser explotada para detectar la formación de bicapas que incorporan moléculas electroactivas de C<sub>60</sub> mediante técnicas electroquímicas (Figura 3.2). Además, es muy importante el pH de la disolución electrolítica para que haya presencia de cargas positivas en la molécula de cistamina. Por ello, es de una gran importancia la determinación de las propiedades ácido-base de los distintos grupos funcionales de las moléculas que forman parte de una monocapa.

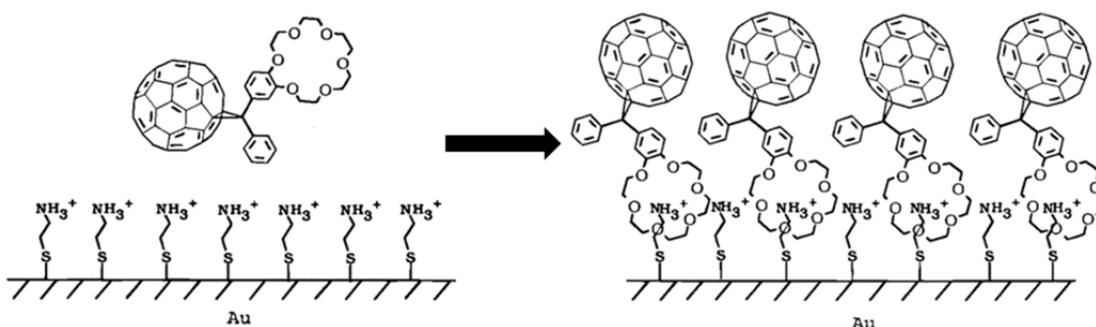


Figura 3.2. Representación esquemática de la SAM que contiene grupos de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> que interaccionan de forma no covalente con derivados de fullereno C<sub>60</sub> funcionalizados con éteres corona.<sup>227</sup>

Otro ejemplo que trata sobre cómo afectan las propiedades ácido-base de los grupos funcionales de la superficie fue descrito por Kaifer y colaboradores.<sup>228</sup> En este

caso, en SAMs de ácidos mercaptocarboxílicos se adhieren electrostáticamente polielectrolitos electroactivos basados en 4,4'-bipiridina. Los grupos  $-\text{COOH}$ , tienen carácter más ácido cuando están en disolución que cuando forman parte de la SAM. Este efecto puede ser debido a dos posibilidades: a) formación de puentes de hidrógeno entre la SAM y la el derivado de la bipyridina o b) la repulsión electrostática que los grupos carboxilato, densamente empaquetados, experimentan en la interfase cuando se ionizan.

El estudio de la formación de interacciones no covalentes en SAMs, se ha realizado no solo en superficies planas, sino también se ha descrito la preparación y caracterización de SAMs en nanopartículas de oro. Por ejemplo, Kaifer consiguió preparar este tipo de nanopartículas con derivados de  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD).<sup>229</sup> En la figura 4.3, se ilustra como las  $\beta$ -CDs de las nanopartículas son capaces de asociar compuestos que, por sus dimensiones, pueden incluirse selectivamente en la cavidad del receptor molecular. De esta manera, la presencia de compuestos con grupos de reconocimiento múltiples en la disolución como el caso del derivado de ferroceno que se presenta en la Figura 3.3, es capaz de promover la agregación de nanopartículas mediante fenómenos de interacción no covalente.

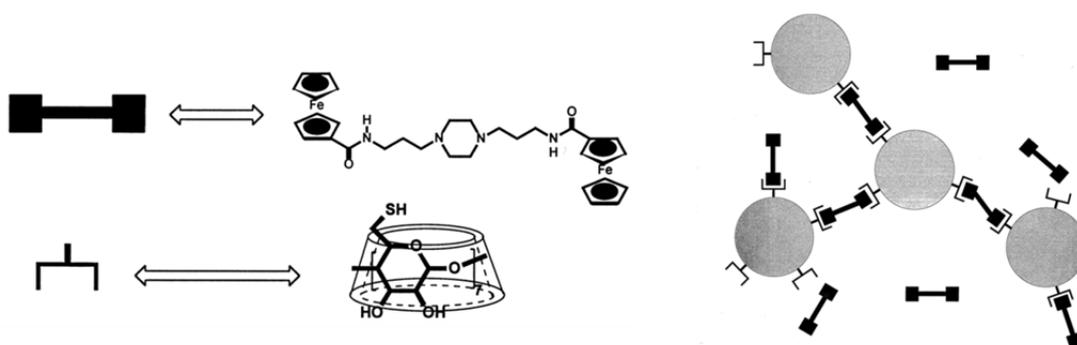


Figura 3.3. SAM de  $\beta$ -CD sobre nanopartículas de oro y su agregación debido a interacciones no covalentes con la molécula de tipo bi-ferroceno.<sup>229</sup>

Un aspecto interesante relacionado con las SAMs que poseen una carga superficial (por ejemplo los grupos  $-\text{COO}^-$  ó  $-\text{NH}_3^+$ ), consiste en la capacidad de estos sustratos modificados para controlar la agregación, electrostáticamente ordenada, de compuestos anfífilicos en disolución. Por ejemplo, se ha descrito el uso de técnicas como la voltametría cíclica y FT-IR para demostrar que la presencia de carboxilatos en electrodos funcionalizados de oro son capaces de controlar la agregación ordenada de ciclodextrinas anfífilicas que presentan cargas positivas en uno de sus extremos.<sup>230</sup> En la Figura 3.4, se muestra esquemáticamente la agregación más controlada de las amino-ciclodextrinas cuando la superficie está funcionalizada con una monocapa de carboxilatos que cuando la superficie no está funcionalizada, siendo entonces la agregación poco densa y muy desordenada. Esto se justifica sobre todo por la atracción electrostática de las dos especies cargadas tanto de la superficie ( $-\text{COO}^-$ ) como de la ciclodextrina ( $-\text{NH}_3^+$ ), lo que está claramente relacionado con el pH de la disolución, en este caso, neutro.

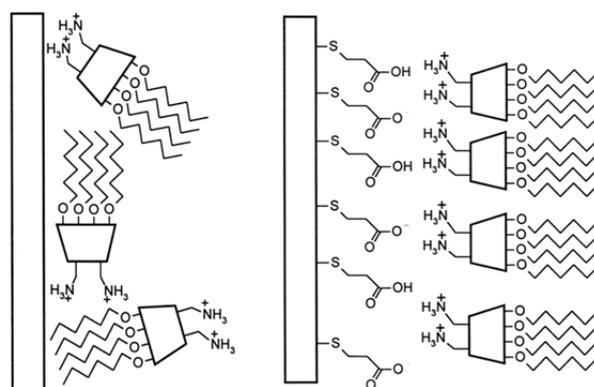


Figura 3.4. Agregación de las amino-ciclodextrinas sobre una superficie sin funcionalizar (izquierda) o sobre una superficie funcionalizada con una monocapa con grupos carboxilatos terminales (derecha).<sup>230</sup>

Este tipo de superficies abre un gran abanico de aplicaciones de importancia tecnológica, entre las que destaca el diseño y construcción de sensores electroquímicos. Un ejemplo de este tipo de sensores lo constituye el electrodo modificado con  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) tiolada.<sup>24</sup> Este sensor funciona debido a la gran afinidad que tiene el ferroceno con la cavidad hidrofóbica de la  $\beta$ -CD, siendo capaz de detectar concentraciones de ferroceno tan bajas como 5 mM.

La funcionalización de superficies también se ha explotado para el reconocimiento de iones, tanto cationes como aniones. Este tipo de sensores es muy importantes especialmente para reconocer cationes metálicos debido a su gran toxicidad y permanencia. De esta forma, uno de los métodos más frecuentes es la inmovilización de los receptores sobre el electrodo para unirse a los iones metálicos que son, en este caso, activos electroquímicamente. Uno de los trabajos iniciales fue llevado a cabo por Rubinstein y colaboradores, que prepararon una SAM mixta entre tio-bis(etilacetoacetato) (TBEA) y *n*-octadecilmercaptano o *n*-octadeciltriclorosilano.<sup>231</sup> Con estas SAMs fueron capaces de captar iones divalentes tales como  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$  sobre la superficie del electrodo (Figura 3.5). Mandler y colaboradores describieron un método para la determinación electroquímica de niveles de  $\text{Cd}^{2+}$  muy bajos en una disolución tampón de acetato utilizando monocapas de ácido  $\omega$ -mercaptocarboxílico sobre electrodos de mercurio u oro.<sup>232</sup> Descubrieron que la sensibilidad y selectividad es superior cuando la cadena de los ácidos carboxílicos es más corta.

Además, también se ha realizado la detección de iones metálicos inactivos. Esto se puede llevar a cabo si las propiedades del receptor son alteradas por la unión y, si esta variación puede ser detectada. En estos casos, la molécula receptora es, normalmente la electroactiva y está unida al electrodo de trabajo formando la monocapa. Los grupos liderados por Bryce, Echegoyen y Sallé han trabajado intensamente incorporando derivados de tetratíafulvalenos (TTFs) modificados con éteres corona en electrodos, observando que, después de la exposición de estas SAMs a disoluciones acuosas de metales alcalinos, el potencial de oxidación de la primera onda redox sufre un desplazamiento dependiendo del metal atribuida al efecto inductivo en la polarizabilidad del TTF impuesta por la unión con dicho metal (Figura 3.6a).<sup>90,233–236</sup> Otro ejemplo ha sido estudiado por Echegoyen para la extracción del  $^{137}\text{Cs}^+$ , el cual es reconocido cuando una SAM de *p*-tertbutilcalix[4]corona-6 está en

conformación 1,3-alterna en vez del isómero con forma cónica (Figura 3.6b).<sup>237</sup> En este caso, las moléculas que forman la SAM no son electroactivas y la detección se consigue evaluando la respuesta del electrodo frente a un par redox que se encuentra en la disolución. De esta forma, cuando transcurre la complejación con el  $^{137}\text{Cs}^+$  se da una repulsión entre dicho complejo y el par redox  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  provocando la reducción de la transferencia electrónica entre el par redox y la SAM, es decir, casi desaparece la señal de CV que se observa cuando no tiene lugar dicha complejación.

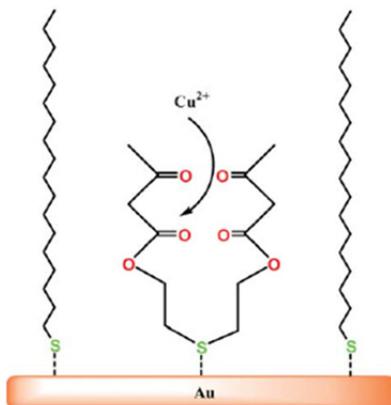


Figura 3.5. SAM mixta de TBEA y n-octadecilmercaptano para el reconocimiento de iones metálicos divalentes.<sup>231</sup>

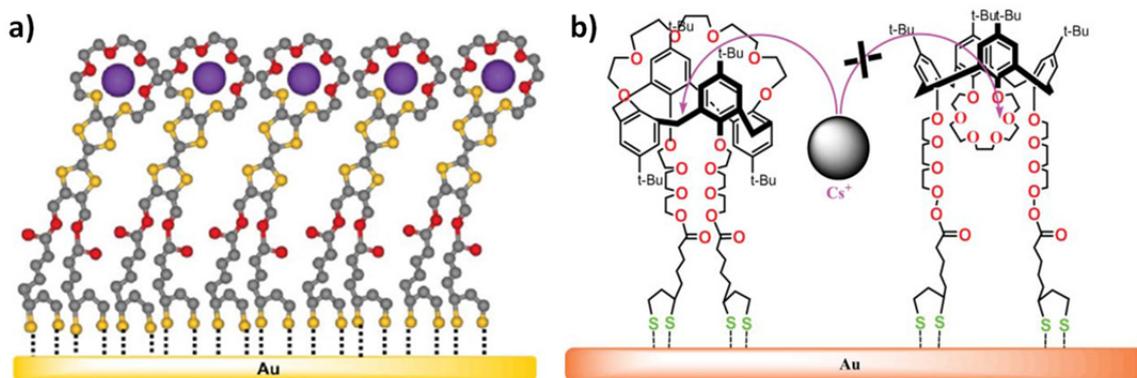


Figura 3.6. Representación esquemática de a) unión del  $\text{K}^+$  (violeta) con las SAMs de TTF sobre el electrodo de oro<sup>90,235,236</sup> y b) reconocimiento de  $\text{Cs}^+$  por la SAM de conformación 1,3-alterna de un derivado de calix[4]corona-6.<sup>237</sup>

Respecto al reconocimiento de aniones, hay una gran variedad de metodologías debido a sus diferentes tamaños, formas y grados de solvatación. Astruc y colaboradores funcionalizaron nanopartículas de oro con SAMs mixtas de dodecanotiol y aminoferrocenil alcanotioles (AFAT) formando coloides solubles en diclorometano que exhiben comportamiento redox (Figura 3.7a).<sup>150</sup> Estos sistemas presentan desplazamientos de potencial redox en presencia de oxoaniones tipo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HSO}_4^-$  mientras que no son afectados por iones tipo  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ .

Un derivado de calix[6]corona-4 (C6C4TE) con un éster del ácido tióctico fue usado para interactuar con aniones a través de puentes de hidrógeno (Figura 3.7b).<sup>238</sup> Estos receptores inmovilizados sobre la superficie de oro exhiben una afinidad más alta para  $\text{F}^-$  que para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HSO}_4^-$ . Entonces, cuando el ión  $\text{F}^-$  es

capturado por esta SAM, existe una repulsión del par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  que se encuentra en la disolución, disminuyendo drásticamente la intensidad de la señal de CV correspondiente a la transferencia de carga entre el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  y el electrodo.

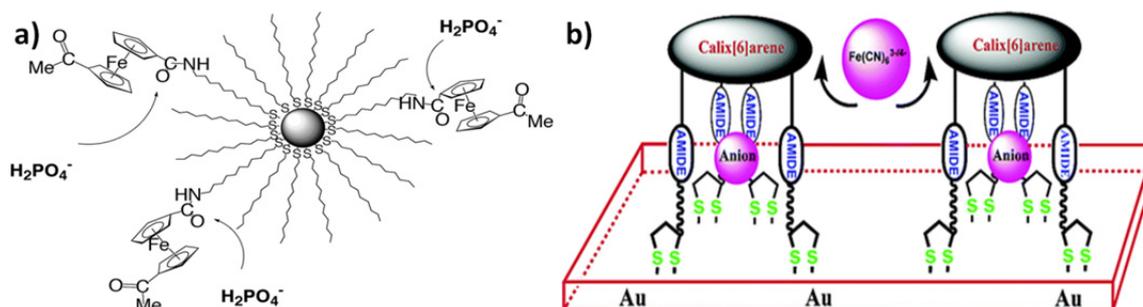


Figura 3.7. Representación esquemática de estrategias utilizadas para el reconocimiento de aniones por una SAM de a) AFAT sobre una nanopartícula<sup>150</sup> y b) un derivado de calix[6]corona-4.<sup>238</sup>

Las SAMs sobre superficies metálicas también se han aplicado como protectores de la corrosión. Se ha comprobado que las SAMs de alcanotioles son excelentes inhibidores de la reducción del oxígeno y, no son fácilmente destruidos por los radicales libres durante la reducción del oxígeno. La resistencia a la corrosión de un n-alcanotiol fue investigada, en primer lugar, por Laibinis y Whitesides bajo condiciones atmosféricas normales.<sup>28</sup>

Solo se han descrito unos pocos estudios de SAMs que tratan de moléculas aromáticas contra la corrosión de metales en comparación al gran número de estudios realizados con n-alcanotioles. Hackerman y Khaled estudiaron las propiedades de inhibición de una serie de o-anilinas sustituidas para evitar la corrosión del cobre.<sup>239</sup> Todos estos compuestos exhibieron inhibición de la corrosión frente a disoluciones de HCl. Otro ejemplo de inhibición de corrosión fue descrito por Appa Rao y colaboradores cuando utilizaron un derivado de [1,2,4]-triazol para formar una SAM sobre cobre proporcionando una excelente protección de la corrosión en disoluciones acuosas de 0.02 M de HCl y 0.02 M de NaCl.<sup>240</sup>

Como mencionamos anteriormente, la mojabilidad de la superficie es un parámetro clave que debe ser estudiado, estando íntimamente relacionada con la estructura química del material y la topología física superficial.

Hace más de 200 años, un físico inglés, Thomas Young, describió las fuerzas que actúan sobre la difusión de una gota de líquido sobre una superficie (Figura 3.8). El llamado ángulo de contacto ( $\theta$ ) de la gota está relacionado con las energías que actúan entre las fases sólido-líquido ( $\gamma_{\text{SL}}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{\text{SV}}$ ) y líquido-vapor ( $\gamma_{\text{LV}}$ ) como se muestra en la ecuación:

$$\theta = (\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}) / \gamma_{\text{LV}}$$

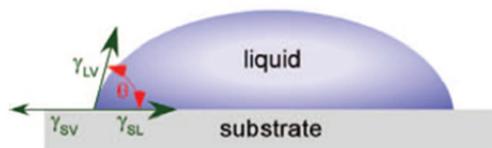


Figura 3.8. Difusión de una gota de líquido sobre un sustrato completamente liso.

La expresión dada por la ecuación anterior es una simplificación siendo válida solamente para superficies que son químicamente homogéneas, lisas y, además, no se tienen en cuenta otras interacciones externas.

El valor del ángulo de contacto depende no solo de la naturaleza de la superficie sino también de la estructura de ésta. De esta forma, el valor del ángulo de contacto de una superficie hidrofóbica lisa es incrementado cuando la superficie tiene un estructura rugosa (Figura 3.9).<sup>241</sup> Por ello, tanto la estructuración como la funcionalización de una superficie tiene un efecto muy importante en su hidrofobicidad.

Cuando el líquido es agua, las superficies hidrofóbicas se caracterizan por ángulos de contacto altos, mientras que ángulos de contacto pequeños indican superficies hidrofílicas.

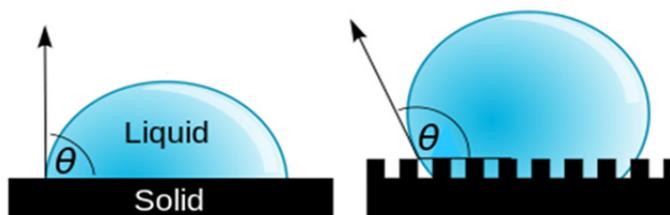


Figura 3.9. Variación del ángulo de contacto dependiendo de la estructuración de la superficie.<sup>241</sup>

SAMs de alcanotioles fluorados han sido intensamente estudiadas para la preparación de superficies hidrofóbicas dando lugar a ángulos de contacto muy altos ( $\theta > 100^\circ$ ).<sup>242</sup>

Por otro lado, las superficies inteligentes o "smart surfaces" consiguen cambiar sus propiedades fisicoquímicas en respuesta a un estímulo externo. Hay algunos ejemplos en los que el cambio en la mojabilidad superficial viene inducido por la luz como puede ser el caso de la isomerización *cis-trans* de azobencenos. Ichimura en el año 2000 describió como se controla la mojabilidad en superficies lisas cubiertas con SAMs de estos derivados, de forma que al irradiar con luz UV la superficie se vuelve más hidrofílica, mientras que si la superficie es expuesta con luz azul, el azobenceno vuelve a su conformación *trans* convirtiendo el sustrato más hidrofóbico.<sup>243</sup>

En muchas ocasiones, la aplicación de un campo eléctrico externo también puede afectar la mojabilidad de la superficie. Un ejemplo de esto fue descrito en 2003 por Lahann y colaboradores, que utilizaron un campo eléctrico para controlar dinámicamente la conformación de SAMs con alcanotioles con grupos carboxilatos

terminales. En este caso, al aplicar un potencial positivo o negativo sobre el sustrato, los grupos carboxilatos de los alcanos terminales eran atraídos o repelidos hacia el sustrato alterando la conformación de los alcanos y, por tanto, variando la mojabilidad superficial (Figura 3.10).<sup>244</sup>

El uso de estímulos eléctricos para controlar las propiedades superficiales es muy atractivo ya que son señales fácilmente integrables. Efectivamente, en la literatura encontramos varios ejemplos de superficies funcionalizadas con moléculas electroactivas que cambian las propiedades de mojabilidad de la superficie al cambiar desde su forma reducida a la oxidada y viceversa. En 2007, Willner describió una SAM mixta constituida por un derivado de quinona y butanotiol sobre oro.<sup>131</sup> En este caso, se observó como al cambiar en un medio acuoso desde la forma reducida (hidroquinona) a la oxidada (quinona) los valores de ángulo de contacto variaron desde 48° a 66°, es decir, las propiedades de mojabilidad variaron siendo la quinona más hidrofóbica que su especie reducida (hidroquinona). En este trabajo, Willner estudió también la variación de la mojabilidad debido a la formación de un complejo aceptor-dador de electrones. Así cuando se introduce el aceptor de electrones  $\pi$  (N,N'-dimetil-4,4'-bipyridinio), que en presencia de la hidroquinona (dador de electrones  $\pi$ ) forma un complejo aceptor-dador el grado de hidrofobicidad de la superficie es disminuido hasta 36° (Figura 3. 11a).

Además, existen algunos radicales orgánicos muy estables, como los perclorotrifetilmetilo (PTM), que pueden ser empleados para funcionalizar distintos sustratos. Particularmente, en nuestro grupo se desarrolló en 2011 un interruptor molecular constituido por un radical de PTM sobre una superficie de oro en el que se investigaron las propiedades de mojabilidad, de forma que, cuando el radical es reducido al anión se ve que la hidrofobicidad disminuye desde 102° a 73° (Figura 3. 11b).<sup>245</sup>

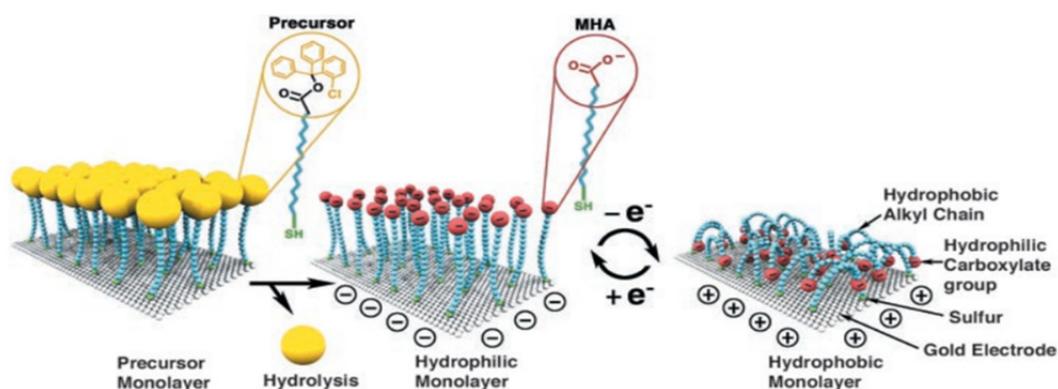


Figura 3.10. Representación idealizada de la transición entre la forma hidrofílica (lineal) e hidrofóbica (doblada) de las distintas conformaciones moleculares.<sup>244</sup>

Por todo ello, podemos afirmar que las SAMs tienen un gran potencial para controlar la mojabilidad de una superficie, lo que tiene un gran interés para una amplia variedad de aplicaciones como superficies que se autolimpian, en microfluídica o para la fabricación de (bio)sensores. Relacionado con esta última aplicación, Uri Sivan y colaboradores estudiaron la afinidad de un anticuerpo con una SAM formada por un derivado de benzoquinona, observándose que al reducir la quinona a la hidroquinona

se rompe dicha interacción y se vuelve a formar cuando la hidroquinona es oxidada nuevamente (Figura 3.12).<sup>128</sup>

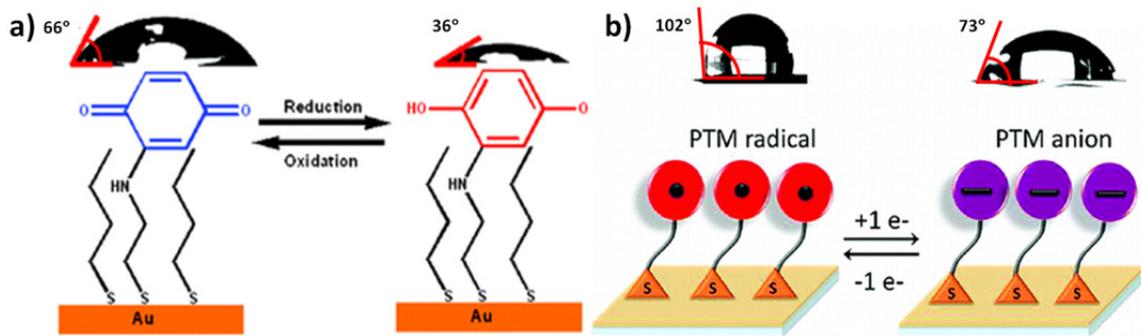


Figura 3. 11. Superficies de oro funcionalizadas con monocapas de moléculas de a) quinona<sup>131</sup> y b) PTM,<sup>245</sup> que varían las propiedades de mojabilidad de la superficie.

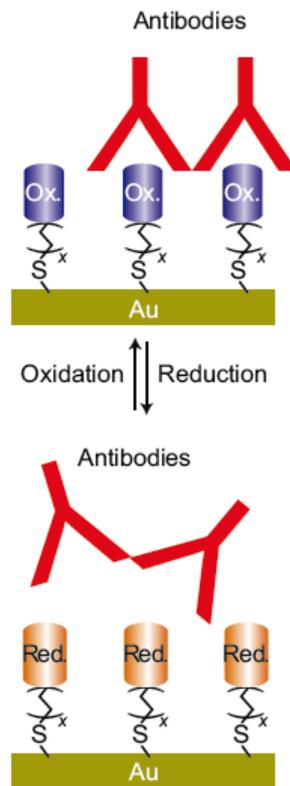


Figura 3.12. Superficie de oro funcionalizada con monocapa de derivado de quinona que varía su afinidad con un determinado anticuerpo al cambiar su estado de oxidación.<sup>128</sup>

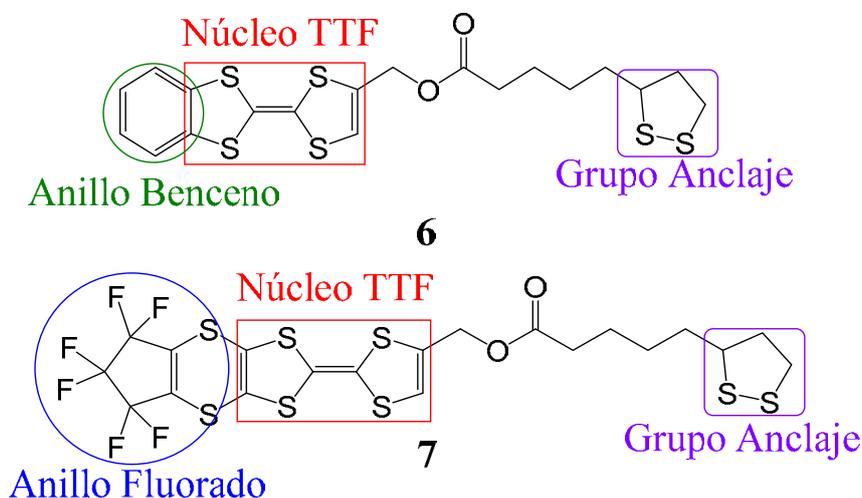
Dado, que como se ha expuesto las SAMs ofrecen un gran potencial para modificar las propiedades de una superficie, lo que les confiere un gran interés tecnológico para una gran variedad de aplicaciones nos propusimos modificar superficies con nuevas SAMs para controlar sus propiedades hidrofóbicas y de reconocimiento molecular.

## 2. Modificación de las propiedades hidrofóbicas de superficies funcionalizadas con Tetratrafalvalenos (TTFs).

Teniendo en cuenta que los tetratrafalvalenos tienen propiedades electroquímicas muy interesantes en las que se diferencian hasta tres estados de oxidación, aquí se plantea utilizar estas moléculas con el objetivo de modificar electroquímicamente las propiedades de hidrofobicidad de una superficie.

### 2.1 Diseño y síntesis de los derivados de TTFs.

Se diseñaron dos nuevos derivados de TTF con distinto grupo funcional terminal y aptos para anclarlos a una superficie de oro. Por ello, ambos derivados de TTF **6** y **7** se diseñaron con un grupo disulfuro, capaz de unirse químicamente sobre sustratos de oro, y distinto grupo funcional en la parte de la molécula que quedará expuesta a la interfase sólido líquido para que confieran distintas propiedades a la superficie (Esquema 3.1). En el caso del TTF **6**, como hemos visto en la sección 2.4, se diseñó con un grupo benceno terminal que es capaz de proporcionar mejores interacciones laterales intermoleculares entre los TTF de la SAM con el objetivo de preparar monocapas más densas. Sin embargo, el TTF **7** tiene como sustituyente un anillo flexible con varios átomos de flúor que quedarán muy expuestos al formar la SAM y, por tanto, conferirán hidrofobicidad a la superficie mientras que por el hecho de ser un sustituyente flexible será peor que el benceno para dar lugar a SAMs muy densas.



Esquema 3.1. Diseño de los derivados de TTF **6** y **7**.

La síntesis del TTF **6** se explicó en el capítulo anterior. Por tanto, solamente explicamos la síntesis del TTF **7**, que fue llevada a cabo en varias etapas (Esquema 3.2). En primer lugar, se sintetizó el derivado de tiona **21** a partir del compuesto de Zn **20** y el cloruro de ácido benzoico con un rendimiento del 77%.<sup>246</sup> Después, el acoplamiento entre **21** y el compuesto fluorado **22** dio lugar al derivado de tiona **23** con un rendimiento del 30%. Este derivado de tiona **23** fue rápidamente convertido a la cetona **24** (84%).<sup>247</sup>



Como ya se ha visto en el capítulo anterior, los TTFs presentan tres estados de oxidación: estado neutro (0), catión-radical ( $\cdot+$ ) y dicatión ( $++$ ). En la Figura 3.13, se muestra la voltametría cíclica del TTF **7**, donde se observan dos picos redox reversibles a  $E^1_{1/2} = +0.56$  V y  $E^2_{1/2} = +0.79$  V vs Ag(s) ( $E^1_{1/2} = +0.74$  V y  $E^2_{1/2} = +0.96$  V vs decametilferroceno), correspondientes a la oxidación de la forma neutra al catión-radical y al dicatión, respectivamente. Además, si comparamos el voltamperograma del TTF **7** con el del TTF **6** (explicado en la sección 2.4), se observa que el primer pico redox del TTF **6** aparece a potenciales más bajos ( $E^1_{1/2} = +0.61$  V vs decametilferroceno) que el TTF **7** debido a que los átomos de flúor de su sustituyente ejercen un efecto inductivo electrón atrayente sobre la nube electrónica del TTF dificultando la formación del catión-radical (Figura 3.13a y b).<sup>85,249,250</sup> Además, en ambas moléculas en disolución se observa un tercer pico a potenciales cercanos a +1.0 V debido a la oxidación irreversible del disulfuro, la cual tiene lugar típicamente entre +0.9 y +1.5 V versus Ag/Ag<sup>+</sup>.<sup>85,251</sup>

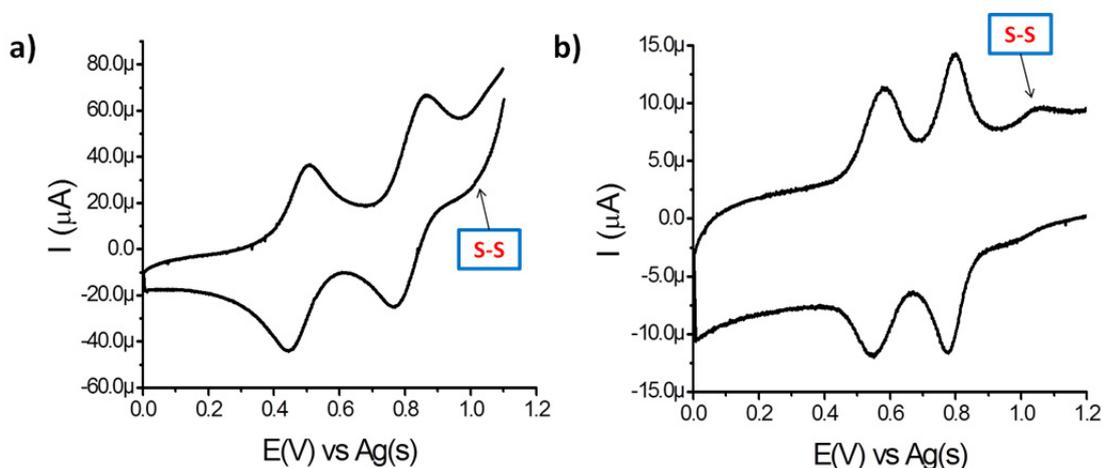


Figura 3.13. Voltamperogramas de: a) TTF **6** y b) TTF **7** vs Ag(s), utilizando dos hilos de Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo a una velocidad de barrido de 0.3 V/s.

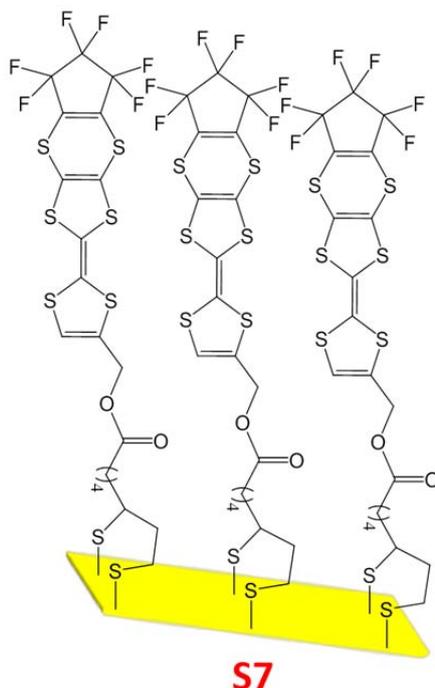
## 2.2. Preparación y caracterización de la SAM de 7 (S7)

La SAM del TTF **7** (**S7**) se formó sobre un sustrato de 50 nm de Au sobre vidrio. Para ello, se utilizó el procedimiento de limpieza explicado en el capítulo anterior para superficies de oro.

Las condiciones optimizadas de formación de la SAM consistieron en sumergir el sustrato limpio inmediatamente en una disolución 1 mM de **7** en tolueno en ausencia de luz y bajo atmósfera de argón durante 72 horas, de las cuales las tres primeras horas la disolución se calentó a 45°C y, posteriormente, se dejó a temperatura ambiente. Después de transcurrir este tiempo, el sustrato funcionalizado se lavó exhaustivamente con tolueno y, finalmente, se secó con un flujo de nitrógeno; obteniéndose **S7** (Esquema 3.3).

Estas SAMs fueron caracterizadas por diferentes técnicas: espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS), voltametría cíclica (CV) y ángulo de contacto (CA).

Respecto al XPS, se comprobó que en su espectro aparece el pico correspondiente a S2p. Se puede observar dos dobletes S2p característicos, correspondientes a los picos S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub>, los cuales tienen una relación de áreas de 2:1 y una separación de 1.2 eV. Uno de los dobletes se atribuye al enlace S-Au, formado al unirse químicamente las moléculas de TTFs a la superficie y el otro a también los átomos de azufre que forman parte del núcleo de TTF.<sup>182</sup> El doblete debido al enlace S-Au presenta los picos a 161.9 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 163.1 eV (S2p<sub>1/2</sub>) y, los átomos de azufre de la unidad de TTF a 163.7 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 164.9 eV (S2p<sub>1/2</sub>). La relación de áreas entre los distintos dobletes obtenida de dicho espectro (2.0:5.6, S<sub>Au</sub>:S<sub>TTF</sub>) está de acuerdo con la teórica (2:6, S<sub>Au</sub>:S<sub>TTF</sub>). También se ha podido observar a 687.6 eV el pico de los átomos de Flúor F1s. Además, se ha comprobado que la relación de áreas entre los átomos de azufre y los de Flúor (S/F) es 1.1, muy similar a la teórica 1.3 (8S/6F).



Esquema 3.3. Representación esquemática de **S7**.

También se caracterizó esta SAM por ToF-SIMS, detectando un pico a una *m/z* de 658 correspondiente al ión molecular del TTF **7**. Además, se aprecian algunos picos que coinciden con posibles fragmentaciones del TTF **7**. Con estos resultados se verificó la adsorción e integridad de esta molécula sobre la superficie funcionalizada.

Para medir las propiedades hidrofóbicas se emplea la técnica de ángulo de contacto de una gota de agua miliQ depositada sobre la superficie. El valor del ángulo de contacto para **S7** fue  $86.0^\circ \pm 2.7^\circ$  muy parecido al de **S6** ( $82.6^\circ \pm 2.1^\circ$ ). Este valor era más bajo que el valor esperado debido a la gran hidrofobicidad que debería presentar la SAM formada por el TTF **7** al tener más expuesto el anillo con los átomos

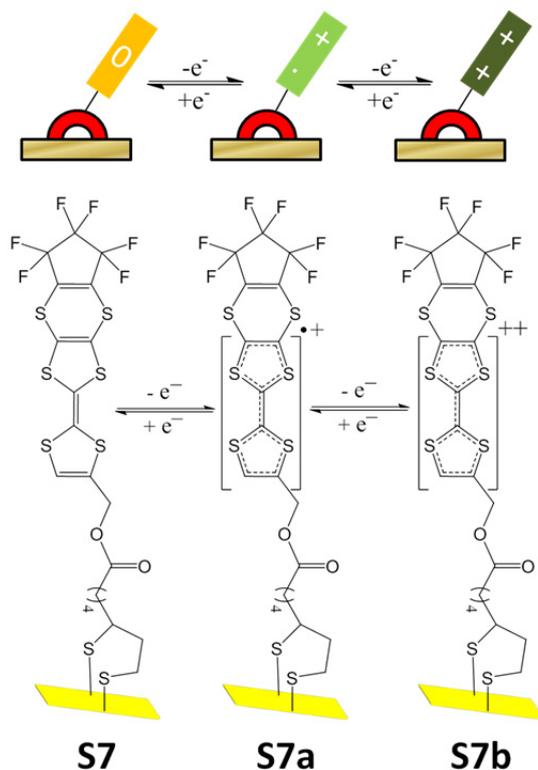
de flúor. Por lo tanto, se llevó a cabo un proceso de recocido ("*annealing*") dejando la SAM **S7** a temperatura ambiente bajo vacío durante 24 horas. Como resultado, aumentó el valor de ángulo de contacto a  $96.5^\circ \pm 3.5^\circ$ , demostrando que se produjo una reorganización molecular que conllevó a una superficie con más carácter hidrofóbico.

En la Tabla 3.1, se recogen todas las caracterizaciones explicadas anteriormente para la SAM **S7**.

Tabla 3.1. Caracterizaciones de la SAM **S7**.

SAM	XPS	ToF-SIMS	Ángulo De Contacto
<b>S7</b>	<b>S<sub>Au</sub></b> : S2p <sub>3/2</sub> 161.9 eV S2p <sub>1/2</sub> 163.1eV	M <sup>+</sup> = 658	Sin <i>annealing</i> $86.0^\circ \pm 2.7^\circ$
	<b>S<sub>TTF</sub></b> : S2p <sub>3/2</sub> 163.7 eV S2p <sub>1/2</sub> 164.9 eV <b>F<sub>TTF</sub></b> : F1s 687.6 eV	453 (M <sup>+</sup> - (TTF)-CH <sub>2</sub> -)	Con <i>annealing</i> $96.5^\circ \pm 3.5^\circ$

Las propiedades electroquímicas de **S7** se estudiaron utilizando como electrolito una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, pudiéndose observar el primer proceso de oxidación al catión-radical (**S7a**) y la formación del dicatión (**S7b**) a  $E^{1/2} = +0.70$  V y a  $E^{2/2} = +0.88$  V vs Ag(s), respectivamente (Esquema 3.4). De acuerdo con lo que ya se observó en disolución, estos potenciales son más altos que los que presentaba la SAM **S6** ( $E^{1/2} = +0.41$  V y  $E^{2/2} = +0.79$  V vs Ag(s)) (Figura 3.14)



Esquema 3.4. Representación esquemática de los tres estados de oxidación para **S7**.

Se observó que la forma de las ondas de las voltametrías cíclicas en ambas SAMs es distinta. Para **S6**, se observa que la onda del primer pico redox es mucho más ancho y menos intenso que el segundo pico de oxidación. Esta forma es típica de SAMs de TTF densas y ha sido explicado en términos de procesos de transferencia electrónica intermoleculares entre los TTF que forman la SAM.<sup>85,86,203</sup> Sin embargo, la forma y la intensidad de corriente de las dos ondas redox son similares en **S7**. Las interacciones laterales pueden ser evaluadas con la anchura a media altura (FWHM) de los picos redox y con la relación entre las intensidades de los picos ( $i_{\text{pico1}}/i_{\text{pico2}}$ ) de los dos procesos de oxidación.<sup>86</sup> Para un bajo nivel de recubrimiento superficial en el que la interacción lateral entre las moléculas es pequeña, los valores de FWHM para ambos procesos redox están cerca de 90 mV y la relación entre las intensidades de los dos picos redox ( $i_{\text{pico1}}/i_{\text{pico2}}$ ) es cercana a la unidad. Los valores de estos parámetros para **S6** y **S7** se obtuvieron a 0.1 V/s, siendo FWHM = 174 mV y  $i_{\text{pico1}}/i_{\text{pico2}}$  = 0.5 para **S6** y FWHM = 81 mV y  $i_{\text{pico1}}/i_{\text{pico2}}$  = 0.9 para **S7**. Estos valores demuestran que **S6** es más densa que **S7**. Esto está de acuerdo con el hecho que el anillo de benceno en **6** proporciona más interacciones  $\pi$ - $\pi$  laterales que favorecen el empaquetamiento molecular. Este resultado fue confirmado mediante el cálculo del recubrimiento superficial de las SAMs estimado integrando la carga anódica del pico a 0.1 V/s, obteniendo un valor de  $2.0 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> para **S6** y  $1.1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> para **S7**. También se comprobó que en ambas superficies existe una dependencia lineal entre la velocidad de barrido y la intensidad de corriente y que al aplicar 10 ciclos consecutivos solamente hay pérdida de la intensidad de corriente de los picos redox en los primeros ciclos, llegando a estabilizarse en los restantes ciclos (Figura 3.15).

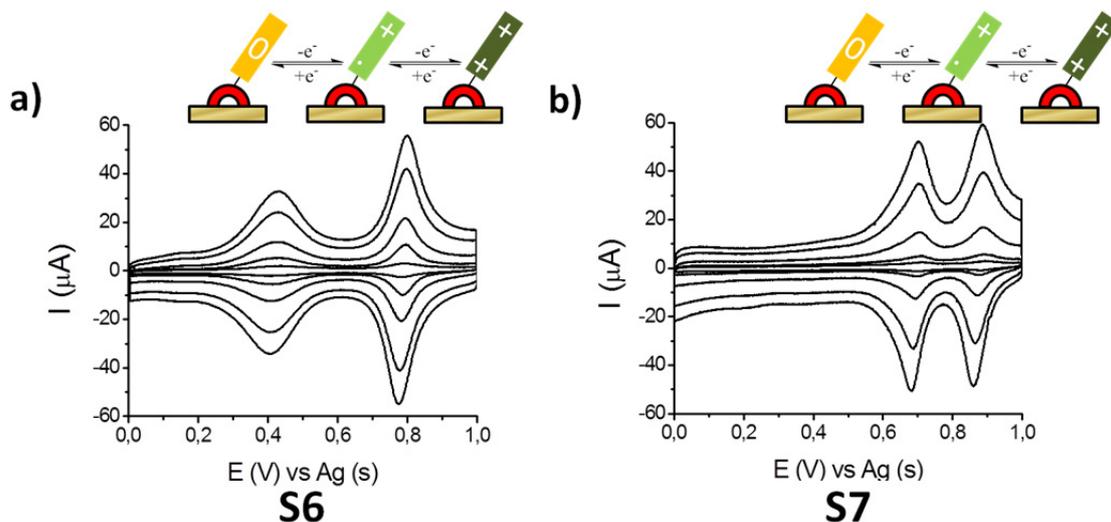


Figura 3.14. Voltamperogramas de: a) **S6** y b) **S7** utilizando el sustrato funcionalizado como electrodo de trabajo versus Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo a diferentes velocidades de barrido (0.05, 0.1, 0.3, 0.7 y 1.0 V/s).

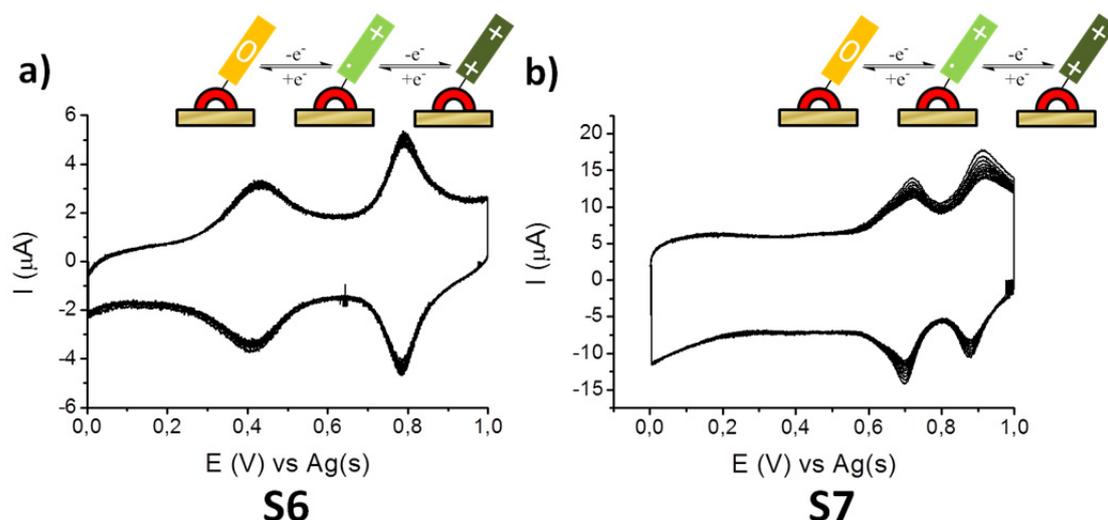


Figura 3.15. Voltamperogramas de: a) **S6** a 0.1 V/s y b) **S2** a 0.5 V/s, utilizando el sustrato funcionalizado como electrodo de trabajo versus Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo durante diez ciclos consecutivos.

### 2.3. Modificación del comportamiento hidrofóbico de S7.

Gracias a la riqueza electroquímica de los TTFs y al hecho que la carga superficial se modifica con los estados de oxidación, se procedió a analizar cómo se modifica la propiedad hidrofóbica de la superficie funcionalizada en sus diferentes estados redox accesibles. Este proceso ha sido llevado a cabo analizando el ángulo de contacto de una gota de agua miliQ (3 μl) después de la oxidación o reducción de las SAMs. Por otro lado, también se ha explorado el efecto de las contraiones en **S7a** para modular la hidrofobicidad superficial.

#### 2.3.1. Modulación de la hidrofobicidad electroquímicamente.

Con el objetivo de medir la mojabilidad de la superficie en sus diferentes estados redox, se utilizó una celda convencional de CV para aplicar a la superficie el potencial adecuado para formar los estados que queremos obtener. Las condiciones electroquímicas utilizadas fueron las mismas que en el apartado anterior y los voltajes se aplicaron durante 2 min. Los voltajes aplicados para obtener los estados distintos de oxidación para **S7** fueron de +0.8 V para generar el catión-radical (**S7a**), +1.0 V para el dicatión (**S7b**) y +0.3 V para volver a formar el estado neutro (**S7**), mientras que para **S6** fueron de +0.6 V para el catión-radical (**S6a**), +1.0 V para el dicatión (**S6b**) y 0 V para volver a formar el estado neutro (**S6**). Después de la aplicación de cada voltaje, las superficies fueron lavadas con acetonitrilo y secadas con un flujo de nitrógeno. El valor del ángulo de contacto obtenido para cada estado redox se muestra en la Tabla 3.2.

Para ambas superficies, **S6** y **S7** (sin y con la etapa de *annealing*), se observa que los valores medios de ángulo de contacto son menores al aumentar el estado de oxidación, lo que está en concordancia con el hecho que la polaridad es mayor y, por

tanto, el carácter hidrofóbico es menor. Además, se aprecia que las variaciones de los valores medios de ángulo de contacto para **S6** son más pequeñas que para **S7**, lo que significa que **S7** nos permite modular mejor la hidrofobicidad superficial de la SAM. Cuando se comparan las diferencias que se obtienen de los ángulos de contacto cuando se oxida **S7** con y sin *annealing*, se confirma que no son significativas, es decir, estos valores son independientes de su valor de ángulo de contacto inicial logrado con o sin *annealing*.

Tabla 3.2. Valor medio de ángulo de contacto para cada estado de oxidación de **S6** y **S7**.

SAM	$\theta_0$ (°)	$\Delta\theta_a^{[3]}$ (°)	$\Delta\theta_b^{[4]}$ (°)
<b>S6</b>	82.6 ± 2.1	-8.5 ± 5.5	-15.5 ± 3.8
<b>S7<sup>[1]</sup></b>	86.0 ± 2.7	-10.2 ± 3.6	-20.7 ± 3.7
<b>S7<sup>[2]</sup></b>	96.5 ± 3.5	-12.1 ± 5.4	-22.3 ± 4.0

[1] Sin annealing; [2] Con annealing; [3]  $\Delta\theta_a = \theta_{\text{primer estado oxidación}} - \theta_0$ ; [4]  $\Delta\theta_b = \theta_{\text{segundo estado oxidación}} - \theta_0$ .

Como **S7** muestra mayores variaciones de ángulo de contacto medio, nos centramos en esta SAM para comprobar la modulación y reversibilidad de la hidrofobicidad de la superficie. Para ello, realizamos los cambios en los estados de oxidación aplicando las condiciones mencionadas anteriormente de forma secuencial varias veces. Los valores obtenidos del ángulo de contacto están mostrados en la Figura 3.16. Se pudo aplicar a esta SAM 2 ciclos redox completos (0 $\rightleftharpoons$ 1 $\rightleftharpoons$ 2 $\rightleftharpoons$ 1 $\rightleftharpoons$ 0); correspondiendo “0”, “1” y “2”, al estado neutro (**S7**), al catión-radical (**S7a**) y al dicatión (**S7b**), respectivamente.

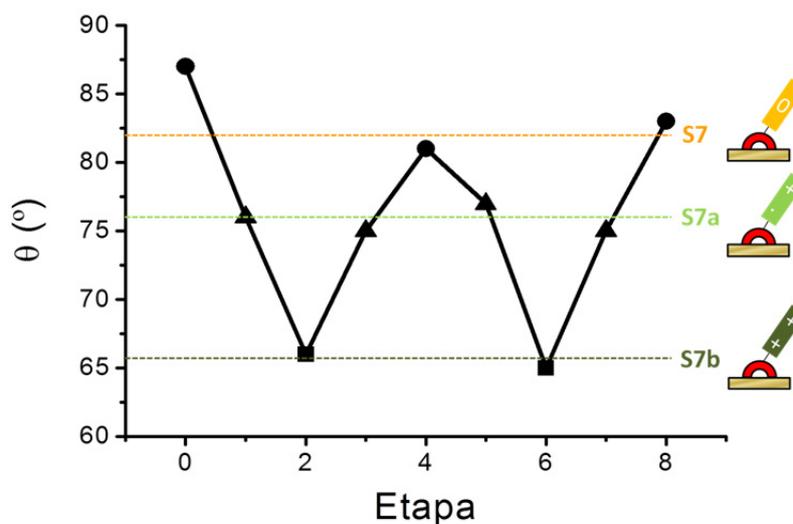


Figura 3.16. Evolución del ángulo de contacto en los distintos estados de oxidación de **S7**.

Como conclusión, se consiguió modular la hidrofobicidad de **S7** electroquímicamente durante dos ciclos redox completos.

### 2.3.2. Modulación de la hidrofobicidad químicamente.

Como se puede observar en la Figura 3.17, al realizar los ciclos redox completos no se recupera el valor de ángulo de contacto inicial de la forma neutra de **S7**, lo que puede ser debido a la intercalación de ciertos iones entre algunas moléculas de la monocapa. Esto lleva a pensar en la posibilidad de poder controlar las propiedades de hidrofobicidad por intercambio de iones en estas superficies.<sup>252-255</sup> En este caso, se estudió el comportamiento de **S7** en su forma de catión-radical (**S7a**) empleando aniones de distinto tamaño y polarizabilidad como: Cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) y bis-(trifluorometanosulfonil) imida ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ).

Para llevar a cabo el experimento, **S7** fue oxidada al catión-radical (**S7a**) aplicando el voltaje apropiado (+0.8 V) durante 2 minutos en la celda electroquímica en las mismas condiciones que en el caso anterior, teniendo  $\text{ClO}_4^-$  como contraión en la SAM. Inmediatamente, se sumergió la SAM durante 1 hora y, consecutivamente, en disoluciones 10 mM de cloruro de tetrabutilamonio ( $\text{NBu}_4\text{Cl}$ ), perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ) y bis-(trifluorometanosulfonil) imida de Litio ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) en acetonitrilo. Cada vez que la SAM se sumergió en la correspondiente disolución, se lavó con acetonitrilo, se secó con un flujo de nitrógeno y, finalmente, se midió su valor de ángulo de contacto. Los resultados obtenidos concuerdan con el distinto carácter hidrofóbico de los tres contraiones empleados (Figura 3.17). De esta forma, podemos observar que disminuye el valor medio del ángulo de contacto para la especie **S7a** desde  $84.4^\circ \pm 1.5^\circ$  hasta  $78.0^\circ \pm 0.7^\circ$ , al producirse el intercambio de los iones  $\text{ClO}_4^-$  a los  $\text{Cl}^-$  ya que este último anión es más polar y disminuye el carácter hidrofóbico de esta superficie. Posteriormente, el valor del ángulo de contacto para esta SAM se incrementa al darse un intercambio de los iones  $\text{ClO}_4^-$  por el anión  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  (desde  $84.4^\circ \pm 1.5^\circ$  hasta  $89.6^\circ \pm 1.2^\circ$ ), generando así un comportamiento más hidrofóbico de la superficie tal y como era de esperar al utilizar un anión fluorado.

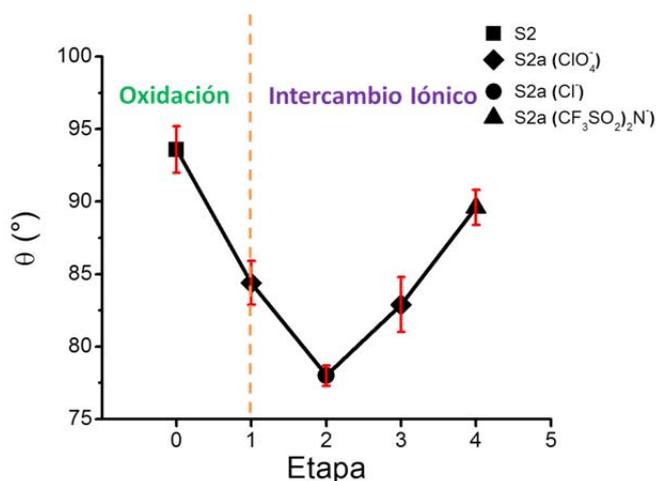


Figura 3.17. Evolución del ángulo de contacto para **S7a** cuando tiene lugar la modificación de los contraiones.

Como resumen, se ha sintetizado y caracterizado una nueva molécula de TTF con un anillo fluorado que es capaz de formar una SAM muy robusta y estable. Asimismo, se ha conseguido llevar a cabo con éxito la modulación de la hidrofobicidad superficial de esta SAM tanto electroquímica como químicamente.

### 3. Control del reconocimiento molecular a través de SAMs formadas por moléculas electroactivas.

Esta parte del trabajo tiene como objetivo la realización de superficies funcionalizadas que tienen un patrón determinado de moléculas dadoras (**D**) yceptoras de electrones (**A**) para controlar localmente las propiedades superficiales mediante estímulos eléctricos. Esto se plantea conseguir utilizando superficies con patrones de oro e ITO y moléculas con grupos de anclaje específicos (Figura 3.18).

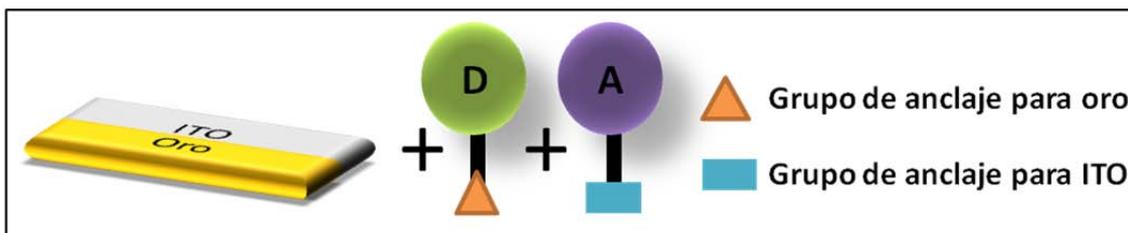


Figura 3.18. Superficie con un patrón formado por dos materiales distintos (oro e ITO) en el que se anclarán una molécula aceptora y una dadora de electrones.

En esta caso, se utilizaron derivados de ferroceno como moléculas dadoras y antraquinonas como moléculasceptoras. De esta forma, la superficie presentará regiones con propiedades diferentes y aplicando voltajes positivos o negativos éstas se podrán modificar localmente debido a la oxidación del ferroceno o la reducción de la quinona, respectivamente.

Para poder demostrar esto y, como prueba de concepto, nos beneficiaremos del hecho que tanto la quinona como el ferroceno en sus estados neutros forman complejos hospedador-huésped (*host-guest*) con la ciclodextrina. Las ciclodextrinas son capaces de formar complejos de inclusión estables mediante interacciones no covalentes con una amplia variedad de compuestos de distinto peso molecular y, por lo tanto, pueden participar en fenómenos de reconocimiento molecular.

Se pueden diferenciar tres tipos de ciclodextrinas conocidas según el número de unidades de glucosa que tengan ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) dando lugar a cavidades de distinto diámetro (Figura 3.19a). Además, es conocido que la parte de la cavidad es de naturaleza hidrofóbica, mientras que la parte externa es hidrofílica como consecuencia de que los grupos hidroxilo libres están situados en el exterior de la superficie de los anillos.

En la bibliografía, se describieron numerosos ejemplos en los que estos dos tipos de moléculas que se utilizarán AQ y Fc tienen el tamaño adecuado para colocarse dentro de la cavidad  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD).<sup>256-259</sup> Con el fin de llevar a cabo la formación de estos complejos de inclusión entre la  $\beta$ -ciclodextrina y las moléculas electroactivas, se utilizaron una disolución de  $\beta$ -ciclodextrina y también una dispersión de nanopartículas fluorescentes funcionalizadas con  $\beta$ -ciclodextrina (Figura 3.19b). Finalmente, se eligieron los derivados de antraquinona **3** y **8** y el derivado de ferroceno comercial **5** como moléculasceptoras y dadoras de electrones (Esquema 3.5). La antraquinona **3** y el derivado de Ferroceno **5** se diseñaron con un grupo tiol o lipoico

adecuado para poder ser anclados en una superficie de oro, mientras que el nuevo derivado de antraquinona **8** posee un grupo trietoxisilano para anclarse sobre una superficie de ITO.

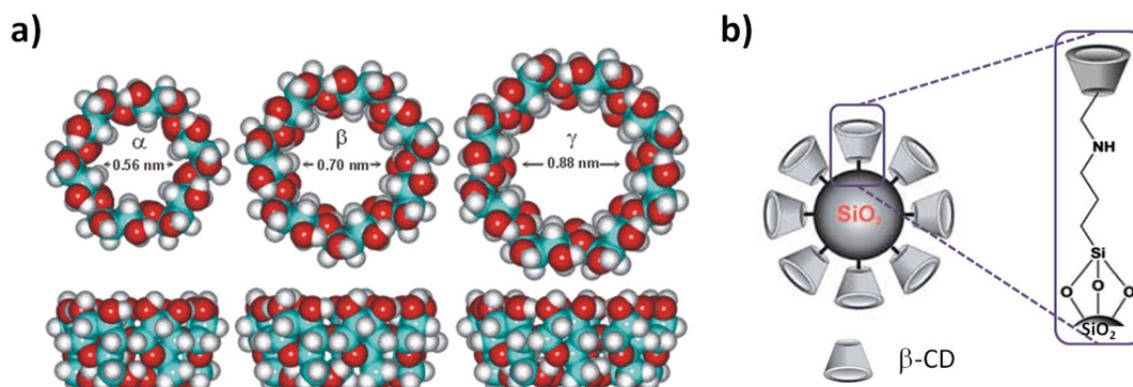
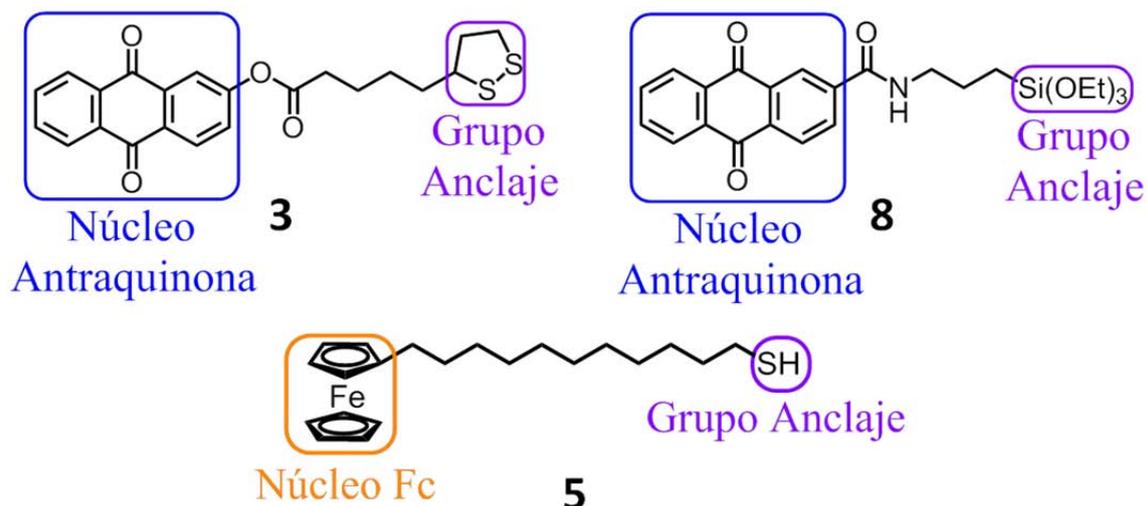


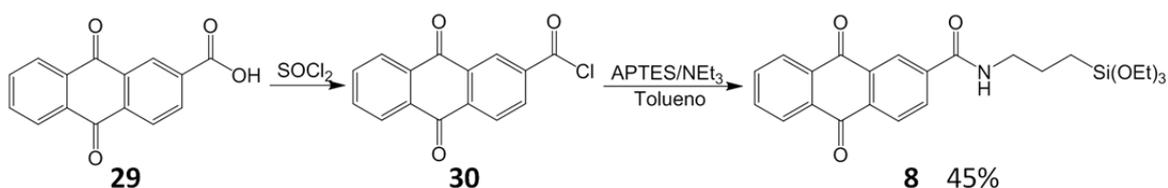
Figura 3.19. a) Distintos tipos de ciclodextrinas. b) Nanopartículas fluorescentes funcionalizadas con  $\beta$ -ciclodextrinas



Esquema 3.5. Estructura molecular de las especies dadoras y aceptoras utilizadas.

### 3.1. Síntesis y caracterización de la antraquinona **8** y las nanopartículas fluorescentes con $\beta$ -ciclodextrinas.

Como el compuesto **5** es comercial y la síntesis y caracterización del compuesto **3** ha sido explicada en el capítulo anterior, solamente explicamos aquí la síntesis y caracterización del compuesto **8**, que se sintetizó siguiendo la metodología descrita (Esquema 3. 6).<sup>260</sup> Primero, el cloruro de ácido de la antraquinona **30** se sintetizó mediante adición lenta de SOCl<sub>2</sub> sobre la antraquinona comercial **29** durante 3 horas a 110 °C. Seguidamente, se añadió 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) y trietilamina en tolueno y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente obteniéndose la antraquinona **8** con un rendimiento del 45%.



Esquema 3. 6. Síntesis del derivado de antraquinona **8**.

Las propiedades electroquímicas de la molécula **8** se estudiaron en disolución utilizando la técnica de la voltametría cíclica (CV). La CV de la antraquinona **8** en una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (9:1), muestra dos procesos de reducción a  $E^1_{1/2} = -0.83$  V y  $E^2_{1/2} = -1.32$  V vs Ag(s), correspondiente a la conversión, en primer lugar, de la forma neutra de **8** al anión-radical y, después, al dianión, respectivamente (Figura 3.20). Como ocurre habitualmente en las antraquinonas observamos que el primer proceso de reducción es más reversible que el segundo.

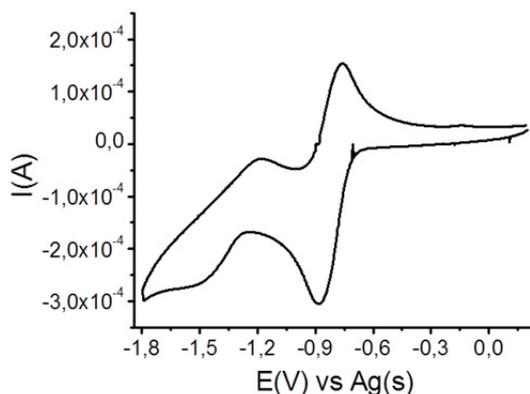


Figura 3.20. CV de **8** en una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (9:1) y utilizando dos hilos de Pt como contraelectrodo y electrodo de trabajo y un hilo de plata de pseudoreferencia a una velocidad de barrido de 0.3 V/s.

Por otro lado, las nanopartículas (NPs) de dióxido de silicio fluorescentes fueron sintetizadas por Jennifer A. Krings del grupo del Profesor Bart Jan Ravoo de la universidad de Münster siguiendo la metodología descrita en la literatura.<sup>261</sup> En estas nanopartículas la fluorescencia viene dada por la adsorción del complejo  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$  al núcleo de dióxido de silicio.

Posteriormente, las nanopartículas en etanol se hacen reaccionar con APTES (250  $\mu\text{l}$ ) para dar lugar a nanopartículas fluorescentes con grupos amino. Finalmente, la suspensión de nanopartículas con grupos amino reaccionan con monotosil- $\beta$ -CD en presencia de  $\text{NEt}_3$  para dar lugar a las NPs de dióxido de silicio fluorescentes funcionalizadas con  $\beta$ -CD que se purifican mediante centrifugación (10.000 rpm, 10 min) y redispersión en agua miliQ.

Dichas NPs con  $\beta$ -CD emiten fluorescencia a 590 nm cuando son excitadas a 460 nm. Otras características importantes es que tienen grupos silanoles desprotonados que le confieren un potencial Zeta negativo (-37.1 mV en agua miliQ) y,

además, presentan un diámetro de aproximadamente 100 nm. En la Figura 3.21, se muestra una imagen de microscopio electrónico de las NPs depositadas sobre oro.

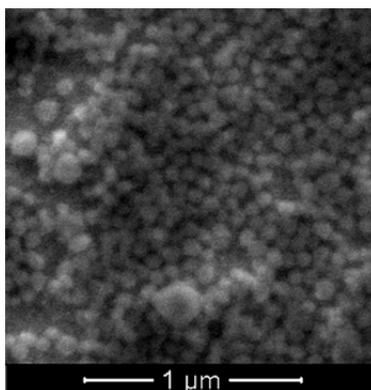


Figura 3.21. Imagen de SEM de las NPs sintetizadas después de depositar una gota de la suspensión 1 mg/ml de las nanopartículas fluorescentes con ciclodextrinas sobre un sustrato de oro.

### 3.2. Preparación y caracterización de SAMs **S3**, **S5**, **S5<sub>dil</sub>** y **S8**.

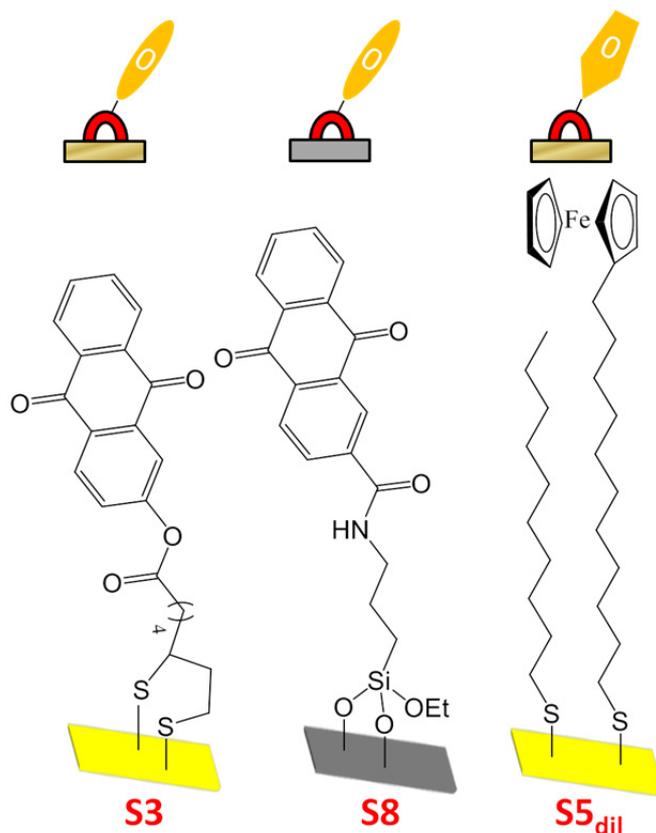
Se procedió a preparar las SAMs **S3**, **S5** y **S8**. Sin embargo, tanto en esta Tesis (ver apartado 3.4) como en la literatura, se ha visto que el derivado de ferroceno **5** forma SAMs muy densas impidiendo que la  $\beta$ -CD pueda interactuar con la molécula de Fc debido a los impedimentos estéricos.<sup>262</sup> Por ello, también se preparó una SAM del Fc **5** diluida con un alcanotiol con una cadena alquílica de longitud similar con una proporción 1:9 dando lugar a la superficie funcionalizada **S5<sub>dil</sub>**.

Para llevar a cabo la preparación de estas SAMs, los sustratos se introdujeron en la cámara de ultravioleta/ozono durante 20 minutos y se sumergieron durante 30 minutos en EtOH. Seguidamente, se secaron y se sumergieron en las disoluciones de los compuestos en diferentes condiciones. En la Tabla 3.3, se recogen las condiciones optimizadas para la obtención de las SAMs **S3**, **S8** y **S5<sub>dil</sub>** (Esquema 3.7).

Tabla 3.3. Condiciones de preparación de las SAMs **S3**, **S8** y **S5<sub>dil</sub>**.

SAMs	S3	S8	S5 <sub>dil</sub>
Concentración (mM)	0.5	0.5	Fc <b>5</b> : C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH(1:9) 2.5 mM
Disolvente	THF	Tolueno	EtOH
Tiempo Inmersión (h)	40	18 o 4*	18
Atmósfera	Ar	Ar	Ar
Temperatura (°C)	21	21	21

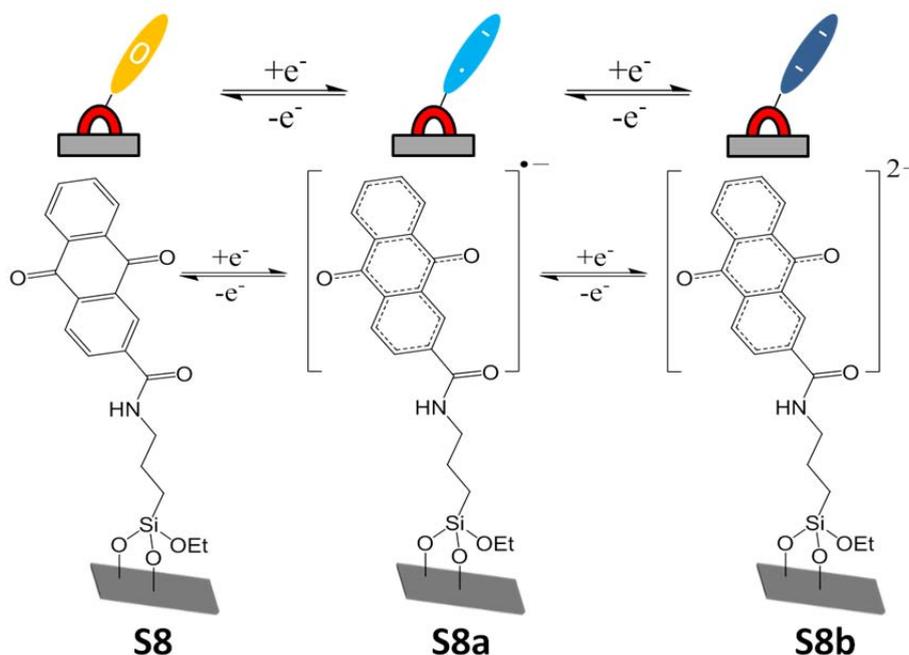
\*Se optimiza a 4 horas después de hacer el estudio cinético.



Esquema 3.7. Representación esquemática de las SAMs **S3**, **S8** y **S5<sub>dil</sub>**.

Como la caracterización de **S3** y de **S5** se ha explicado en el capítulo anterior, aquí nos centramos solamente en describir la caracterización de las SAMs **S8** y **S5<sub>dil</sub>**. Ambas SAMs se caracterizaron por dos técnicas: ángulo de contacto y voltametría cíclica. Los resultados de los ángulos de contacto de una gota de 3  $\mu\text{l}$  de agua miliQ fueron  $69.2 \pm 1.5^\circ$  y  $103.5 \pm 1.9^\circ$  para **S8** y **S5<sub>dil</sub>**, respectivamente. Cuando se comparó, los valores de los ángulos de contacto de **S5<sub>dil</sub>** con **S5** ( $78.0^\circ \pm 3.4^\circ$ ), se observó claramente el carácter más hidrofóbico de la SAM diluida debido a la presencia de los alcanotioles.

También se estudiaron las propiedades electroquímicas de estas SAMs. Para **S8**, comparamos distintos electrolitos en distintos disolventes no próticos. En todos ellos, se pudo observar el primer proceso de reducción al anión-radical (**S8a**) pero la formación del dianión (**S8b**) solo se observó al emplear una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en la mezcla de disolventes diclorometano:acetonitrilo (9:1) (Esquema 3.8). En la Tabla 3.4, se muestran todos los potenciales del primer proceso de reducción ( $E_{1/2}^1$ ) y la separación entre el pico catódico y anódico de este proceso ( $\Delta E_{1/2}^1$ ) de la SAM **S8** analizados para distintos disolventes no próticos y electrolitos.



Esquema 3.8. Procesos de reducción de **S8** en disolventes no próticos.

Tabla 3.4. Primeros potenciales de reducción ( $E^1_{1/2}$ ) versus Ag(s) y la separación entre el pico catódico y anódico ( $\Delta E^1_{1/2}$ ) de **S8** utilizando como electrodo de trabajo la SAM **S8** y como contraelectrodo un hilo de Pt empleando distintos electrolitos y disolventes orgánicos no próticos a una velocidad de barrido de 0.3V/s. En todos los casos, la concentración de las distintas sales es 0.1 M. (DCM = diclorometano y ACN = acetonitrilo).

ELECTROLITO	DISOLVENTE	$E^1_{1/2}$ (V)	$\Delta E^1_{1/2}$ (V)
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	DCM:ACN 9:1 (v/v)	-0.85	0.09
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	ACN	-0.96	0.29
NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	ACN	-0.76	0.23

Al analizar todos los potenciales de reducción y la separación entre los picos, observamos que la SAM **S8** en el electrolito NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> en acetonitrilo muestra un potencial de reducción más cercano a 0 V vs Ag(s). Sin embargo, el mejor electrolito es NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en DCM:ACN 9:1 (v/v) ya que en estas condiciones la SAM muestra una separación entre el pico anódico y catódico menor, indicando una mayor reversibilidad del proceso redox y, además, es el único electrolito donde se observó el proceso de reducción del anión-radical al dianión a un potencial de  $E^2_{1/2} = -1.27$  V vs Ag(s) (Figura 3.22).

Una vez definimos las mejores condiciones de disolvente y electrolito para estudiar las propiedades electroquímicas de **S8**, la cinética de formación de la SAM se estudió utilizando las técnicas de CV y AFM. Para ello, preparamos SAMs utilizando distintos tiempos de inmersión del sustrato en la disolución de **8** y estimamos el recubrimiento superficial integrando el pico catódico de la CV de todas las SAMs a 0.3 V/s. Se observó que el recubrimiento va aumentando hasta 48 horas de inmersión, aunque a partir de las 4 horas el incremento es muy pequeño y gradual. En la Figura 3.23, se muestra el recubrimiento superficial relativo ( $\Gamma_{rel}$ ) que es el cociente entre el

recubrimiento superficial de una SAM que ha estado sumergida durante un determinado tiempo de inmersión y el recubrimiento superficial de la SAM cuando se sumerge durante 48 horas ( $\Gamma_{48}$ ). En las imágenes de AFM que también se muestran en la Figura 3.23, aunque la resolución no es muy buena, se pudo observar que, en todos los casos, el recubrimiento es alto y al incrementar el tiempo de inmersión se forma una monocapa homogénea. Además, la rugosidad de la superficie de ITO sin funcionalizar y las SAMs **S8** preparadas a distintos tiempos de inmersión se calcularon extrayendo los valores de la desviación media cuadrática (RMS) que, es el valor medio cuadrático de las desviaciones del perfil de rugosidad. Los valores obtenidos fueron muy parecidos para el blanco y la SAM sumergida durante 2 horas (7.45 y 7.53), mientras que los valores de las SAMs sumergidas durante 4 y 8 horas fueron 6.26 y 6.34, respectivamente. Es decir, parece que el tiempo de inmersión idóneo para la preparación de **S8** es 4 horas, puesto que se consigue un recubrimiento alto aunque la densidad de la SAM no es la máxima posible. Una SAM demasiado densa podría dificultar posteriormente la interacción de la quinona con las ciclodextrinas.

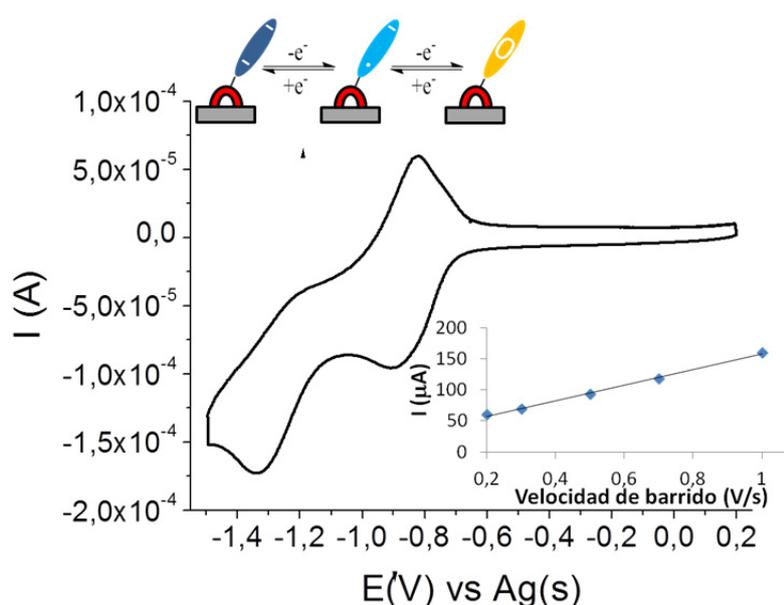


Figura 3.22. CV de **S8** utilizando la superficie de ITO funcionalizada como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en DCM:ACN (9:1) (v/v) a 0.3 V/s.

Las SAMs también se caracterizaron mediante CV utilizando como electrolito una disolución tampón a pH 6.88, observándose que la reducción de **S8** a su forma de antrahidroquinona tiene lugar a un potencial de reducción de  $E^1_{1/2} = -0.60$  V vs Ag(s) con una separación entre el pico anódico y catódico pequeña ( $\Delta E^1_{1/2} = 0.15$  V) (Figura 3.24). El recubrimiento superficial de esta SAM se estimó por integración del pico catódico a 0.3 V/s, obteniéndose un valor de  $1.6 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, el cual es un valor ligeramente superior al de otras SAMs de antraquinonas descritas previamente ( $1.1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>).<sup>124</sup>

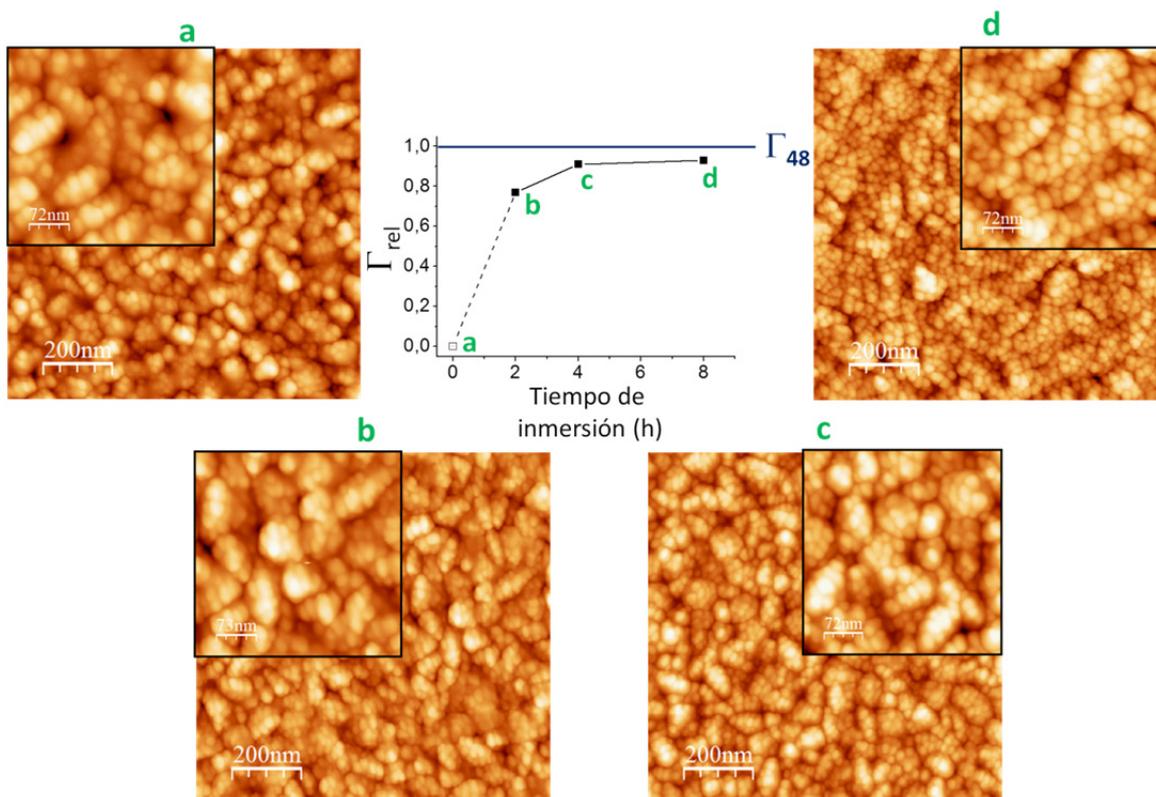


Figura 3.23. Representación de la variación del recubrimiento superficial relativo ( $\Gamma_{rel}$ ) de **S8** con respecto al tiempo de inmersión del sustrato en la disolución de **8** (2 (b), 4 (c) y 8 (d) horas) con las imágenes de AFM de topografía de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de dichas SAMs y de la superficie de ITO sin funcionalizar (a).

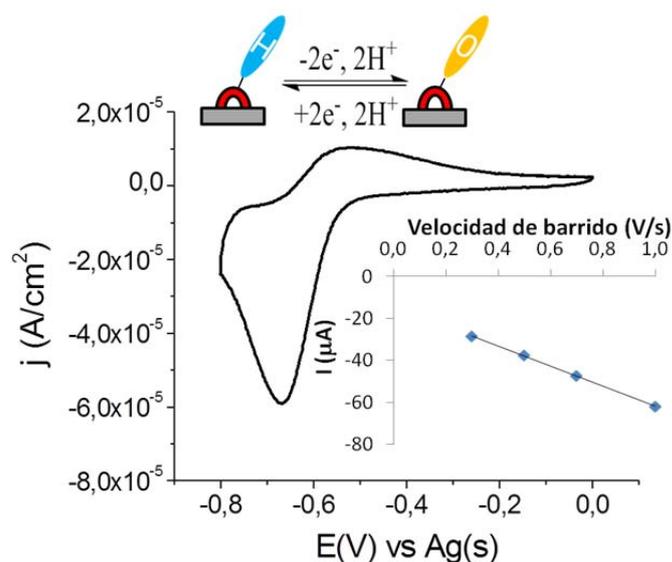


Figura 3.24. CV de **S8** utilizando la superficie de ITO funcionalizada como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución tampón de fosfatos con un pH 6.88 a 0.3 V/s.

En el caso de la SAM **S5<sub>dil</sub>**, observamos una onda de oxidación a  $E^{1/2} = +0.37 \text{ V}$  vs Ag(s) ( $\Delta E^{1/2} = 0.01 \text{ V}$ ), utilizando como electrolito una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en diclorometano:acetonitrilo (9:1) (v/v) (Figura 3.25). El recubrimiento superficial de

**S5<sub>dil</sub>** se estimó integrando el pico catódico a 0.1 V/s obteniéndose un valor de  $1.2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, el cual es inferior al obtenido para SAMs de este derivado de ferroceno sin diluir<sup>154</sup> y, está de acuerdo con el recubrimiento superficial descrito de SAMs mixtas de alcanotioles terminados con ferroceno diluidos en las mismas proporciones con otros alcanotioles.<sup>258</sup> En este caso, se puede observar que **S5<sub>dil</sub>** muestra un pico de oxidación más estrecho que **S5** debido a que es menos densa presentando menos interacciones intermoleculares. Las propiedades electroquímicas de esta SAM se estudiaron también utilizando la disolución tampón de fosfatos a pH 6.88, observándose un pico de oxidación a  $E^{1/2} = +0.32$  V vs Ag(s) ( $\Delta E^{1/2} = 0.01$  V) (Figura 3.26).

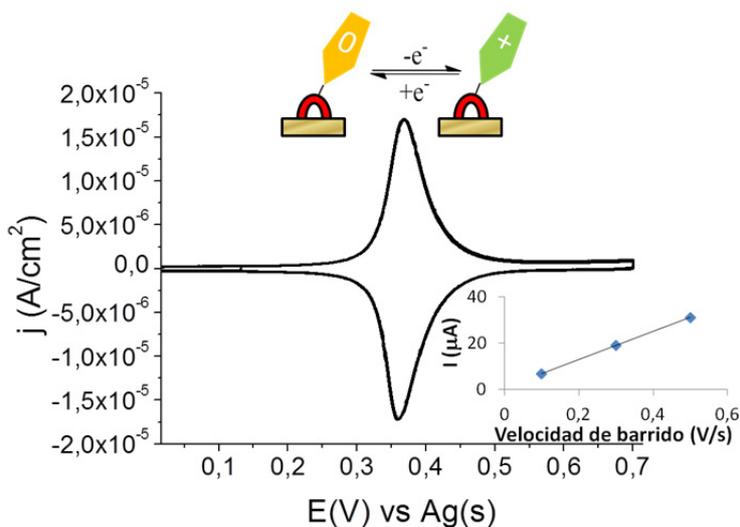


Figura 3.25. CV de **S5<sub>dil</sub>** usando la superficie de oro funcionalizada como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> de diclorometano:acetonitrilo (9:1) a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

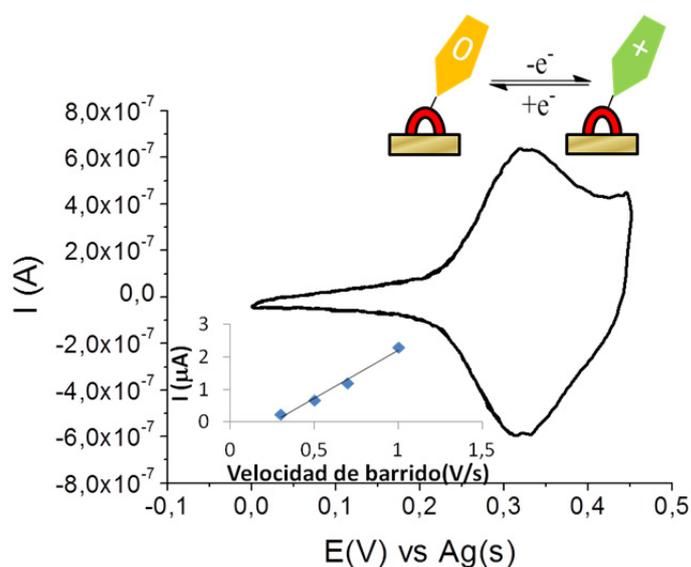


Figura 3.26. CV de **S5<sub>dil</sub>** utilizando la superficie de oro funcionalizada como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución tampón de pH 6.88 a una velocidad de barrido de 0.5 V/s.

### 3.3. Preparación y caracterización de la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** con un patrón.

Con el objetivo de funcionalizar una superficie localmente con una SAM de **S5<sub>dil</sub>** y otra parte con **S8**, se preparó un sustrato con un patrón de oro e ITO. Esto se llevó a cabo evaporando 75 nm de oro sobre un sustrato de ITO/vidrio utilizando una máscara magnética con líneas con una anchura de 100  $\mu\text{m}$  y separadas entre sí también por 100  $\mu\text{m}$  (Figura 3.27). El único inconveniente que presenta esta máscara es que mide unos 5 cm de longitud, lo que conlleva que estos hilos puedan inclinarse en algunas zonas provocando que la separación en las líneas de oro e ITO no sean exactamente 100  $\mu\text{m}$ . Para nuestro estudio, no tiene una gran importancia este hecho y, por ello, continuamos utilizando los sustratos resultantes.

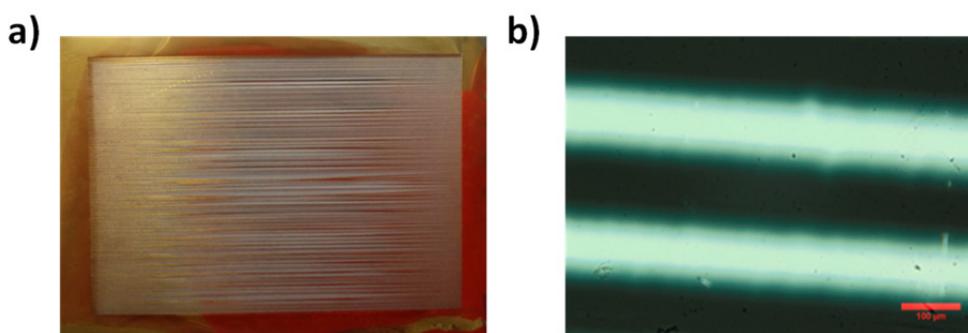


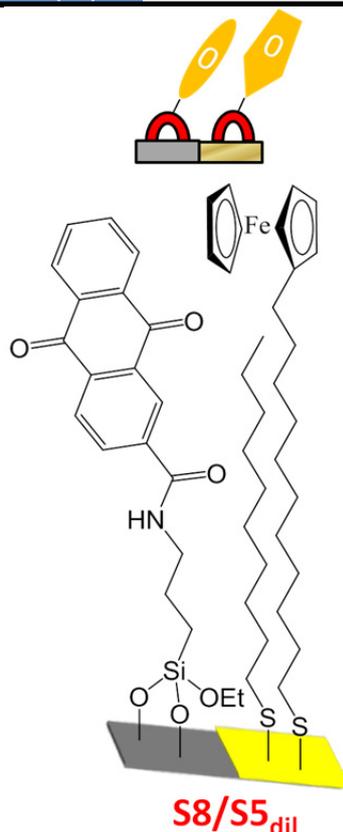
Figura 3.27. a) Máscara utilizada para evaporar oro sobre ITO y b) imagen de microscopio óptico de los sustratos resultantes de la evaporación. La barra de la escala corresponde a 100  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente, se prosiguió con la funcionalización de los sustratos con el patrón de oro/ITO con las dos SAMs. Debido a que la funcionalización de superficies de óxidos con silanos requiere primero activar el sustrato para crear los grupos -OH, que se pasivan fácilmente al aire, se decidió funcionalizar la superficie de ITO en primer lugar y, después, la superficie de oro. El primer paso consistió en la activación del ITO, introduciendo los sustratos durante 20 minutos en la cámara de ultravioleta/ozono. Inmediatamente, se sumergieron en la disolución 0.5 mM de la AQ **8** en tolueno en atmósfera de argón durante 4 horas. Después de esto, se lavaron los sustratos con tolueno y se sumergieron en la disolución 2.5 mM de Fc **5**:  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$  (1:9) en EtOH durante 18 horas en atmósfera de argón. Finalmente, estos sustratos se lavaron con EtOH y se secaron con un flujo de nitrógeno. En la Tabla 3.5, se recogen las condiciones optimizadas utilizadas para la obtención de la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** (Esquema 3.9).

Esta SAM se caracterizó por voltametría cíclica y ángulo de contacto. Con el fin de caracterizar el valor medio del ángulo de contacto en las dos SAMs se preparó una superficie con un patrón oro/ITO más ancho (3 mm de anchura en cada línea) obteniendo un valor de ángulo de contacto de  $71.1 \pm 2.5^\circ$  y  $107.2 \pm 0.6^\circ$  para la parte de ITO y oro, respectivamente. Estos resultados son parecidos a los obtenidos cuando las SAMs **S8** y **S5<sub>dil</sub>** se preparan en sustratos separados.

Tabla 3.5. Condiciones optimizadas para la preparación de la SAM mixta **S(8,5<sub>dil</sub>)**.

Superficie	<b>S8/S5<sub>dil</sub></b>
Concentración (mM)	1) AQ <b>8</b> 0.5 mM 2) Fc <b>5</b> : C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH (1:9) 2.5 mM
Disolvente	1) Tolueno 2) EtOH
Tiempo Inmersión (h)	1) AQ <b>8</b> : 4 h. 2) Fc <b>5</b> : C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH (1:9) 18 h.
Atmósfera	Ar
Temperatura (°C)	21



Esquema 3.9. Representación esquemática de la superficie con patrones **S8/S5<sub>dil</sub>**.

Las propiedades electroquímicas de la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** se estudiaron utilizando como electrolito la disolución tampón de fosfatos a pH 6.88 debido a que, como ya se vio anteriormente, las SAMs de ferroceno se desabsorben cuando se aplica un potencial por debajo de -1 V, independientemente del electrolito y disolvente utilizado, debido a que se rompe el enlace Au-S.<sup>204-208</sup> En la Figura 3.28, se muestra los dos procesos redox que tienen lugar en la SAM. Por un lado, la reducción de la antraquinona ocurre a  $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.60$  V vs Ag(s) ( $\Delta E^{\text{red}} = 0.13$  V), mientras que la oxidación del ferroceno tiene lugar a  $E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.17$  V vs Ag(s) ( $\Delta E^{\text{ox}} = 0.04$  V).

Los recubrimientos superficiales ( $\Gamma$ ) de las dos moléculas electroactivas que forman esta SAM se estimaron por integración de los picos catódicos de la antraquinona y ferroceno a 0.3 V/s, obteniéndose los valores de  $1.4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> para la antraquinona y  $1.2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> para el ferroceno. Estos valores son, otra

vez, muy parecidos a los de las SAMs monocomponentes **S5<sub>dil</sub>** y **S8** preparadas en distintos sustratos, aunque hay que tener en cuenta que para estimar estos recubrimientos hay un error considerable debido a la dificultad de estimar el área de ITO u oro activa en la CV, es decir, el área en contacto con el electrolito. En la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** se observó una dependencia lineal entre la intensidad de corriente y la velocidad de barrido y, además, no hubo pérdida en la intensidad de corriente cuando se aplicaron diez ciclos consecutivos en la voltametría cíclica.

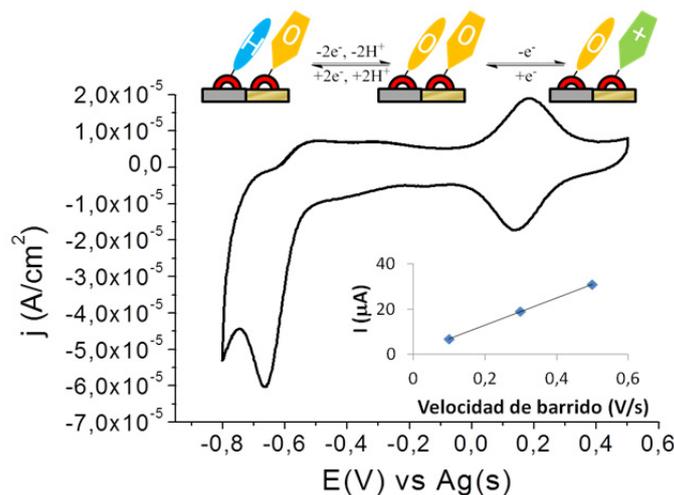


Figura 3.28. CV de **S8/S5<sub>dil</sub>** utilizando la superficie funcionalizada como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución tampón de fosfatos a pH 6.88 a una velocidad de barrido de 0.3 V/s.

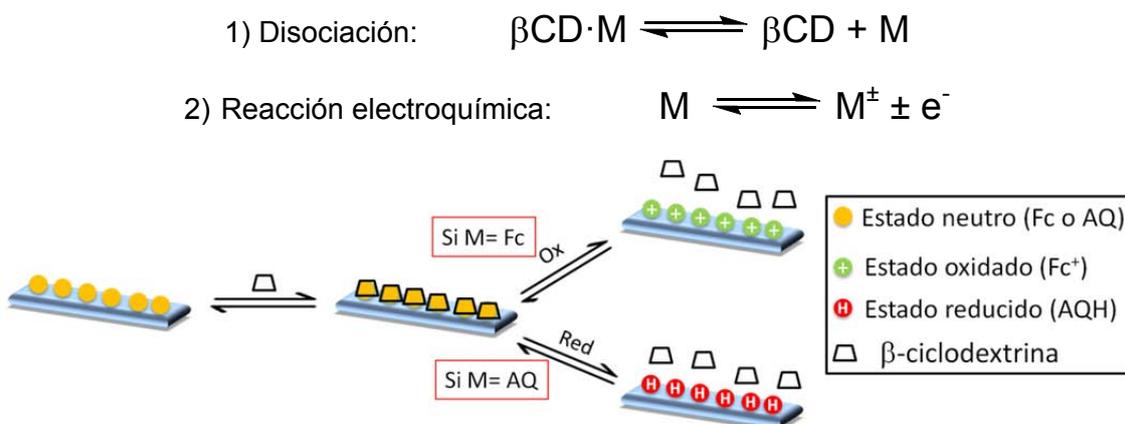
### 3.4. Estudio de la interacción de la $\beta$ -ciclodextrina con las SAMs **S8**, **S5** y **S5<sub>dil</sub>**.

El estudio de las interacciones hospedador-huésped entre las SAMs **S5**, **S5<sub>dil</sub>** y **S8** con la  $\beta$ -ciclodextrina se realizó sumergiendo las superficies funcionalizadas en una disolución de  $\beta$ -ciclodextrina en agua miliQ y en la suspensión de nanopartículas fluorescentes funcionalizadas con  $\beta$ -ciclodextrinas sintetizadas por el grupo del Prof. Bart Jan Ravoo. Para monitorizar estas interacciones se emplearon las técnicas de ángulo de contacto, voltametría cíclica, resonancia de plasmón superficial (SPR) y microscopía de fluorescencia.

#### 3.3.1. Interacción de las SAMs **S5**, **S5<sub>dil</sub>** y **S8** con $\beta$ -ciclodextrina en disolución.

La idea general del experimento que se quiere realizar consiste en introducir primero las SAMs **S5**, **S5<sub>dil</sub>** y **S8** en estado neutro en una disolución con  $\beta$ -ciclodextrina para que tenga lugar la formación de complejo de inclusión ( $\beta$ CD·M; M = Fc o AQ). Posteriormente, se oxida o reduce la SAM química o electroquímicamente para conseguir la destrucción del complejo de inclusión ya que la molécula oxidada o reducida al tener carga será más hidrofílica y la cavidad de la  $\beta$ -ciclodextrina es hidrofóbica (Esquema 3.10). En este caso, se analizó la formación y ruptura de estos

complejos mediante ángulo de contacto, voltimetría cíclica (CV) y la resonancia de plasmón superficial (SPR).



Esquema 3.10. Representación esquemática de la interacción de la  $\beta$ -ciclodextrina con una SAM de Fc o AQ y la liberación de ésta cuando se oxida o reduce la SAM, respectivamente.

El primer paso fue el estudio de la interacción de las SAMs con  $\beta$ -CD por voltimetría cíclica. Las SAMs se sumergieron en una disolución 10 mM de  $\beta$ -ciclodextrina durante 3 horas. Seguidamente, se lavaron con agua miliQ y se llevó a cabo la medida de CV para compararla con la obtenida inicialmente. Se comprobó que la CV de la SAM **S5** sin diluir no disminuye su intensidad después de su inmersión en la disolución de  $\beta$ -CD, mientras que se observó una pequeña disminución de la intensidad de corriente tanto para **S5<sub>dil</sub>** como **S8**. Esto es debido a que en **S5**, como ya se había descrito previamente, la formación del complejo del Fc con la  $\beta$ -CD está estéricamente impedida ya que la SAM es muy densa. No obstante, en **S5<sub>dil</sub>** y **S8**, se forma el complejo de inclusión que, según estudios previos, deja de ser electroactivo.<sup>262</sup> Además, la disociación del complejo es más lenta que el tiempo de realización de la CV (Figura 3.29).<sup>262</sup>

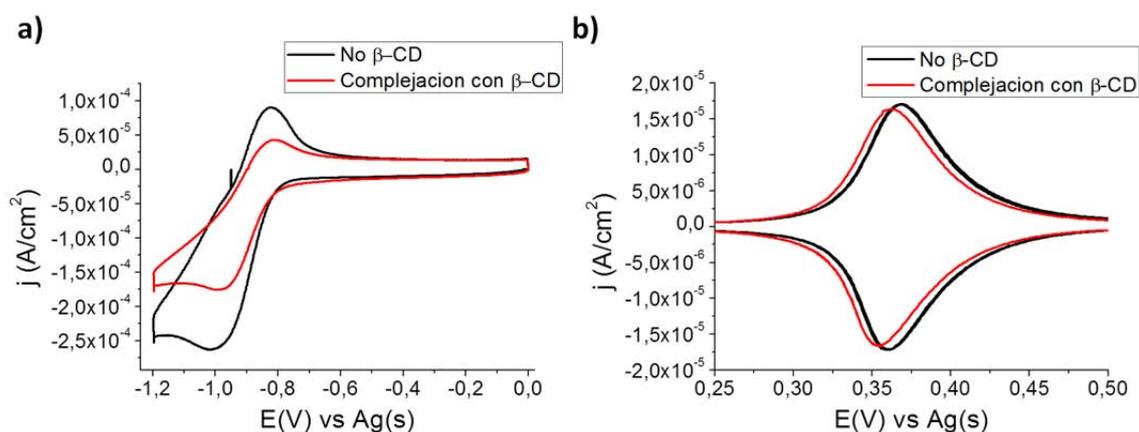


Figura 3.29. Voltamperograma de: a) **S8** y b) **S5<sub>dil</sub>** antes y después de sumergir en una disolución 10 mM durante 3 horas de  $\beta$ -CD utilizando un hilo de Ag como electrodo de referencia y uno de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  de diclorometano:acetonitrilo (9:1) (v/v). La velocidad de barrido es: a) 0.3 V/s y b) 0.1 V/s.

También se analizaron ambas SAMs por ángulo de contacto después de ser sumergidas en la disolución de  $\beta$ -CD, obteniéndose un valor más pequeño que para las SAMs originales indicativo que tienen un carácter ligeramente más hidrofílico gracias a la superficie hidrofílica externa de las  $\beta$ -CDs. El valor medio del ángulo de contacto para **S(8+ $\beta$ -CD)** fue  $39.9^\circ \pm 2.1^\circ$ , mientras que para **S(5<sub>dil</sub>+ $\beta$ -CD)** fue  $95.7^\circ \pm 0.2^\circ$ .

La interacción de la  $\beta$ -ciclodextrina con **S5<sub>dil</sub>** y **S8** se estudió realizando medidas de Resonancia de Plasmones de Superficie (SPR) en colaboración con el grupo del Profesor Bart Jan Ravoo (Universidad de Münster). Esta técnica se basa en los cambios que sufre el plasmón de una superficie de oro (onda electromagnética cuantificada que se propaga sobre la superficie de oro a través de la interacción con los electrones libres del oro) como consecuencia de un analito con la superficie. Esto se traduce en un cambio en el índice de refracción de la superficie. El SPR se ha utilizado extensamente en el campo de biosensores debido a su alta sensibilidad y a otras ventajas que ofrece como velocidad del análisis, medidas en tiempo real, no necesitan marcadores y permiten crear plataformas muy versátiles a medida para la detección del analito deseado.<sup>263,264</sup> Estos experimentos se realizaron con la SAM **S5<sub>dil</sub>** pero en lugar de utilizar **S8** se usó **S3** ya que ésta última es la antraquinona que se ancla sobre oro, sustrato necesario para realizar las medidas de SPR.

El experimento consistió en comprobar la formación del complejo de ambas SAMs con la  $\beta$ -CD y, seguidamente, intentar reducir u oxidar químicamente estas SAMs para romper el complejo de inclusión previamente formado liberando la  $\beta$ -CD. En este estudio, la concentración de la disolución de  $\beta$ -CD utilizada es de 1 mM. Como agentes químicos redox, se emplearon una disolución 1 mM de  $\text{FeCl}_3$  en agua miliQ como agente oxidante para oxidar el Fc a  $\text{Fc}^+$  y una disolución 2  $\mu\text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  en agua miliQ como agente reductor de la antraquinona a pH básico (4 moles  $\text{NaOH}$  / 1 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).<sup>265</sup>

Al empezar a estudiar la interacción de **S3** con la  $\beta$ -CD mediante SPR, nos encontramos en el punto **1** de la gráfica de la Figura 3.30, donde la SAM está en estado neutro y hay una línea base estable. Posteriormente, se inyectó la disolución de  $\beta$ -CD durante 18 minutos y se observó un cambio en el índice de refracción debido a la formación del complejo  $\beta$ -CD-AQ (**2**). Después, se realizó el lavado con agua miliQ para eliminar todas las  $\beta$ -CD que no se han unido y podrían quedar sobre la superficie. En segundo lugar, se añadió la disolución del reductor  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  durante 18 minutos provocando otro cambio en el índice de refracción de la superficie ya que tiene lugar la disociación del complejo y, además, la reducción de la antraquinona a la antrahidroquinona (**3**). Finalmente, se lavó nuevamente con agua miliQ para eliminar el resto del reductor y  $\beta$ -CD sobre la superficie y, además, se llevó a cabo una nueva inyección de la disolución de  $\beta$ -CD durante 18 minutos sin observarse un cambio en el índice de refracción. Esto está de acuerdo con que la  $\beta$ -CD no interacciona con la antrahidroquinona al ser más polar que la antraquinona.

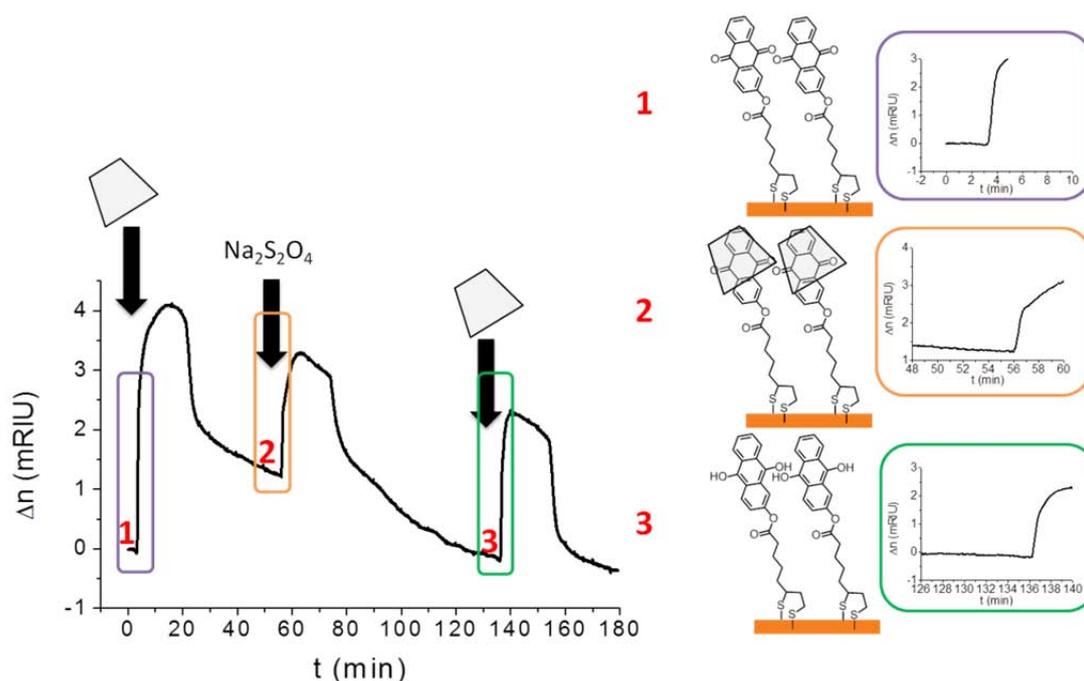


Figura 3.30. Espectro de SPR realizado para estudiar la interacción entre **S3** y la  $\beta$ -CD. Condiciones utilizadas: 100  $\mu$ L/min, agua miliQ filtrada y desgasificada; inyección de  $\beta$ -CD (1 mM en agua miliQ) durante 18 min; inyección de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (2  $\mu$ M en agua miliQ) durante 18 min e inyección de  $\beta$ -CD (1 mM en agua miliQ) durante 18 min.

Cuando estudiamos la interacción de **S5<sub>dil</sub>** con la  $\beta$ -CD mediante SPR, partimos del punto **1** de la gráfica de la Figura 3.31, donde la SAM está en estado neutro y hay una línea base estable. Posteriormente, se realizó la inyección de la disolución de  $\beta$ -CD durante 4 minutos y se apreció un cambio en el índice de refracción debido a la formación del complejo  $\beta$ -CD·Fc (**2**). Después, se llevó a cabo el lavado con agua para eliminar la  $\beta$ -CD que no se ha unido hasta obtener una línea base otra vez estable. En segundo lugar, la disolución del oxidante de  $\text{FeCl}_3$  se añadió durante 2 minutos provocando un aumento en el índice de refracción debido a la oxidación del ferroceno. También, se realizó un blanco en el que a una SAM de Fc **S5<sub>dil</sub>** se le añadió la disolución de oxidante directamente provocando también un aumento en el índice de refracción cuando se oxida el Fc a  $\text{Fc}^+$ , es decir, el aumento de la señal es independiente de la disociación del complejo  $\beta$ -CD·Fc (Figura 3.32). Luego, se llevó a cabo una nueva inyección de la disolución de  $\beta$ -CD durante 5 minutos que no debería producir ningún tipo de interacción  $\beta$ -CD debido al carácter hidrofílico del  $\text{Fc}^+$  (**3**). El incremento del índice de refracción producido por la segunda inyección de  $\beta$ -CD es muy significativo y es muy diferente a la anterior, lo que posiblemente se deba a que los iones ferrocenios son más hidrofílicos pudiendo alojar moléculas de agua entre ellos y provocando un espesor de la monocapa mucho mayor y un cambio en la señal de SPR que, además, vendría potenciado por la rotación del grupo Fc alrededor de la cadena alquílica.<sup>266</sup>

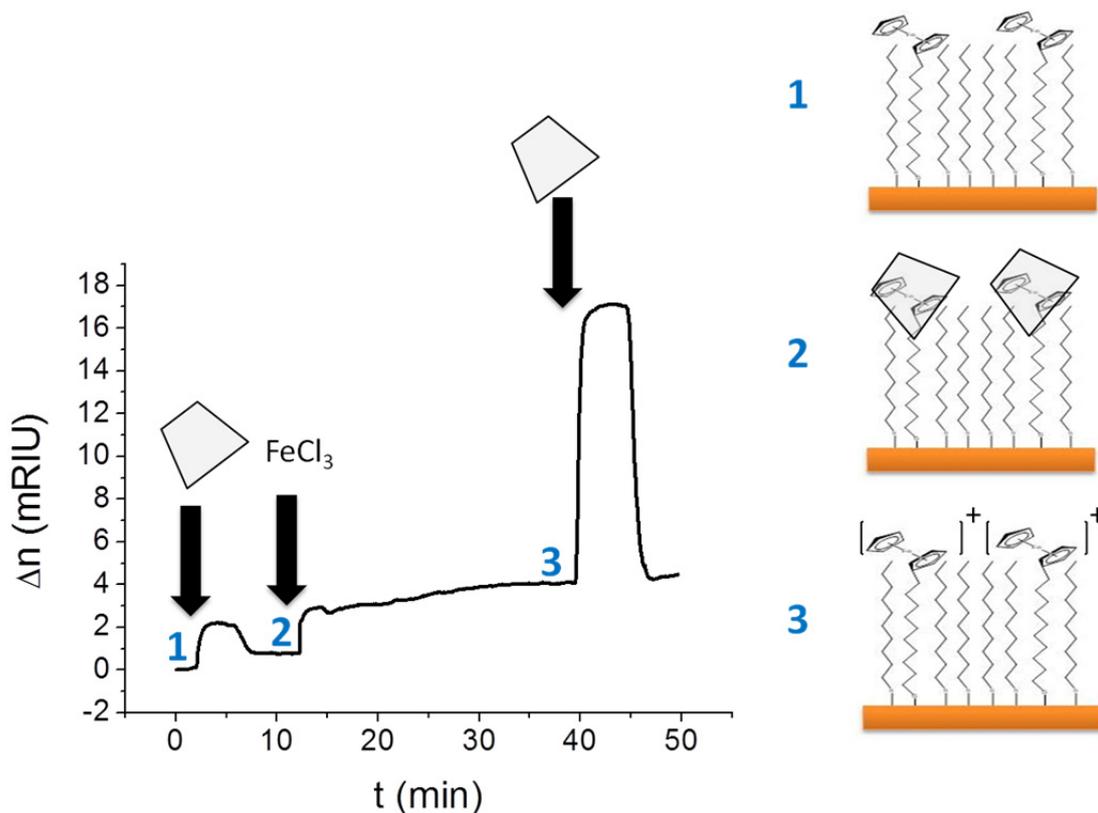


Figura 3.31. Espectro de SPR realizado para estudiar la interacción entre **S5<sub>dii</sub>** y la  $\beta$ -CD. Condiciones utilizadas: 100  $\mu$ L/min, agua miliQ filtrada y desgasificada; inyección de  $\beta$ -CD (1 mM en agua miliQ) durante 4 min; inyección de FeCl<sub>3</sub> (1 mM en agua miliQ) durante 2 min e inyección de  $\beta$ -CD (1 mM en agua miliQ) durante 5 min.

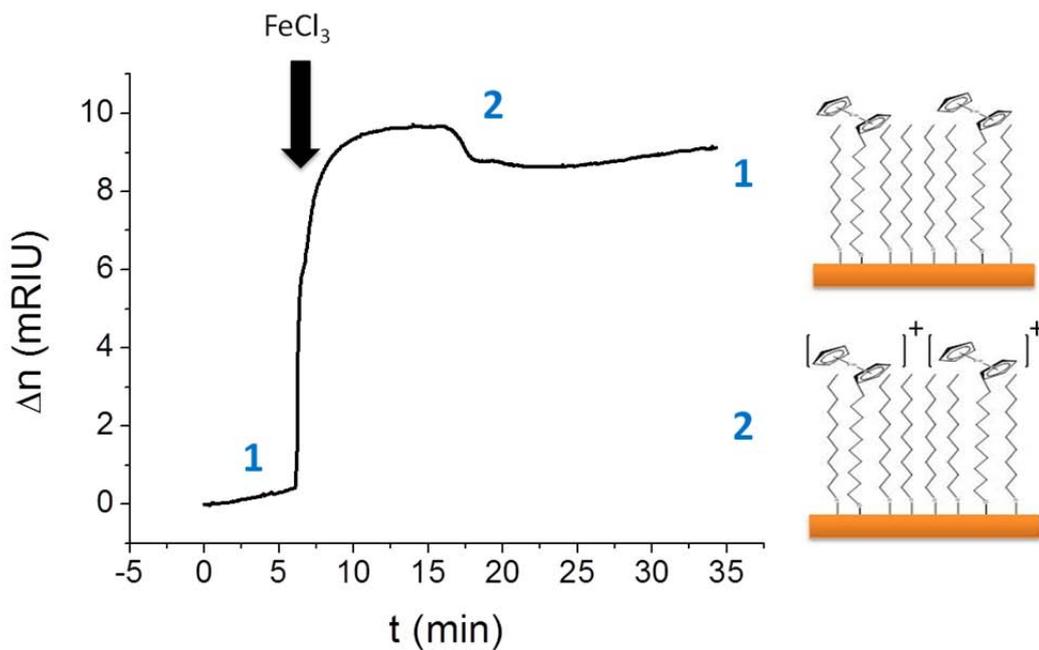
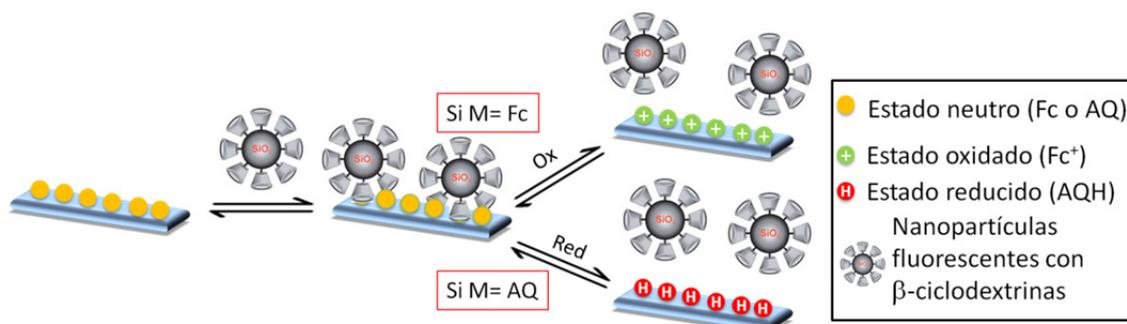


Figura 3.32. Espectro de SPR realizado para estudiar la interacción entre **S5<sub>dii</sub>** y  $\beta$ -CD. Condiciones utilizadas: 100  $\mu$ L/min, agua miliQ filtrada y desgasificada; inyección de FeCl<sub>3</sub> (1 mM en agua miliQ) durante 10 min.

### 3.3.2. Interacción de las nanopartículas fluorescentes con $\beta$ -ciclodextrinas con las SAMs $S5_{dil}$ y $S8$ .

El estudio de la complejación entre las SAMs **S8** y **S5<sub>dil</sub>** con las nanopartículas fluorescentes con  $\beta$ -CD se realizó mediante la microscopía de fluorescencia.

El experimento consiste, en primer lugar, en sumergir las SAMs en la suspensión de las NPs y, una vez que se haya formado el complejo entre las moléculas electroactivas en estado neutro y las NPs con las  $\beta$ -CD intentar la reducción u oxidación química destruyendo este complejo y liberando otra vez las NPs (Esquema 3.11).



Esquema 3.11. Representación esquemática de la interacción de las NPs fluorescentes funcionalizadas con  $\beta$ -ciclodextrinas con una SAM de Fc o AQ y la liberación de éstas cuando se oxida o reduce la SAM, respectivamente.

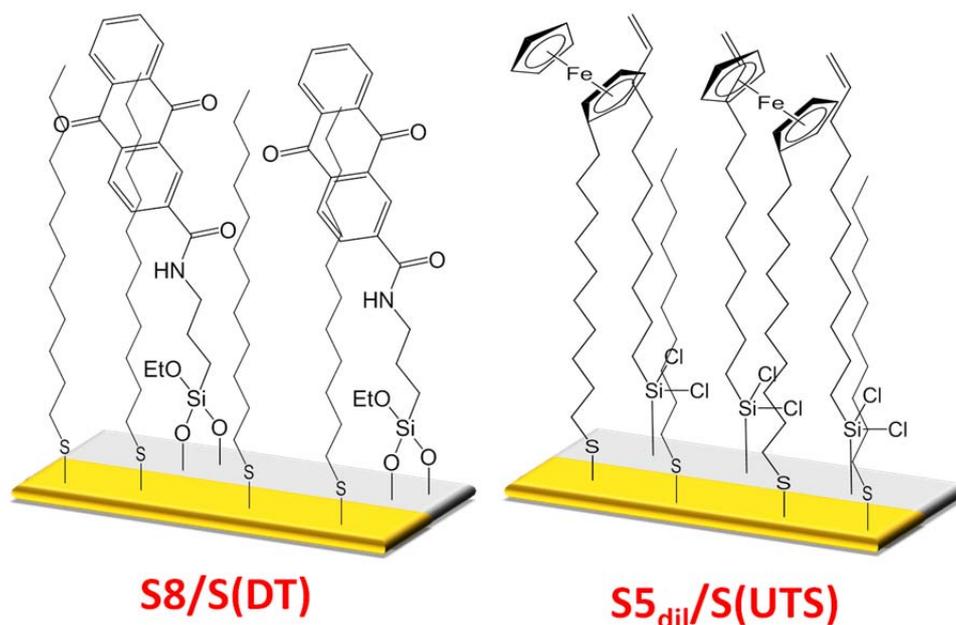
En este caso, se utilizó la superficie con el patrón de oro e ITO para visualizar mejor el complejo formado entre las  $\beta$ -CD de las NPs fluorescentes y las SAMs y, su posterior liberación. Así, se prepararon superficies con patrones Au/ITO y, en algunas de ellas, se funcionalizó la parte del oro con **S5<sub>dil</sub>**, mientras que en otras superficies se funcionalizó solo la parte del ITO con **S8**. Sin embargo, para evitar posibles interacciones de las NPs con las zonas de ITO u oro sin funcionalizar con moléculas electroactivas, se decidió anclar en dichas superficies moléculas con cadenas alquílicas. De este modo, elegimos dodecanotiol (DT) para funcionalizar el oro y 10-undeceniltriclorosilano (UTS) para el ITO.

Para la preparación de estas SAMs en los sustratos de oro/ITO, los sustratos limpios se introdujeron durante 20 minutos en la cámara de ultravioleta/ozono e, inmediatamente, se sumergieron en las disoluciones correspondientes. En la Tabla 3.6, se recogen las condiciones optimizadas utilizadas (Esquema 3.12).

La SAM **S8/S(DT)** se sumergió en una suspensión de 1 mg/ml de las NPs fluorescentes con  $\beta$ -CD en agua miliQ durante 18 horas. Seguidamente, las SAMs se lavaron varias veces con 150 ml de agua miliQ. Se observó en el microscopio de fluorescencia que había un número más grande de nanopartículas en la zona del ITO que en la del oro ya que se forma allí el complejo  $\beta$ -CD·AQ (Figura 3.33). Después, se llevó a cabo la reducción sumergiendo la SAM en una disolución 1 mM de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  durante una noche. Después de lavar con agua nuevamente los sustratos, se volvieron a visualizar en el microscopio de fluorescencia comprobándose que las NPs desaparecieron casi totalmente ya que la AQ se había reducido a la antrahidroquinona destruyéndose el complejo con las nanopartículas.

Tabla 3.6. Condiciones optimizadas para las superficies **S8/S(DT)** y **S5<sub>dil</sub>/S(UTS)** utilizando la superficie con el patrón de oro e ITO.

SAM	S8/S(DT)	S5 <sub>dil</sub> /S(UTS)
Concentración (mM)	1) AQ 8 0.5 mM 2) Dodecanotiol 1 mM	1) 10-undeceniltriclorosilano 0.1% (v/v) 2) Fc 5:C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH (1:9) 2.5 mM
Disolvente	1) Tolueno 2) EtOH	1) Tolueno 2) EtOH
Tiempo Inmersión (h)	1) AQ 8: 4 h. 2) Dodecanotiol 1 h.	1) 10-undeceniltriclorosilano: 40 min. 2) Fc 5: C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH (1:9) 18 h.
Atmósfera	Ar	Ar
Temperatura (°C)	21	21



Esquema 3.12. Representación esquemática de **S8/S(DT)** y **S5<sub>dil</sub>/S(UTS)**.

Cuando se hace el mismo experimento con la SAM de Fc **S5<sub>dil</sub>/S(UTS)**, observamos que no es necesario sumergirla tanto tiempo en la disolución con las nanopartículas para formar el complejo. En este caso, se sumergió durante 2.5 horas en la suspensión 1 mg/ml de las NPs fluorescentes en agua. Después, las SAMs se lavaron con 150 ml de agua miliQ. Se comprobó en el microscopio de fluorescencia que había un número mayor de nanopartículas en la parte del oro, lo que se puede explicar por la formación del complejo  $\beta$ -CD·Fc (Figura 3.34). Posteriormente, la SAM se sumergió durante 2 horas en la disolución 1 mM de FeCl<sub>3</sub> para oxidar el Fc a Fc<sup>+</sup>. Se observó que es muy importante lavar con salmuera después ya que si solo lavábamos con agua no desaparecieron las interacciones electrostáticas entre las cargas negativas de los grupos silanoles desprotonados de las NPs con los iones Fc<sup>+</sup> de la SAM, lo que impedía la liberación de las NPs. Finalmente, se lavó con agua y se observó en el microscopio de fluorescencia que las NPs desaparecían casi totalmente ya que el ión Fc<sup>+</sup> no tiene ninguna afinidad por la  $\beta$ -CD.

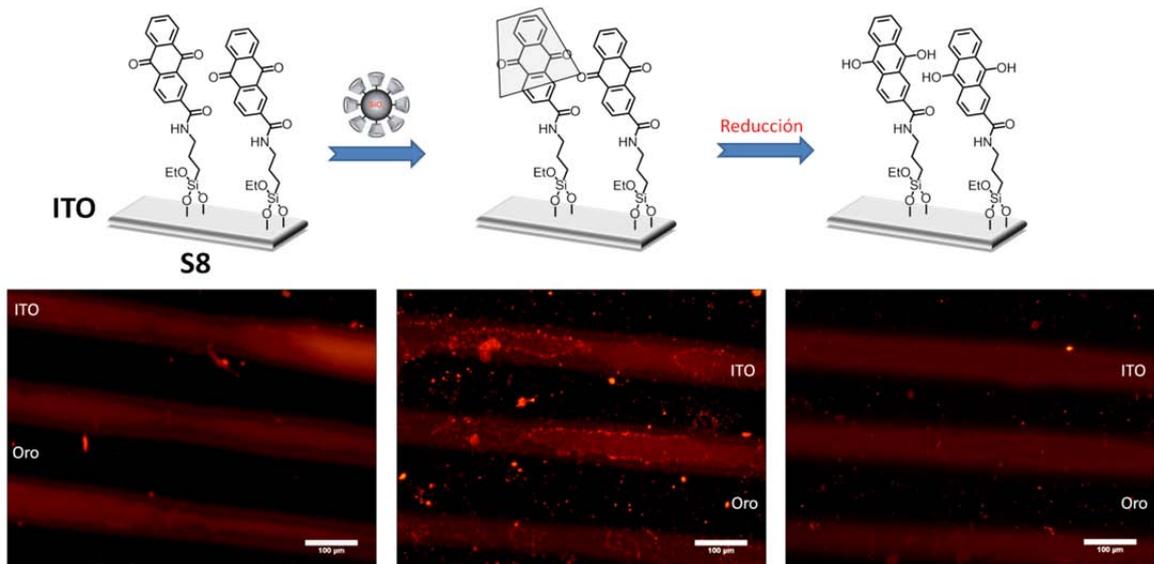


Figura 3.33. Imágenes de fluorescencia de la superficie **S8/S(DT)** con las nanopartículas y esquema del proceso de interacción y liberación de las NPs con la SAM **S8** sobre la superficie de ITO. Por simplificación, en la figura las NPs interaccionando con la SAM se dibujan con  $\diamond$ . La barra de la escala equivale a 100  $\mu\text{m}$ .

Aunque estos resultados son preliminares, se ha podido comprobar que la formación del complejo de la  $\beta$ -CD con las SAMs de Fc y AQ tiene lugar. Además, dichas interacciones se pueden destruir cuando las SAMs son oxidadas o reducidas químicamente. Actualmente, se está trabajando en esta dirección y se están diseñando experimentos con el fin de determinar la integridad de la SAM en estos procesos de oxidación y reducción.

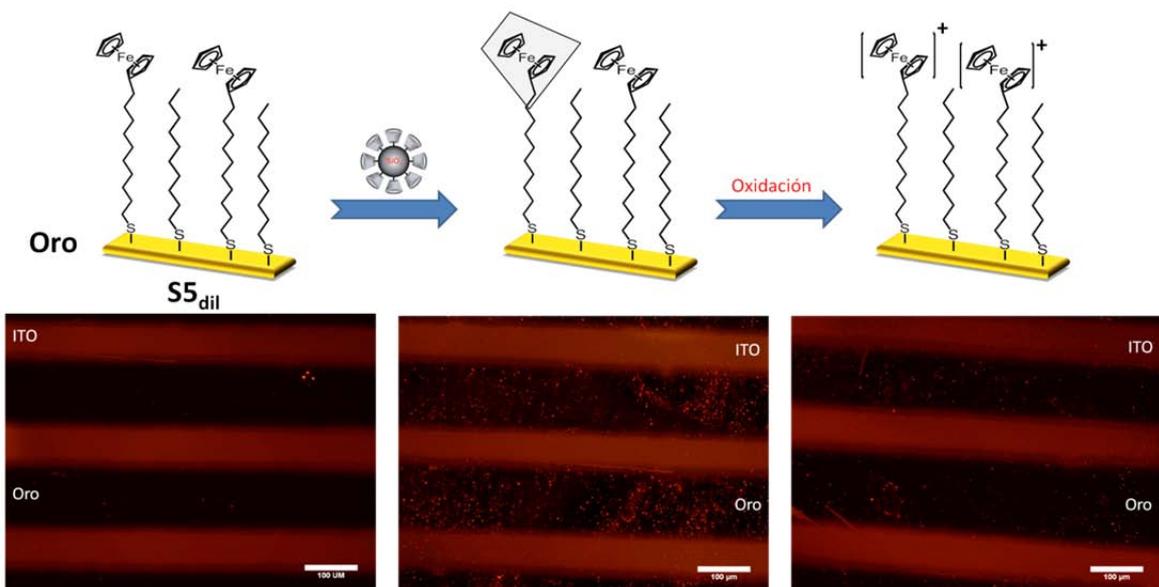


Figura 3.34. Imágenes de fluorescencia de la SAM **S5<sub>dil</sub>/S(UTS)** con las nanopartículas y esquema del proceso de interacción y liberación de las NPs con la SAM **S5<sub>dil</sub>** sobre la superficie de oro. Por simplificación, en la figura las NPs interaccionando con la SAM se dibujan con  $\diamond$ . La barra de la escala equivale a 100  $\mu\text{m}$ .

### 3.5. Interacción de las nanopartículas fluorescentes con $\beta$ -ciclodextrina con la SAM S8/S5<sub>dil</sub>.

El siguiente objetivo propuesto y en el que se está trabajando actualmente es la preparación de superficies con los patrones de SAMs de Fc y AQ para demostrar que se puede controlar localmente la interacción de las moléculas electroactivas con la  $\beta$ -CD modulando el estado redox de ambas moléculas.

El experimento consistió en la preparación de la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** y su posterior inmersión inmediata en la suspensión 1 mg/ml de NPs. Después, se lavó con agua y se comprobó en el microscopio de fluorescencia que las NPs interaccionan tanto con las zonas recubiertas con oro como con las recubiertas con ITO, indicando que el complejo  $\beta$ -CD·M se ha formado tanto con la SAM de Fc como con la de la AQ (Figura 3.35). Posteriormente, dicha SAM se sumergió en la disolución 1 mM de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y, después de lavar con agua se observó como las NPs desaparecieron casi totalmente en la superficie de ITO posiblemente debido a la reducción de la AQ y la consecuente destrucción del complejo de inclusión con la  $\beta$ -CD (Figura 3.36). También disminuyó un poco la cantidad de NPs unidas al Fc en el oro aunque en menor proporción. Posteriormente, se sumergió esta SAM en la disolución oxidante 1 mM de  $\text{FeCl}_3$  durante una noche para oxidar el Fc y destruir el complejo  $\beta$ -CD·Fc. Finalmente, se lavó con salmuera y agua miliQ observándose por el microscopio de fluorescencia que se redujo el número de NPs en el oro.

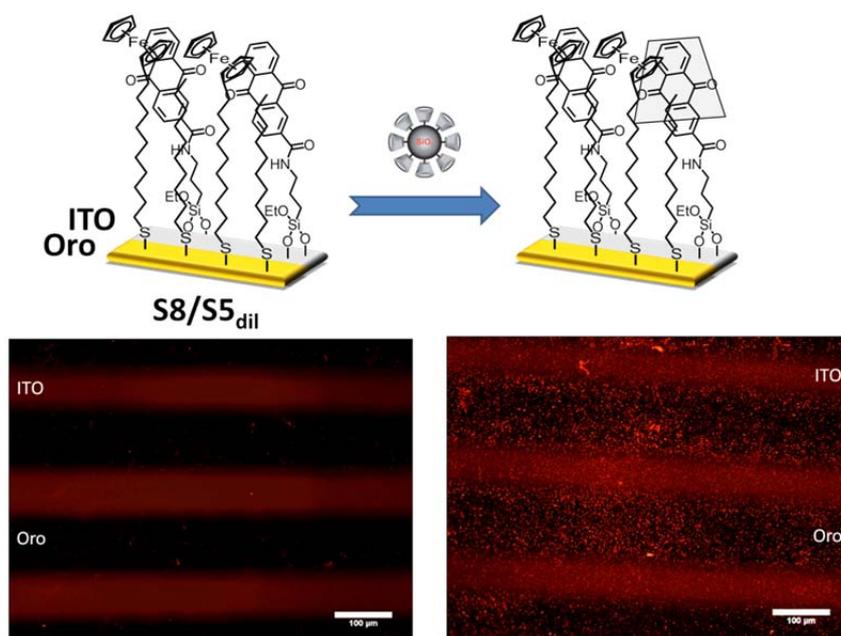


Figura 3.35. Imágenes de fluorescencia de la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** con las nanopartículas y esquema del proceso de interacción de las NPs con la superficie **S8/S5<sub>dil</sub>** sobre ITO/oro. Por simplificación, en la figura las NPs interaccionando con la SAM se dibujan con  $\diamond$ . La barra de la escala equivale a 100  $\mu\text{m}$ .

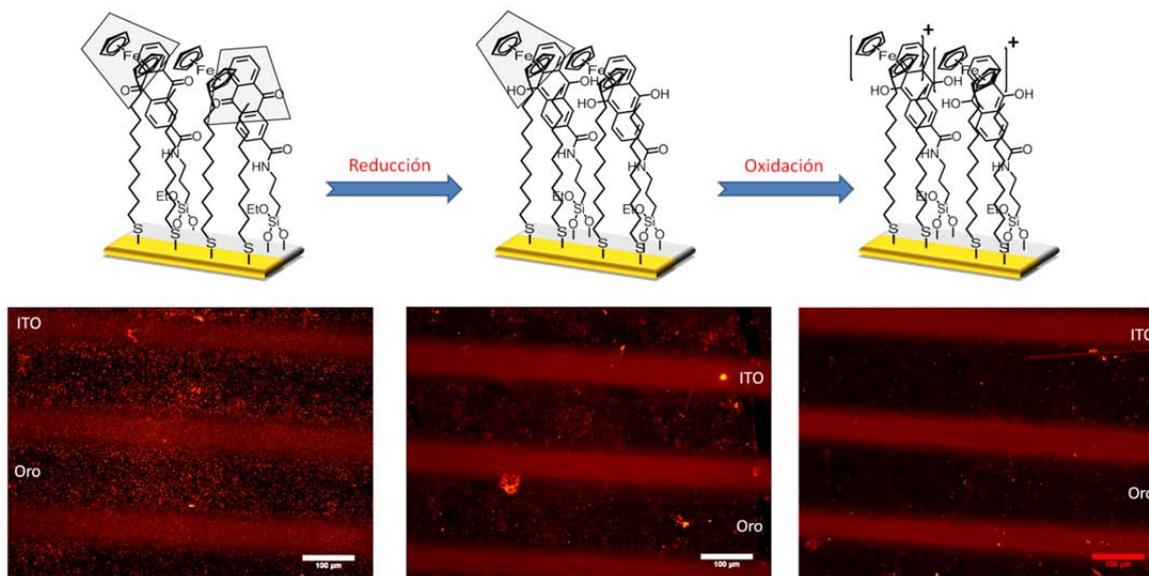


Figura 3.36. Imágenes de fluorescencia de la superficie **S8/S5<sub>dii</sub>** con las nanopartículas y esquema del proceso de liberación de las NPs con la superficie **S8/S5<sub>dii</sub>** sobre ITO/oro. Por simplificación, en la figura las NPs interaccionando con la SAM se dibujan con . La barra de la escala equivale a 100  $\mu\text{m}$ .

Como hemos comentado anteriormente, aunque estos resultados son muy preliminares, parecen prometedores para estudiar la formación de los complejos de la  $\beta$ -CD con la SAM de Fc y AQ localmente y, además, poder destruirlo también localmente sobre la superficie con la sucesiva reducción y oxidación química. Es decir, este resultado demuestra que la realización de una superficie con patrones de moléculas electroactivas pueden representar una estrategia muy prometedora para el control local de captura y liberación de un analito.

## 4. Resumen.

En este capítulo, se ha demostrado como se pueden modular las propiedades superficiales de SAMs con moléculas electroactivas modificando su estado redox.

En primer lugar, se ha conseguido modificar la hidrofobicidad de una superficie de oro mediante la funcionalización de un nuevo derivado de TTF con un anillo fluorado. Esto ha sido posible realizarlo electroquímica y químicamente al comprobar que su hidrofobicidad varía debido al estado redox y, también, al intercambio de iones con el medio. Este tipo de dispositivos tienen una gran importancia para muchas aplicaciones como el desarrollo de sensores o en microfluídica.

En segundo lugar, hemos llevado a cabo una estrategia donde se preparó un sustrato con un patrón de oro e ITO para funcionalizar ambas partes con dos moléculas electroactivas con diferentes grupos de anclaje. Además, se ha modulado localmente las interacciones de estas moléculas con un analito como es la  $\beta$ -ciclodextrina, que es capaz de formar complejos de inclusión. Estos resultados son bastante preliminares pero son muy prometedores y, actualmente, se está trabajando en el grupo en esta línea para llevar a cabo, en un futuro, la fabricación de nuevos biosensores u otros dispositivos dentro del campo del reconocimiento molecular.



# Artículo 3

**Título:** Electrochemical and chemical tuning of the surface wettability of tetrathiafulvalene self-assembled monolayers

**Autores:** Javier Casado-Montenegro, Marta Mas-Torrent, Francisco Otón, Núria Crivillers, Jaume Veciana and Concepció Rovira

**Publicación:** Chem. Commun., 2013, 49, 8084



## Electrochemical and chemical tuning of the surface wettability of tetrathiafulvalene self-assembled monolayers†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8084

Received 30th May 2013,  
Accepted 11th July 2013

DOI: 10.1039/c3cc44081h

[www.rsc.org/chemcomm](http://www.rsc.org/chemcomm)

Javier Casado-Montenegro, Marta Mas-Torrent,\* Francisco Otón, Núria Crivillers, Jaume Veciana and Concepció Rovira\*

**The tuning of the surface wettability of self-assembled monolayers of two novel tetrathiafulvalenes has been achieved by electrochemical and chemical means.**

The wettability of a surface (*i.e.*, surface energy) is mainly determined by its morphology and the surface exposed groups. Non-polar groups such as the fluorinated ones lead to hydrophobic surfaces, while polar moieties such as carboxylic acids provide hydrophilic properties. Inspired by Nature, researchers have paid, in the past, great attention to the development of both superhydrophobic and superhydrophilic surfaces.<sup>1</sup> However, currently there is increasing interest in fabrication of stimuli-responsive surfaces able to tune reversibly their wetting properties upon the application of external stimuli such as light, a pH change or an electrical input.<sup>2</sup> Such surfaces are highly appealing due to their potential in a wide variety of applications that range from self-cleaning surfaces<sup>3</sup> to microfluidics<sup>4</sup> and (bio)sensors.<sup>5</sup> Organic-inorganic hybrid materials, typically thin films of thermo-, photo-, or electro-switchable organic polymers, deposited on inorganic supports, have been employed to fabricate smart surfaces with tunable wettability.<sup>6</sup> However, an alternative, powerful and versatile strategy for the modification of surfaces at the molecular level is *via* the preparation of self-assembled monolayers (SAMs).<sup>7</sup> This technique allows for the spontaneous formation of an ordered molecular monolayer with the advantage that the molecules exhibit a specific orientation with respect to the surface, and hence, permitting a better design and understanding of the surface properties. A few examples of SAMs that show wettability bi-stability triggered by light or an applied voltage have been previously reported.<sup>8,9</sup> It should be highlighted here that surfaces that respond to electrical signals are particularly appealing since they provide easy integration with electronic devices. Among the known electroactive molecules,

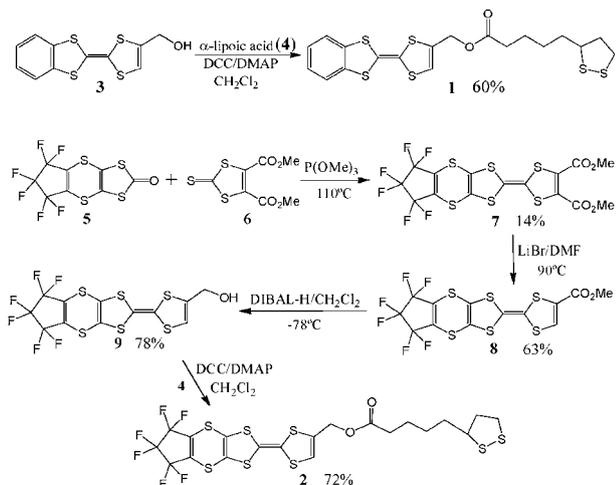
the family of tetrathiafulvalenes (TTFs) has been studied for many years because of their fascinating electrical properties and as key building blocks in switchable redox processes.<sup>10</sup> TTF SAMs have also been explored primarily for investigating their electrochemical properties and for developing ion sensors or memory devices.<sup>11</sup>

Here, we report the synthesis of two novel TTF derivatives specifically designed to form SAMs on gold that provide characteristic wetting surface properties. Importantly, we demonstrate that the surface energy of the resulting functionalised substrates can be tuned not only electrochemically but also chemically by modifying the counterions. The two novel synthesized TTFs **1** and **2** were designed bearing disulfide groups to be anchored on gold and different exposing head groups in order to confer different properties on the resulting SAMs. Compound **1** has a benzene ring to promote lateral  $\pi$ - $\pi$  interactions between the TTFs in order to favour the formation of dense SAMs promoting a hydrophobic surface, and compound **2** has a perfluorinated ring in order to provide also high hydrophobicity to the modified substrate. The synthesis of the two target TTFs was carried out by esterification of the precursors of the TTF alcohols **3** (ref. 11g) and **9** with  $\alpha$ -lipoic acid (**4**) (ref. 11a) (Scheme 1). TTF alcohol **9** was synthesised from the diester TTF **7**, prepared by standard trimethylphosphite-mediated cross-coupling between oxone **5** (ref. 12) and thione **6**, by monodecarboxylation<sup>13</sup> and reduction.

SAMs of both TTFs **1** and **2** were prepared on Au(111) substrates by incubating the substrates in a 1 mM solution of **1** in tetrahydrofuran (THF) and **2** in toluene, leading to SAM S1 and S2, respectively. The SAMs were characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (Fig. S1 and S2, ESI†). The XPS spectra of S1 and S2 showed two doublets characteristic of the sulfur S2p<sub>3/2</sub> and S2p<sub>1/2</sub> (ref. 14) attributed to the S-Au bond, and the sulfurs of the TTF moiety. The intensity ratio of the doublets is 2.2 : 3.8 for S1, close to the expected value of 2 : 4, and for S2, 2.1 : 5.9 (theoretical 2 : 6). For the latter SAM, the fluorine peak F1s is observed at 687.6 eV, and the S/F experimental ratio is 1.1, similar to the calculated one of 1.3. Additionally, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) was performed (Fig. S3 and S4, ESI†). The molecular ion peaks ( $M^+$ ) for both TTFs were detected at  $m/z$  472 for S1 and at  $m/z$  658 for S2, verifying the adsorption and integrity of the molecules.

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) and Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Spain. E-mail: [mmas@icmab.es](mailto:mmas@icmab.es), [cun@icmab.es](mailto:cun@icmab.es)

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures and characterization data for all the new compounds and the functionalised surfaces. See DOI: 10.1039/c3cc44081h



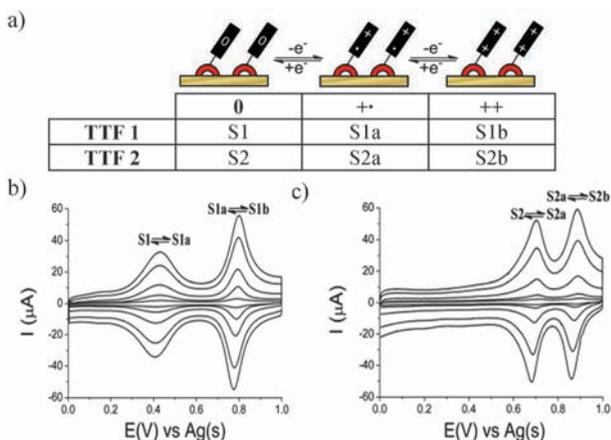
**Scheme 1** Synthesis of the TTFs **1** and **2**.

The surface wettability properties are generally characterized by measuring the contact angle ( $\theta$ ) of a water droplet sitting on the surface. Thus, the water contact angle was  $82.6^\circ \pm 2.1^\circ$  for S1 and  $86.0^\circ \pm 2.7^\circ$  for S2. Surprisingly, these two values were very similar, which was not expected considering the highest hydrophobic nature of the perfluorinated ring, hence indicating that the molecular density as well as the molecular ordering also influenced the surface energy. This prompted us to perform a time-annealing process for the SAMs leaving them at room temperature for 24 h under vacuum. This step did not affect S1, however, the  $\theta$  value of S2 after this annealing time increased to a high value of  $96.5^\circ \pm 3.5^\circ$ , pointing towards a molecular reorganization which resulted in a higher hydrophobic surface.

The electrochemical properties of S1 and S2 after annealing were investigated by cyclic voltammetry (CV) (Fig. 1) using the functionalized gold substrate as a working electrode. For both SAMs two reversible oxidation processes were observed, the first one corresponding to the formation of the radical-cation species (S1a and S2a) and the second one attributed to the formation of the

dication (S1b and S2b) (Fig. 1a). These redox processes take place at  $E_{1/2}^1 = +0.41$  V and  $E_{1/2}^2 = +0.79$  V in S1 and at  $E_{1/2}^1 = +0.70$  V and  $E_{1/2}^2 = +0.88$  V in S2 (Fig. 1b and c), which is in agreement with the two redox potentials of these molecules in solution (Fig. S5 and S6, ESI<sup>†</sup>). The shift of the oxidation potentials towards higher values in the case of the latter SAM can be explained by the electron-withdrawing inductive effect of the perfluorinated ring on the TTF core that results in a less stable radical-cation. In both systems, it was observed that the current peak intensity increased linearly with the scan rate, which is characteristic of surface-confined electroactive species. Further, upon the application of different cycles, no loss in the current intensity was detected, indicating that the SAMs were very robust (Fig. S7 and S8, ESI<sup>†</sup>). It should be noted that the CV shapes obtained for both SAMs are quite distinct. S1 shows a dissymmetric voltammogram in which the first redox peak is wider and less intense than the second one. This shape is typical of dense TTF SAMs on Au, and has previously been explained in terms of intermolecular electron interactions taking place within the monolayer.<sup>11a,15,16</sup> The presence of lateral interactions between the electroactive TTF molecules can be evaluated with the full-width at half-maximum (FWHM) of the redox peaks and also with the ratio of the peak currents ( $i_{\text{peak1}}/i_{\text{peak2}}$ ) from the two redox processes.<sup>16</sup> At low coverage, the FWHM values of the two redox peaks move to 90 mV (the expected value for an ideal system without interaction between the redox centres) and the  $i_{\text{peak1}}/i_{\text{peak2}}$  tends to reach unity. These parameters were extracted from the CV acquired at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  for both prepared SAMs. In S1, FWHM = 174 mV and the  $i_{\text{peak1}}/i_{\text{peak2}} = 0.5$ , whereas S2 shows a FWHM = 81 mV and the  $i_{\text{peak1}}/i_{\text{peak2}} = 0.9$ . These values are in agreement with the fact that SAM S1 is more densely packed than S2, which could be promoted by the lateral  $\pi$ - $\pi$  interactions driven by the aromatic benzene rings. Moreover, this result was further confirmed by calculating the surface coverage of the SAMs estimated from the anodic charge integration peak at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , which gives a value of  $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  for S1 and  $1.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  for S2.

Taking advantage of the rich TTF electrochemistry, the surface wetting properties of the SAMs in their different accessible redox states were explored. This was realized by monitoring the water contact angle after oxidising or reducing the SAM. This process was carried out by first applying a suitable voltage to the modified substrate for two minutes in the CV cell using a solution of 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile as an electrolyte and then rinsing with acetonitrile and drying with nitrogen. Table 1 lists the average contact angles of S1 and S2 in their neutral state and the changes upon oxidation. As can be seen, the more oxidised the SAMs are, the more hydrophilic they become in agreement with their more polar and ionic character. Furthermore, it should be noted that the variations in the average contact angle values for the different redox states in S1 are lower than those for S2. In other words, the SAM of TTF 2 allows us to modulate to a greater extent the surface wettability. Also, the differences in contact angle values between neutral and oxidised states are independent of the initial contact angle achieved for the unannealed or annealed S2 SAMs. Fig. 2 shows two complete redox cycles of the contact angle evolution upon going between the different redox states in S2, where a voltage of 0.8 V was applied to oxidise S2 to S2a, 1.0 V to switch to S2b and +0.3 V to go back to the neutral state S2. The initial contact angle value for the neutral form of

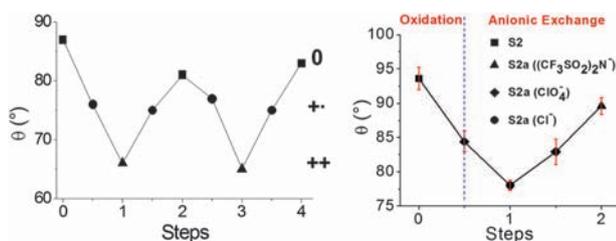


**Fig. 1** (a) Scheme of the electrochemical tri-stability of S1 and S2 obtained from TTFs **1** and **2**, respectively. CV of S1(b) and S2(c) using the functionalised surface as a working electrode vs. Ag(s) and a Pt(s) as a counter electrode in 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile. The different cycles correspond to scan rates of (from lower to higher current intensity) 0.05, 0.1, 0.3, 0.7 and  $1.0 \text{ V s}^{-1}$ .

**Table 1** Water contact angle values ( $\theta$ ) of S1 and S2 in their neutral states and the changes in their oxidised states

SAM	$\theta_0$ ( $^\circ$ )	$\Delta\theta_a^c$ ( $^\circ$ )	$\Delta\theta_b^d$ ( $^\circ$ )
S1	82.6 $\pm$ 2.1	-8.5 $\pm$ 5.5	-15.5 $\pm$ 3.8
S2 <sup>a</sup>	86.0 $\pm$ 2.7	-10.2 $\pm$ 3.6	-20.7 $\pm$ 3.7
S2 <sup>b</sup>	96.5 $\pm$ 3.5	-12.1 $\pm$ 5.4	-22.3 $\pm$ 4.0

<sup>a</sup> Without annealing. <sup>b</sup> With annealing. <sup>c</sup>  $\Delta\theta_a = \theta$  first oxidised state -  $\theta_0$ . <sup>d</sup>  $\theta_b = \theta$  second oxidised state -  $\theta_0$ .

**Fig. 2** Evolution of the contact angle of the S2 at the different redox states (left), and that of S2a when modifying the counteranions (right).

the SAMs is never completely recovered, which can be due to the intercalation of some ions within the SAM. However, it is clearly demonstrated that the electrochemical input can be exploited to modulate reversibly the surface wetting properties.

A few studies have demonstrated the possibility of controlling the surface wettability by ion exchange in ion modified surfaces.<sup>6a,17</sup> Here we investigated this effect in SAM S2a. Three different counteranions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) with distinct polarizability and size were selected to perform the experiment. SAM S2a was generated in the CV cell under the same conditions as previously described, having therefore  $\text{ClO}_4^-$  as a counteranion in the SAM. Immediately, the substrate was immersed in a 10 mM solution of tetrabutylammonium chloride (TBACl) or  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  in acetonitrile for 1 hour. Subsequently, the SAM was rinsed with acetonitrile and dried with a nitrogen stream. Fig. 2 shows the contact angle values obtained for S2a with the different counteranions. The exchange of  $\text{ClO}_4^-$  for  $\text{Cl}^-$  anions gives rise to a less hydrophobic surface (*i.e.* the contact angle changes from  $84.4^\circ \pm 1.5^\circ$  to  $78.0^\circ \pm 0.7^\circ$ ). However, as expected, the inclusion of the more hydrophobic  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  anion increases the contact angle of the surface ( $89.6^\circ \pm 1.2^\circ$ ). Thus, the change in the counteranion of this TTF SAM permits us to chemically finely tune the surface wettability.

In summary, two novel TTFs designed to form dense hydrophobic SAMs were synthesised. The CV revealed high quality and robust SAMs although it was found that the TTF based SAMs formed with the surface-exposing perfluorinated ring are less dense than those formed with the TTF with a terminal-benzene group. Remarkably, the tuning of the surface energy was successfully achieved electrochemically, taking advantage of the electroactive character of the molecules, and chemically, by the counteranion exchange. The development of such smart surfaces able to tune their wetting properties is of current interest in fields such as microfluidics or in (bio)sensing.

We thank the Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN); DGI (Spain) with project POMAS CTQ2010-19501/BQU, and Generalitat de

Catalunya (grant 2009SGR00516). We also thank the EU projects ERC StG 2012-306826 e-GAMES and CIG-ELECTROMAGIC (PCIG10-GA-2011-303989). We acknowledge CSIC for the publication as Open Access in the RSC.

## Notes and references

- (a) X. Yao, Y. Song and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 719; (b) M. J. Hancock, K. Sekeroglu and M. C. Demirel, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2223; (c) E. Ueda and P. Levkin, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1234.
- (a) Y. Liu, L. Mu, B. Liu and J. Kong, *Chem.-Eur. J.*, 2005, **11**, 2622; (b) M. Liu and L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3753; (c) S. L. Gras, T. Mahmud, G. Rosengarten, A. Mitchell and K. Kalantar-Zadeh, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 2036; (d) B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 769.
- S. Nishimoto and B. Bhushan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 671.
- L. Robinson, A. Hentzell, N. D. Robinson, J. Isaksson and M. Berggren, *Lab Chip*, 2006, **6**, 1277.
- J.-Y. Kim, K. Choi, D.-I. Moon, J.-H. Ahn, T. J. Park, S. Yup Lee and Y.-K. Cho, *Biosens. Bioelectron.*, 2013, **41**, 867.
- (a) E. Spruijt, E.-Y. Choi and W. T. S. Huck, *Langmuir*, 2008, **24**, 11253; (b) C. Li, R. Guo, X. Jiang, S. Hu, L. Li, X. Cao, H. Yang, Y. Song, Y. Ma and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4254; (c) J. Isaksson, C. Tengstedt, M. Fahlman, N. Robinson and M. Berggren, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 316.
- A. Ulman, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533.
- S. Abbott, J. Ralston, G. Reynolds and R. Hayes, *Langmuir*, 1999, **15**, 8923.
- (a) A. Wiekowska, A. B. Braunschweig and I. Willner, *Chem. Commun.*, 2007, 3918; (b) J. Lahann, S. Mitragotri, T. N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai and R. Langer, *Science*, 2003, **299**, 371; (c) M. Riskin, B. Basnar, V. I. Chegel, E. Katz, I. Willner, F. Shi and X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1253; (d) E. Katz, O. Lioubashevsky and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15520; (e) J. A. M. Sondag-Huethorst and L. G. J. Fokking, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **10**, 4380; (f) N. L. Abbott and G. Whitesides, *Langmuir*, 1994, **10**, 1493; (g) C. Simão, M. Mas-Torrent, J. Veciana and C. Rovira, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4382.
- (a) J. M. F. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini and M. H. Whangbo, *Organic Superconductors (including fullerenes)*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992; (b) M. Mas-Torrent and C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 433; (c) P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4887; (d) J.-F. Farges, *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1994; (e) J. L. Segura and N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1372; (f) S. Hunig, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1469; (g) D. Canevet, M. Salle, G. X. Zhang, D. Q. Zhang and D. B. Zhu, *Chem. Commun.*, 2009, 2245.
- (a) M. Herranz, L. Yu, N. Martín and L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 8379; (b) S. G. Liu, H. Liu, K. Bandyopadhyay, Z. Gao and L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 3292; (c) A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, A. P. Monkman, C. Marengo, J. Yarwood, M. J. Joyce and S. N. Port, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 395; (d) M. A. Herranz, B. Colonna and L. Echegoyen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 5040; (e) H. Y. Liu, S. G. Liu and L. Echegoyen, *Chem. Commun.*, 1999, 1493; (f) H. Fujihara, H. Nakai, M. Yoshihara and T. Maeshima, *Chem. Commun.*, 1999, 737; (g) C. Simão, M. Mas-Torrent, J. Casado-Montenegro, F. Otón, J. Veciana and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13256; (h) C. Simão, M. Mas-Torrent, V. André, M. T. Duarte, J. Veciana and C. Rovira, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 307.
- O. Jeannin and M. Fourmigué, *C. R. Chim.*, 2006, **9**, 1287.
- R. Parg, J. Kilburn, M. Petty, C. Pearson and T. Ryan, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1609.
- D. G. Castner, K. Hinds and D. W. Grainger, *Langmuir*, 1996, **12**, 5083.
- Y. Yokota, A. Miyazaki, K. Fukui, T. Enoki, K. Tamada and M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20401.
- P.-Y. Blanchard, O. Aleveque, S. Boisard, C. Gautier, A. El-Ghayoury, F. Le Derf, T. Breton and E. Levillain, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 2118.
- (a) B. S. Lee, Y. S. Chi, J. K. Lee, I. S. Choi, C. E. Song, S. K. Namgoong and S.-G. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 480; (b) H. S. Lim, S. G. Lee, D. H. Lee, D. Y. Lee, S. Lee and K. Cho, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4438; (c) O. Azzaroni, A. A. Brown and W. T. S. Huck, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 151.

## Supporting Information

### Electrochemical and chemical tuning of the surface wettability in tetrathiafulvalene self-assembled monolayers

Javier Casado-Montenegro, Marta Mas-Torrent,\* Francisco Otón, Núria Crivillers, Jaume Veciana, Concepció Rovira\*

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) and Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN). Campus de la UAB, 08193 Bellaterra (Spain)

#### **Experimental Section**

**Synthesis of 1.** Compound **3** (0.065g 0.229 mmol) and  $\alpha$ -lipoic acid **4** were dissolved in distilled DCM (4 ml). The solution was stirred for 15 min at 0°C. Then, a solution of DCC (32 mg, 0,158 mmol) and DMAP (4 mg, 0,032 mmol) in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 ml) was added and the reaction stirred at 0°C for 15 min. The mixture was left stirring overnight at room temperature and the residue was purified by a chromatography column hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) in order to give a yellow powder **1** (0.039 g, 60%). R<sub>f</sub> (TLC) (hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1/1): 0,54; M.P. = 89 - 93°C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 7.24-7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.12 -7.08 (m, 2H, Ar-H), 6.34 (s, 1H, -SCH), 4.83 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 3.59-3.54 (m, 1H), 3.17-3.08 (m, 2H), 2.40-2.34 (m, 3H), 2.00-1.85 (m, 1 H), 1.71-1.65 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 172.8 (C=O), 136.9, 136.8, 131.0, 125.9-119.0 (C-Ar), 113.4, 108.2, 60.6, 56.3, 40.2, 38.5, 34.6, 33.8, 28.6, 24.6; FT-IR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3067, 2941, 2919, 2850, 1725, 1567, 1445, 1432, 1407, 1376, 1347, 1275, 1166, 1117, 944, 781, 733; MALDI-TOF (pos) MS: Calcd. 471.979, Found: 471.854; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ( $\lambda$ /nm (log $\epsilon$ )): 259 (3,92), 315 (4,09), 440 (2,45); CV (0.1 M LiClO<sub>4</sub> in ACN vs. DMFc): two reversible waves corresponding

to the TTF oxidation at  $E_1^{1/2} = +0.61$  V and  $E_2^{1/2} = +0.96$  V and a third one coming from the S-S oxidation at  $E_3^{1/2} = +1.19$  V.

**Synthesis of 7.** The dithiol-2-one **5** (1,135 g, 3.206 mmol) and dithiole-2-thione **6** (0.801 g, 3.206 mmol) were heated to reflux in freshly distilled  $P(OMe)_3$  (5 ml) for 10 min. taking place the precipitation of an orange product. The mixture was kept in the freezer for 16 h. and then filtered. The solid was purified by chromatography on silica gel ( $CH_2Cl_2$ /hexane, 1/1). Compound **7** was obtained with a low yield (14%). Rf (TLC) ( $CH_2Cl_2$ /hexane, 1/1): 0.66; M.p.= 199 – 203°C;  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.86 (s, 6 H; 2 x  $-OCH_3$ );  $^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):  $-110.68$  (t, 4F,  $J = 3.76$  Hz);  $-126.79$  (quint, 2F,  $J = 3.76$  Hz);  $^{13}C$ -NMR (62.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 159.5 (2 C=O), 131.7, 118.5, 115.8-111.0 ( $\underline{CF}_2$ - $\underline{CF}_2$ - $\underline{CF}_2$ ), 53.5. FT-IR ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 2959, 2850, 1741, 1710, 1599, 1579, 1514, 1435, 1318, 1262, 1240, 1192, 1139, 1101, 1032, 996, 947, 908, 871, 841; MALDI-TOF (pos) MS: Calcd. 555.849, Found: 555.602; UV ( $CH_2Cl_2$ ) ( $\lambda/nm$  ( $\log \epsilon$ )): 242 (3,55), 302 (3,38), 327 (3.41), 414 (2.52); CV (0.1 M  $LiClO_4$  in ACN vs. DMFc): two reversible waves at  $E_1^{1/2} = +0.92$  V and  $E_2^{1/2} = +1.11$  V.

**Synthesis of 8.** A mixture of **7** (0.2 g, 0.36 mmol) and lithium bromide (0.56, 6.47 mmol) in 7 ml of dry DMF was stirred in a thermostitized bath at 90 °C. After 2h, 10 ml of a saturated solution of sodium chloride was added. The solid was then extracted in ethyl acetate (3x100 ml), washed with distilled water and dried with  $Na_2SO_4$ . The purification was carried out by chromatography in a silica gel column ( $CH_2Cl_2$ / hexane (1/1)) to give **8** (0.113 g, 63%). Rf (TLC) ( $CH_2Cl_2$ / hexane, 1/1): 0,79; M.p. = 205 – 208°C;  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.38 (s, 1 H, -SCH) , 3.84 (s, 3 H, - $OCH_3$ );  $^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):  $-110.72$  (t, 4F,  $J = 3.76$  Hz);  $-126.83$  (quint, 2F,  $J = 3.76$  Hz);  $^{13}C$ -NMR (100.4 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 159.4 (C=O), 131.1,

128.2, 123.1, 115.9-108.6 ( $\underline{\text{CF}}_2\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-}\underline{\text{CF}}_2$ ), 53.0; FT-IR ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3105, 2964, 2922, 2853, 1706, 1600, 1561, 1536, 1439, 1319, 1260, 1240, 1198, 1122, 1106, 1059, 992, 915, 900, 870, 840; MALDI-TOF (pos) MS: Calcd. 497.844, Found: 497.659; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\lambda/\text{nm}$  ( $\log\epsilon$ )): 242 (3,38), 311 (3,27), 324 (3.30), 403 (2.55); CV (0.1 M  $\text{LiClO}_4$  in ACN vs. DMFc): two reversible waves at  $E_1^{1/2} = +0.83$  V and  $E_2^{1/2} = +1.02$  V.

**Synthesis of 9.** To a solution of TTF **8** (0.266 g, 0.534 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml), cooled at  $-78^\circ\text{C}$  and under a Ar atmosphere, DIBAL-H (1 M, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,67 ml) was added dropwise. After 3 h., the mixture was treated with a 6 M aqueous solution 1:1 of HCl and MeOH (10 ml).  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) was added and the organic layer was washed with 1 M aqueous HCl, then with water, dried with  $\text{MgSO}_4$  and evaporated. The residue was purified by a chromatography column of silica gel (hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1)) to give **9** as an orange solid (78%). Rf (TLC) (Hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1/1): 0.24; M.p. =  $197 - 200^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 6.28 (s, 1H, -SCH), 4.43 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (235.25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):  $-111.25$  (t, 4F,  $J = 4.7$  Hz);  $-127.38$  (quint, 2F,  $J = 4.7$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 136.7, 125.4, 115.6-106.1 ( $\underline{\text{CF}}_2\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-}\underline{\text{CF}}_2$ ), 60.6; FT-IR ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3248, 2923, 2853, 1608, 1597, 1421, 1321, 1266, 1241, 1200, 1136, 1027, 993, 872, 840; MALDI-TOF (pos) MS: Calcd. 469.849, Found: 469.820; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\lambda/\text{nm}$  ( $\log\epsilon$ )): 244 (3,99), 327 (4.03), 428 (2.85); CV (0.1 M  $\text{LiClO}_4$  in ACN vs. DMFc): two reversible waves at  $E_1^{1/2} = +0.70$  V and  $E_2^{1/2} = +0.95$  V.

**Synthesis of 2.** The TTF alcohol **9** (0.07g 0.149 mmol) and  $\alpha$ -lipoic acid (**4**) (0.037 g, 0.179 mmol) were dissolved in distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml). The solution was stirred for 15 min at  $0^\circ\text{C}$ . Then, a solution of DCC (46 mg, 0,223 mmol) and DMAP (5.5 mg, 0,044 mmol) in distilled DCM (5 ml) was added and the reaction was stirred at  $0^\circ\text{C}$  for 15 min. The mixture was left stirring overnight at room temperature and the residue was

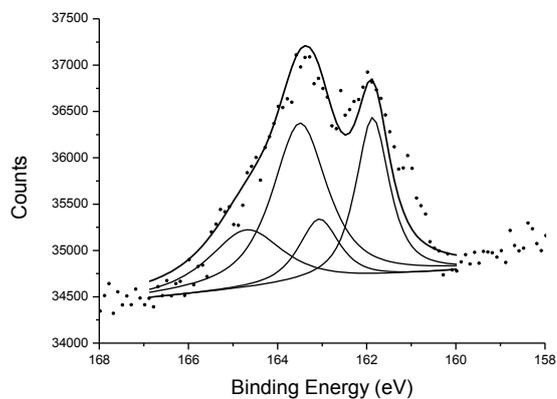
purified by a chromatography column hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) in order to give a yellow powder **2** (0.071 g, 72%). R<sub>f</sub>(TLC) (hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1/1): 0,48; M.p. = 139 – 141°C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 6.38(s, 1H, -SCH-), 4.83 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 3.59-3.52 (m, 1H), 3.19-3.11 (m, 2H), 2.50-2.34 (m, 3H), 1.94-1.87 (m, 1 H), 1.74-1.62 (m, 4 H), 1.56-1.43 (m, 2H); <sup>19</sup>F-NMR (235.25 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -111.25 (t, 4F, J= 4.7 Hz); -127.38 (quint, 2F, J= 4.7 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (90,36 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.3 (C=O), 131.2, 125.1, 118.7, 115.6-106.5 (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), 60.3, 56.3, 40.5, 38.6, 34.6, 33.9, , 28.6, 24.6; FT-IR (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3067, 2921, 2853, 1726, 1597, 1439, 1416, 1378, 1352, 1315, 1273, 1240, 1195, 1171, 1122, 992, 945, 903, 868, 841; MALDI-TOF (pos) MS: Calcd. 657.882, Found: 658.288; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (λ/nm (logε)): 244 (4.10) 327 (4.12), 428 (2.85); CV (0.1 M LiClO<sub>4</sub> in ACN vs. DMFc): two reversible waves corresponding to the TTF oxidation at E<sub>1</sub><sup>1/2</sup>= +0.74 V and E<sub>2</sub><sup>1/2</sup>= +0.96 V and a third one coming from the S-S oxidation at E<sub>3</sub><sup>1/2</sup>= +1.18 V.

### **SAM Preparation:**

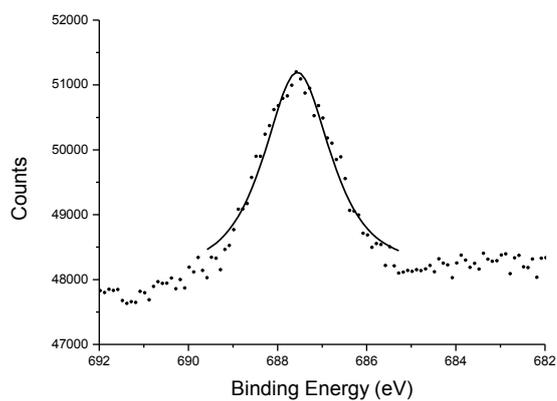
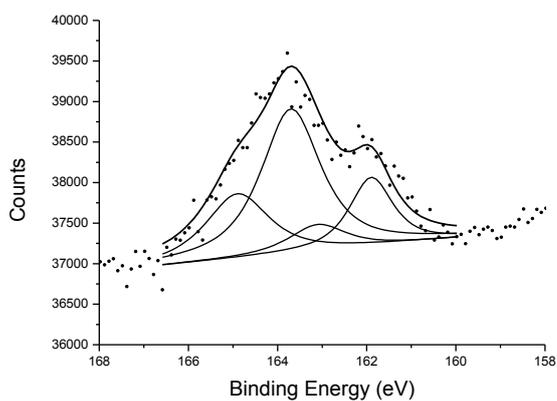
The solvents used in the surface chemistry experiments were c high purity grade for HPLC from ROMIL-SpS (Super Purity Solvent). Gold (111) substrates consisting of 300 nm of Au on mica were purchased from Georg Albert PVD-Beschichtungen. The substrates were first rinsed with dichloromethane, acetone and ethanol and dried under nitrogen stream. Then, these substrates were cleaned in a UV ozone chamber for 20 minutes and, afterwards, immediately immersed in ethanol HPLC for, at least, 30 minutes, rinsed with ethanol and isopropanol and dried under nitrogen stream. The substrates were immediately immersed in the solution of the desired TTF to prepare the SAM.

SAMs of both TTFs **1** and **2** were prepared on Au(111) substrates by incubating the freshly cleaned substrates in a 1 mM solution of the corresponding molecule in absence of light and under argon. In the case of TTF **1**, tetrahydrofuran (THF) was employed as a solvent and the samples were immersed for 48 h at room temperature, whereas for TTF **2** a toluene solution was used and the substrates were placed in for 72 h, the first three hours heating at 47°C and afterwards at room temperature. The substrates were then rinsed thoroughly with the same solvent employed for the SAM formation to remove the physisorbed material and dried under nitrogen stream.

### Additional Characterization Data

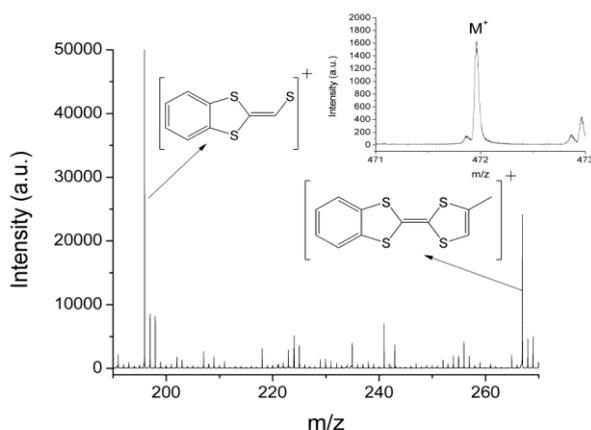


**Figure S1.** XPS spectrum of S2p of SAM S1.

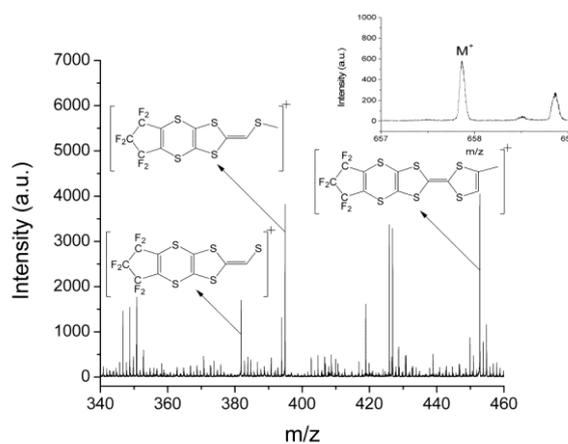


**Figure S2.** XPS spectra of S2p (top) and F1s (bottom) for SAM S2.

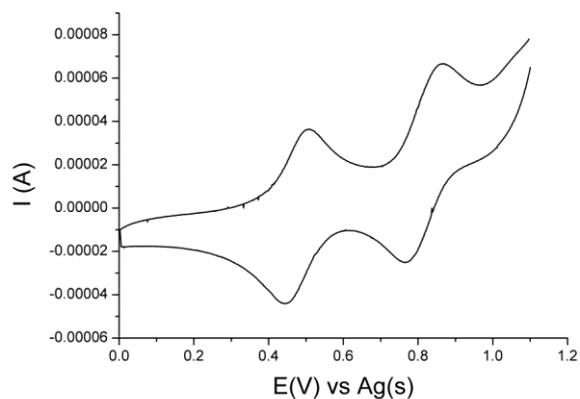
The XPS spectrum of S1 showed two doublets characteristic of the sulfur  $S2p_{3/2}$  and  $S2p_{1/2}$ , with a 2:1 intensity ratio and a splitting of 1.2 eV. The first doublet has one peak at 161.9 eV ( $S2p_{3/2}$ ) and one at 163.1 eV ( $S2p_{1/2}$ ) and is attributed to the S-Au bond, while the second one is centered at 163.5 eV ( $S2p_{3/2}$ ) and 164.7 eV ( $S2p_{1/2}$ ) and corresponds to the sulfurs of the TTF moiety. The intensity ratio between the doublets is 2.2:3.8, close to the expected value of 2:4. For S2, the Au-S doublet is observed at binding energies 161.9 eV and 163.1 eV, and TTF sulfurs at 163.7 eV and 164.9 eV. In this case, the Au-S and the TTF sulfur doublets have an intensity relation 2.1:5.9 (theoretical 2:6). In this SAM, the fluorine peak F1s is observed at 687.6 eV, and the S/F experimental ratio is 1.1, similar to the calculated one of 1.3.



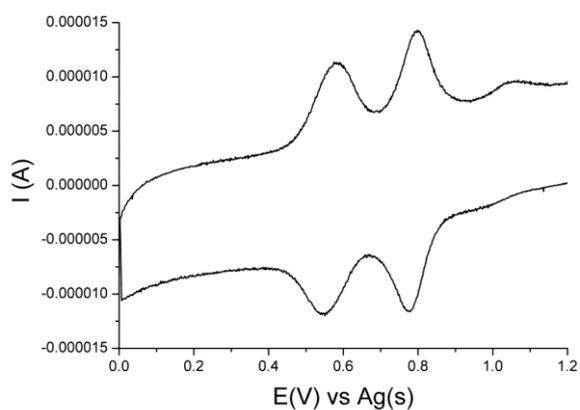
**Figure S3.** ToF-SIMS spectrum of SAM S1.



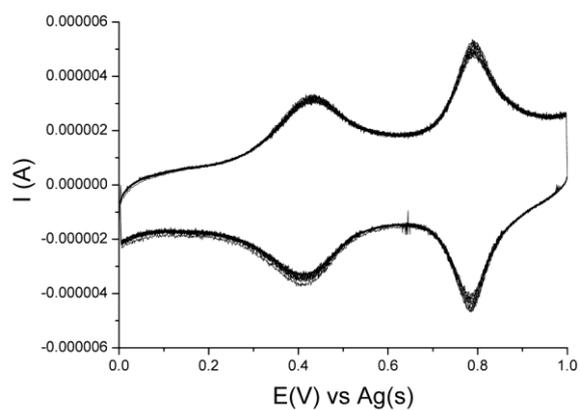
**Figure S4.** ToF-SIMS spectrum of SAM S2.



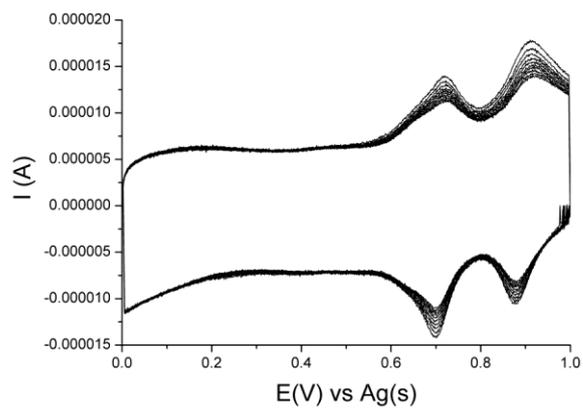
**Figure S5.** CV of the TTF **1** using the Pt wire as the working electrode vs Ag(s) and a Pt wire as the counter electrode in 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile at scan rate 300 mV/s.



**Figure S6.** CV of the TTF **2** using the Pt wire as the working electrode vs Ag(s) and a Pt wire as the counter electrode in 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile at scan rate 300 mV/s.



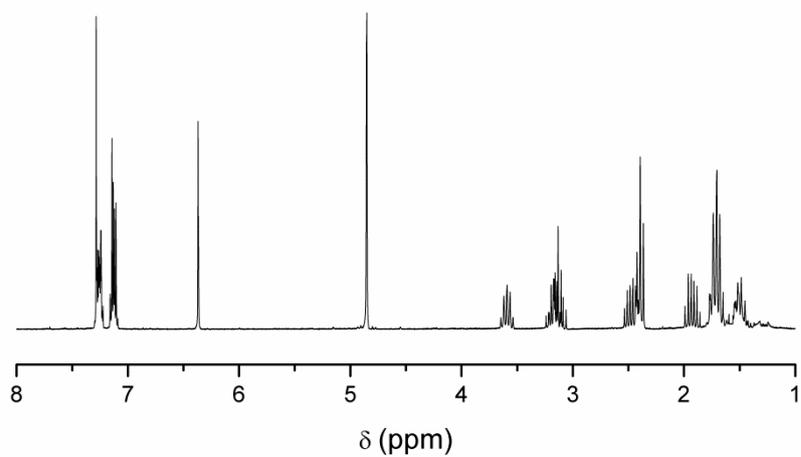
**Figure S7.** CV of **S1** using the functionalised surface as the working electrode vs Ag(s) and a Pt wire as the counter electrode in 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile at 100 mV/s.



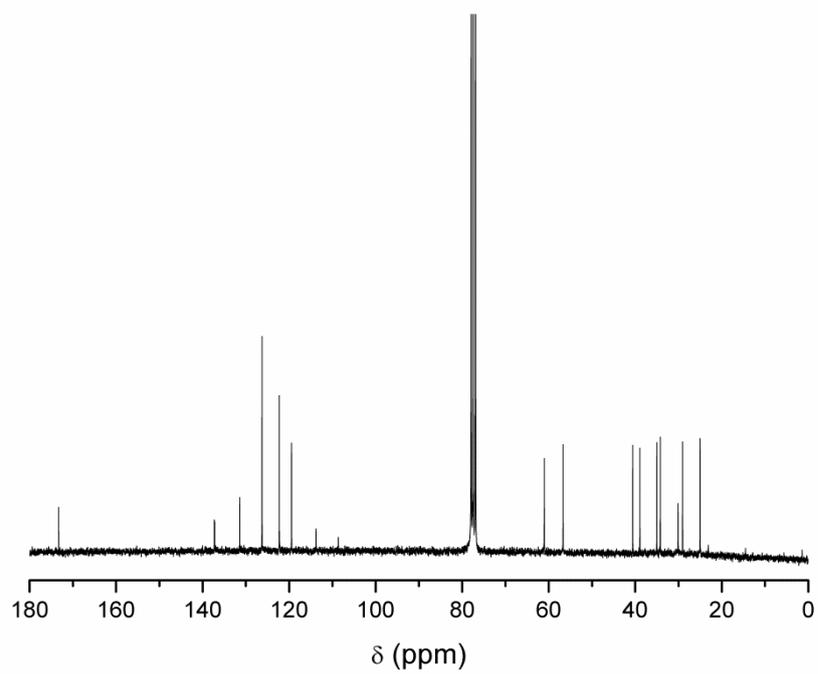
**Figure S8.** CV of S2 using the functionalised surface as the working electrode vs Ag(s) and a Pt wire as the counter electrode in 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in acetonitrile at 500 mV/s.

### ***NMR Spectra***

#### ***Compound 1***

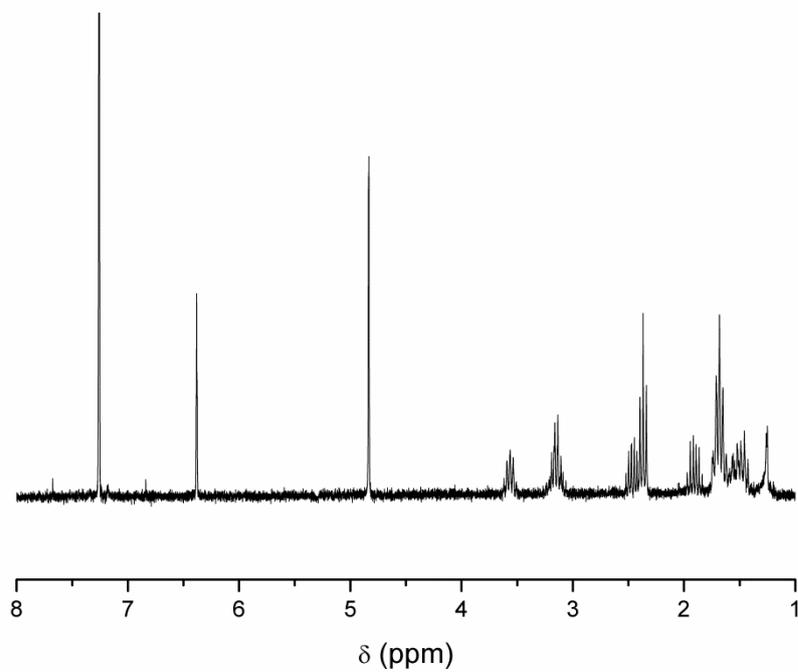


<sup>1</sup>H-NMR

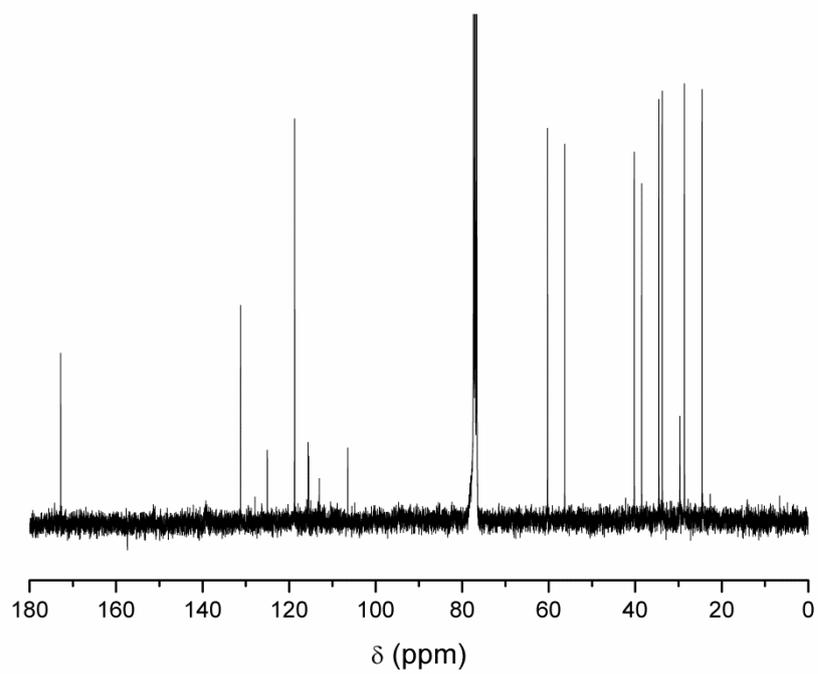


$^{13}\text{C-NMR}$

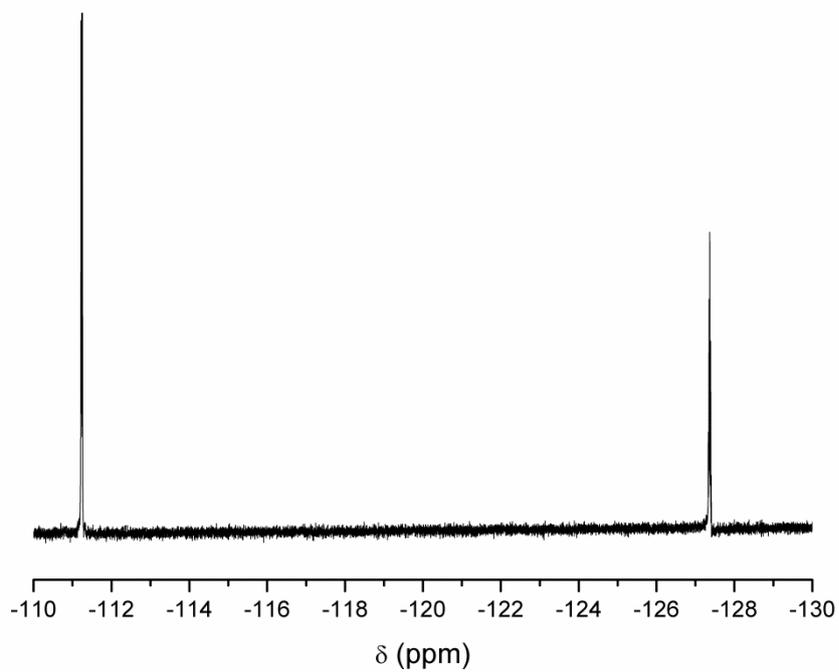
*Compound 2*



$^1\text{H-NMR}$

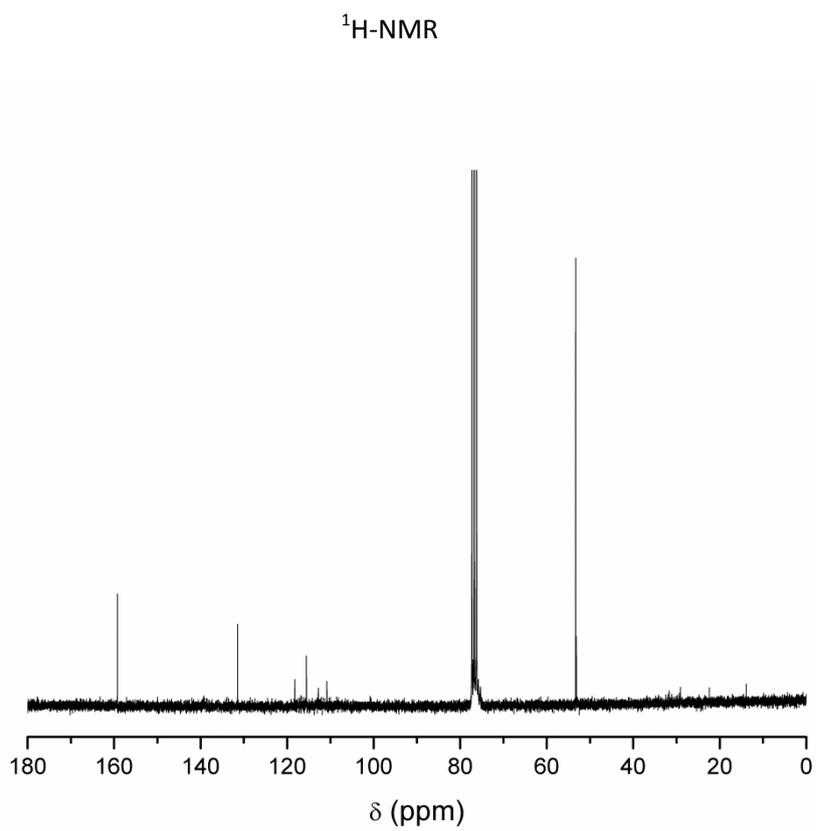
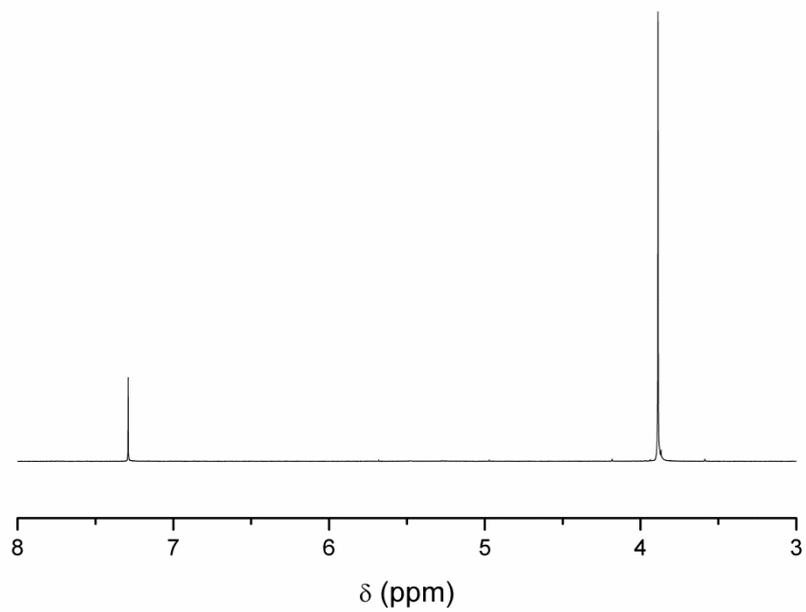


$^{13}\text{C}$ -NMR

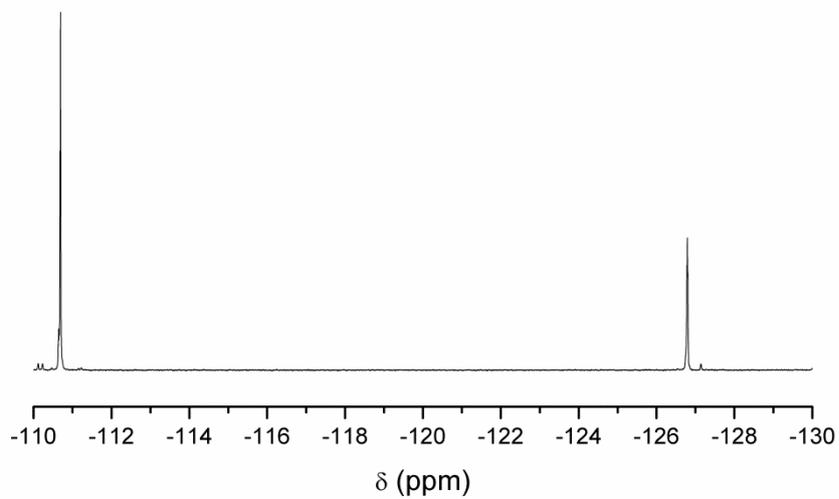


$^{19}\text{F}$ -NMR

*Compound 7*

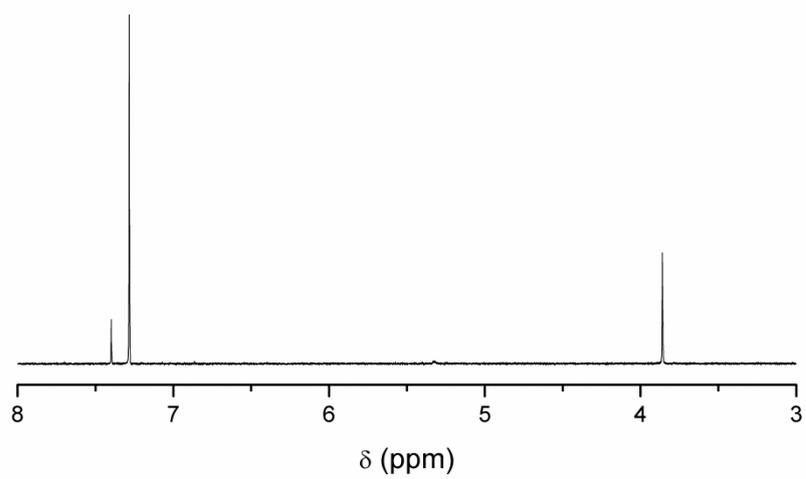


$^{13}\text{C-NMR}$

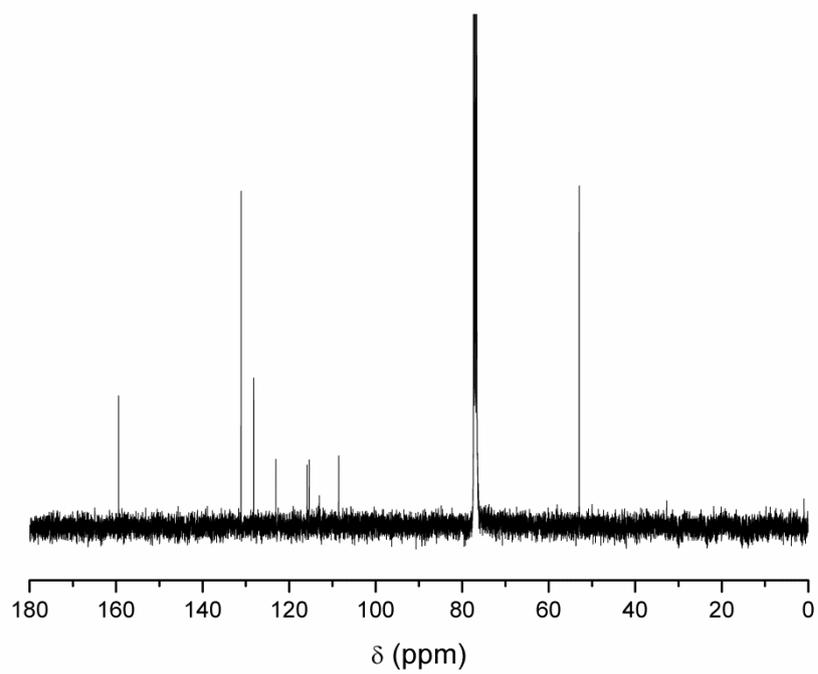


$^{19}\text{F}$ -NMR

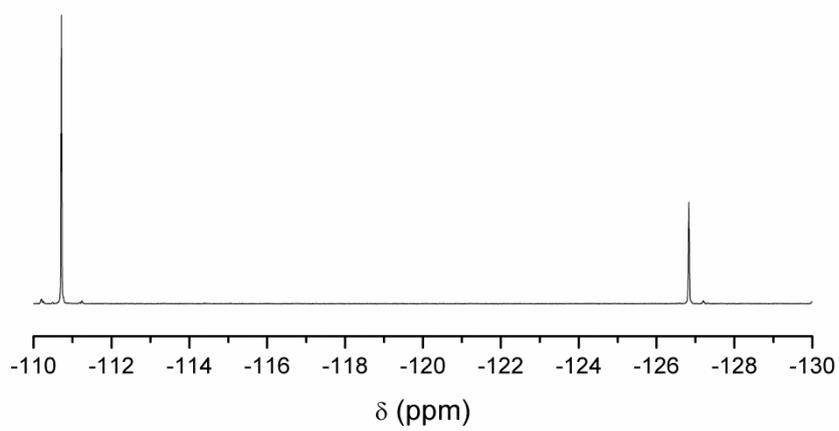
*Compound 8*



$^1\text{H}$ -NMR

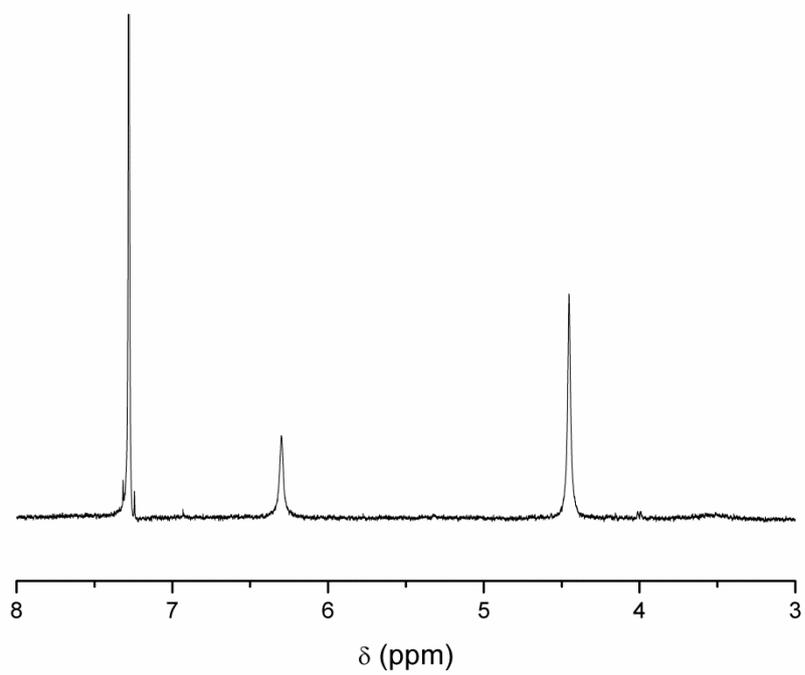


$^{13}\text{C}$ -NMR

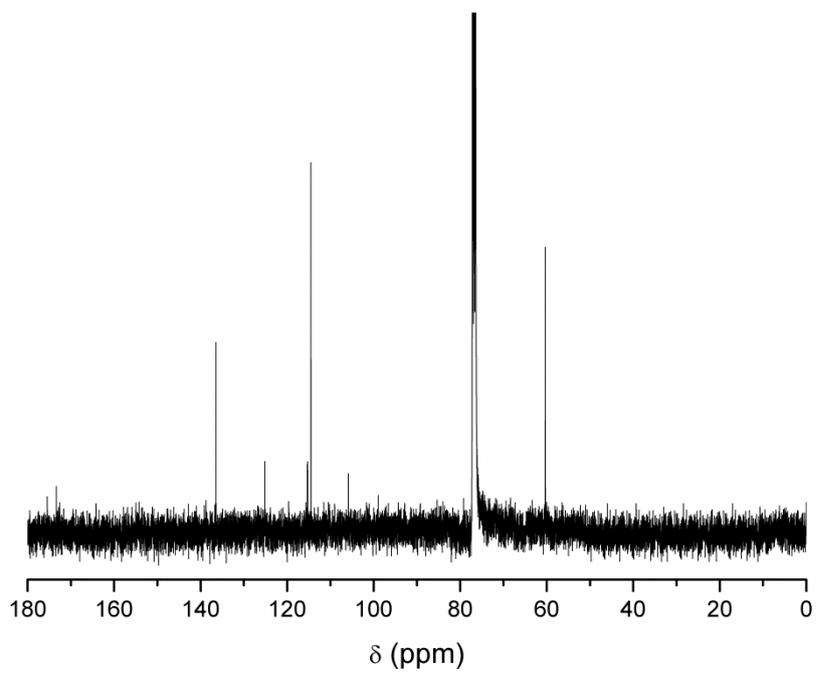


$^{19}\text{F}$ -NMR

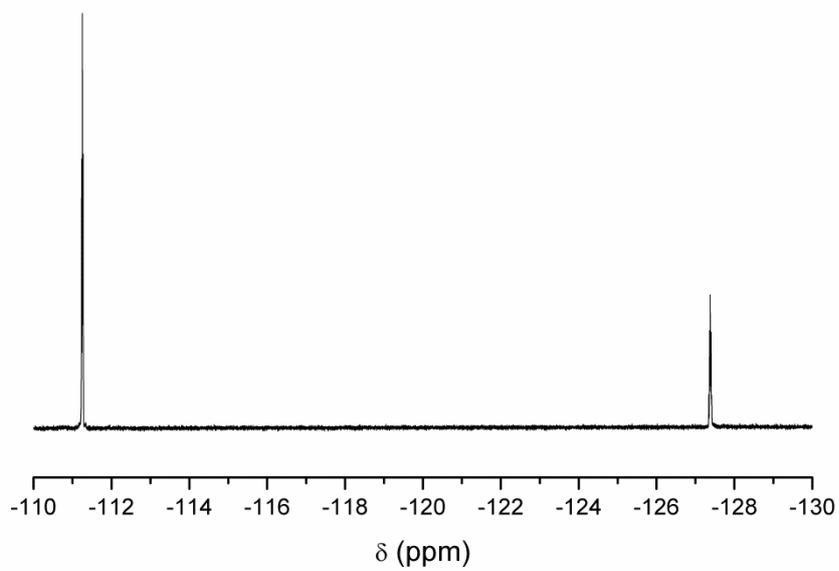
*Compound 9*



<sup>1</sup>H-NMR



<sup>13</sup>C-NMR



$^{19}\text{F}$ -NMR



# CAPITULO 4. Preparación de monocapas autoensambladas de Tetratrafalvalenos y Antraquinonas para estudiar sus propiedades de transporte.

## 1. Introducción.

La comprensión del transporte eléctrico a través de una sola molécula es muy importante en el campo de la electrónica tanto desde un punto de vista fundamental como por las posibles aplicaciones a que podrían dar lugar permitiendo la miniaturización máxima de los dispositivos electrónicos.<sup>267</sup> Sin embargo, este proceso no puede ser estudiado como un todo debido a la existencia de diferentes contribuciones que añaden un efecto global al transporte de carga. De esta forma, contribuciones tales como el mecanismo de transporte de carga desde los electrodos a las moléculas, el transporte a través y a lo largo de las moléculas y, además, la influencia de la naturaleza del contacto molécula-electrodo,<sup>268</sup> necesita ser considerado para poder entender el transporte a través de estos dispositivos moleculares.

Para el estudio de la transferencia de carga a través de moléculas orgánicas se necesita un dispositivo formado por una unión metal/molécula/metal, lo que origina una estructura con dos interfases metal/molécula.<sup>269</sup> Los fenómenos que ocurren en las interfases tendrán una gran influencia en las propiedades finales del sistema. Para estudiar las propiedades de transporte, se considera un esquema de tres etapas importantes: a) la fabricación de uniones estables, b) la caracterización de sus propiedades y c) el control de tales propiedades.

Como explicamos en la introducción general, existen varios tipos de técnicas que miden el transporte de electrones a través de moléculas que forman parte de una SAM sobre un sustrato metálico que actúa como uno de los contactos del dispositivo. De modo general, estas técnicas se pueden clasificar según el contacto superior de la SAM, que puede ser: una punta de AFM/STM, un metal (normalmente Au) evaporado sobre esta SAM, un polímero conductor como PEDOT:PSS<sup>1</sup> o PANI<sup>2</sup> o un metal líquido (una gota de mercurio o una aleación formada por un eutéctico entre Ga e In (EGaIn)). Sin embargo, muchos de estos electrodos pueden presentar varias limitaciones a la hora de realizar las medidas:

1. En las uniones que utilizan la punta de STM o AFM para contactar las SAMs a la superficie metálica siempre se aplica una fuerza sobre la parte superior de la SAM con la punta que puede influenciar de distinta manera en el mecanismo de transporte de carga a lo largo de la molécula.<sup>270,271</sup>
2. La fabricación de uniones que tienen un electrodo superior metálico evaporado sobre la SAM se obtienen con rendimientos muy bajos debido a

---

<sup>1</sup> PEDOT:PSS equivale a poli(3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonato

<sup>2</sup> PANI equivale a polianilina

la migración del metal en la monocapa dañando la SAM y provocando, a menudo, cortocircuitos.<sup>272</sup>

3. En las uniones que utilizan polímeros conductores como el PEDOT:PSS para contactar la SAM, el polímero puede interactuar con la SAM e incluso la integridad de la SAM puede verse afectada por los procesos intrínsecos utilizados para preparar estas uniones.<sup>273</sup>

Para solucionar las limitaciones de las técnicas anteriores, Whitesides empleó una nueva metodología utilizando como electrodo superior un metal líquido, como el Hg.<sup>274-276</sup> Esta técnica tiene algunas ventajas respecto a las anteriores ya que el electrodo líquido no destruye la SAM ni penetra en la SAM y, además, proporciona estructuras metal-SAM-metal muy bien definidas. Otra característica muy importante es que este tipo de uniones permite llevar a cabo estudios sistemáticos basados en un gran número de datos estadísticos. En este tipo de uniones el metal líquido puede ser una gota de mercurio o un eutéctico formado por Ga e In (EGaIn). El eutéctico EGaIn presenta ventajas sobre las otras uniones realizadas con el electrodo de gota de mercurio ya que este último necesitar tener una capa protectora formada normalmente por una SAM de cadena alquílica corta para conferir estabilidad al electrodo, lo que puede añadir resistividad.<sup>275</sup> Por otro lado, la gota de eutéctico EGaIn reacciona espontáneamente con el oxígeno del aire para formar una capa delgada de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual posibilita al eutéctico mantenerse estable y en forma cónica, lo que ayuda a tener mejor contacto con la SAM.<sup>277</sup> Además, este electrodo líquido presenta otras ventajas: no toxicidad, facilidad de manipulación y no volatilidad.

Como electrodo inferior, se puede utilizar tanto oro como plata pero ambos tienen que ser muy planos (*template-stripped* Ag<sup>TS</sup> o Au<sup>TS</sup>). Se ha comprobado que el ángulo de inclinación de las cadenas alquílicas de la monocapa de una superficie es 10° cuando el sustrato utilizado es plata, mientras que para el oro es 26°, lo que significa que el empaquetamiento de estas SAMs es mayor cuando el sustrato empleado es plata.<sup>278,279</sup>

Utilizando esta metodología, se han estudiado SAMs de alcanotioles para establecer cómo afecta tanto su longitud (número de carbonos de la cadena alifática) como si tiene un número impar o par de carbonos a la medida del transporte de carga (Figura 4.1).<sup>280,281</sup> La diferencia observada en el transporte de carga entre los *n*-alcanotioles con un número par o impar de grupos metilenos, "efecto par-impar", es estadísticamente discernible empleando estas uniones demostrando que esta técnica es sensible a pequeñas diferencias en la estructura y propiedades de la SAM. Por un lado, estos dos tipos de alcanotioles exhiben un decrecimiento exponencial en la densidad de corriente (*J*) cuando se aumenta la longitud de la cadena pero los alcanotioles con número pares de metilenos muestran valores de *J* más altos que sus homólogos con un número impar de metilenos.

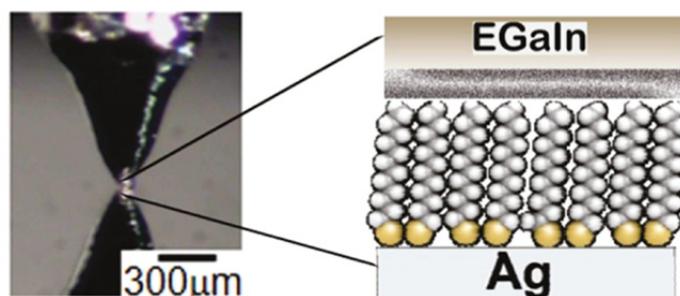


Figura 4.1. Estudio de la transferencia de carga de una unión  $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SAM}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$  utilizando una SAM de alcanotioles.<sup>280</sup>

Como ya se ha mencionado en la Introducción, un elemento importante en los dispositivos de la electrónica molecular son los rectificadores. Según el modelo teórico descrito por Aviram y Ratner,<sup>2</sup> se puede conseguir un comportamiento rectificador en sistemas aceptor-puente-dador (A-P-D). La presencia de un puente formado por un sistema electrónico  $\sigma$  entre el grupo dador (D) y el aceptor (A) de electrones es responsable de que los niveles  $\pi$  de las dos partes (D y A) no interactúen entre ellas. La corriente eléctrica se espera, entonces, que pase a través de la molécula solamente en una dirección mediante un proceso de tres etapas: cátodo  $\rightarrow$  aceptor, aceptor  $\rightarrow$  dador y dador  $\rightarrow$  ánodo, pero no en el sentido contrario.<sup>2</sup> De este modo, muchos grupos han dedicado un gran esfuerzo al estudio de las propiedades de transporte en sistemas D-A para tener rectificación de corriente.<sup>282,283</sup>

Sin embargo, Nijhuis y colaboradores han demostrado comportamiento rectificador en sistemas formados por una parte aislante (cadena alquílica) y una parte conductora (ferroceno), es decir, en sistemas con una sola unidad electroactiva.<sup>277</sup> La principal medida que se llevó a cabo fue la rectificación  $R$  evaluada a  $\pm 1$  V en uniones basadas en SAMs de derivados de alcanotioles funcionalizados con ferroceno " $\text{Ag}^{\text{TS}}\text{-SC}_n\text{Fc}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ ", donde  $|J(V)|$  es el valor absoluto de la densidad de corriente ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) que es función del voltaje:

$$R = |J(-V)| / |J(V)|$$

Se estudió la transferencia de carga a través de la SAM variando la estructura de la SAM de forma controlada como por ejemplo cambiando la longitud de la cadena alquílica y la posición de la parte electroactiva (ferroceno o biferroceno) (Esquema 4.1). De esta forma, cuando se realizaron dichos cambios en la SAM, se pretendía variar la forma y anchura de la barrera túnel para el transporte a través dichas SAMs y, además, el acoplamiento electrónico de cada electrodo con el orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) de la unidad de ferroceno (Fc) o biferroceno ( $\text{Fc}_2$ ). Esto permitiría verificar los mecanismos de rectificación sugeridos por William y Baranger.<sup>284,285</sup> Esta teoría se basa en que un HOMO está más fuertemente acoplado a un electrodo que a otro y, por tanto, se convierte en un orbital molecular más fácilmente accesible energéticamente en una dirección determinada de polarización.

En los casos expuestos en el Esquema 4.1, se calcularon estas rectificaciones y se observó que con los alcanotioles sin funcionalizar con Fc y los que poseen el Fc en la mitad de la cadena alquílica, es decir, los que son simétricos no se obtuvo ninguna rectificación.<sup>277</sup> Sin embargo, con los alcanotioles que están funcionalizados



transferencia de carga electrónica. En el segundo caso, la molécula tiene la misma longitud de cadena alquílica por ambos lados ( $L_1=L_2$ ) y, como predice la teoría de Williams, si  $L_1/L_2 = 1$  la rectificación no varía, es decir,  $R = 1$ . Dado que las estimaciones de los orbitales moleculares llevan un cierto error asociado y que las diferencias de energía entre el HOMO del ferroceno y los niveles de Fermi de los electrodos es muy pequeña ( $\sim 0.1$  eV), no se pudo determinar si el HOMO participa en el transporte.

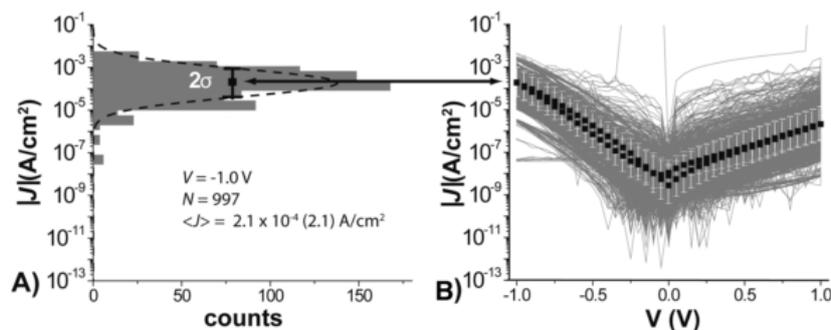
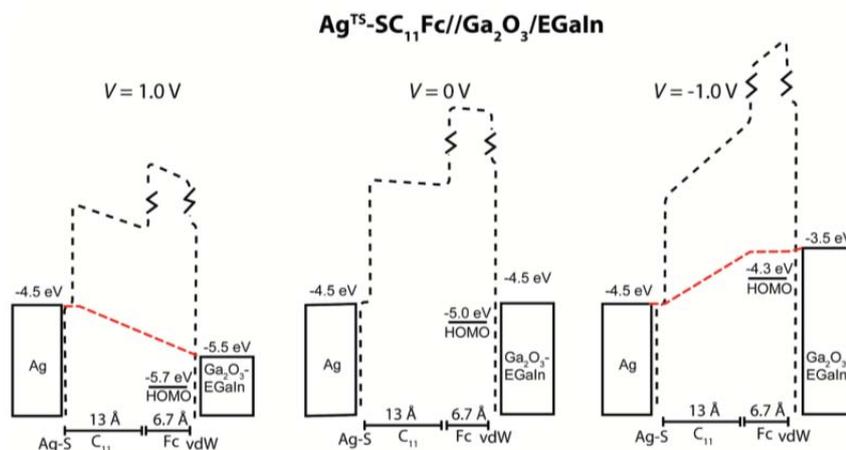


Figura 4.2. A) Histograma de los valores de  $J$  medidos a  $-1$  V obtenidos para las uniones  $\text{Ag}^{\text{TS}}\text{-SC}_{11}\text{Fc//Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ . B) Los valores medios para los  $\log J$  a cada  $V$ , de las 997 veces que se han registrado estas uniones, se representan en la línea discontinua negra (-), mientras que las barras de error (blancas) representa el logaritmo de la desviación estándar ( $\sigma_{\log}$ ).<sup>277</sup>



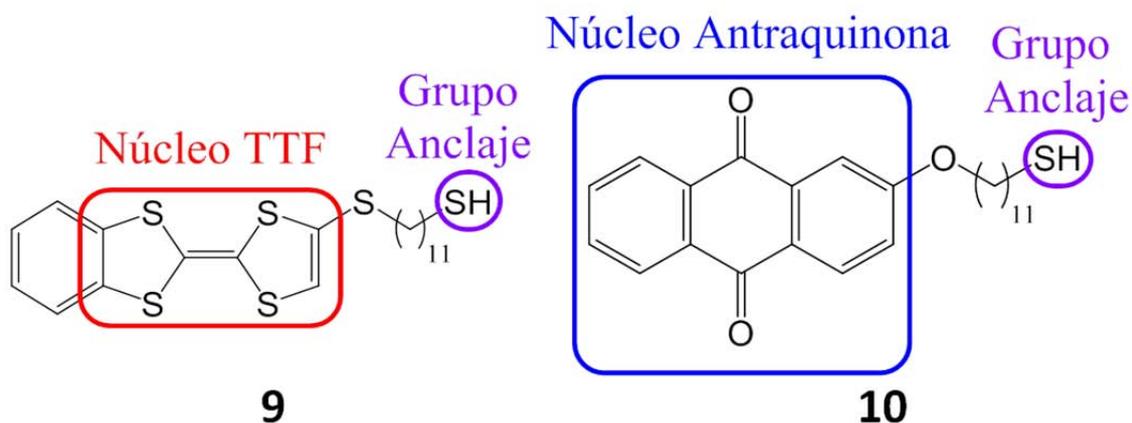
Esquema 4.2. Representación esquemática propuesta de los diagrama de niveles de energía en uniones de  $\text{Ag}^{\text{TS}}\text{-SC}_{11}\text{Fc//Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$  a una corriente de  $+1$  V (izquierda),  $0$  V (centro) y  $-1$  V (derecha).<sup>277</sup>

El objetivo de este trabajo es mirar como esta teoría se puede extender a otras moléculas electroactivas para obtener nuevos conocimientos para el diseño de nuevos rectificadores basados en un solo orbital molecular accesible. De esta forma, se han diseñados otros sistemas parecidos pero modificando la parte electroactiva por una unidad de tetratrafalvaleno (también dador de electrones como el ferroceno) o por una unidad de antraquinona (aceptora de electrones).

## 2. Diseño y síntesis de los derivados de TTF y AQ.

Para poder realizar medidas de transporte a través de un derivado de TTF o AQ en uniones Au-SAM//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn, se diseñaron moléculas que fueran lo más parecidas posible a los derivados de Fc, previamente estudiados por el grupo de Nijhuis. De esta forma, se intenta evitar que efectos como la inclinación de la SAM respecto al sustrato o la densidad de ésta, que pueden venir determinados por la longitud de la cadena alquílica y el grupo de anclaje, tengan una influencia importante en el momento de comparar las medidas de transporte.

Así, el derivado de TTF **9** y de AQ **10** se diseñaron con un grupo tiol para anclar sobre oro y con una cadena alquílica de 11 carbonos para tener la misma barrera aislante que en los estudios realizados anteriormente con Fc (Esquema 4.3). Además, los dos derivados con anillos de benceno expuestos pueden presentar interacciones laterales  $\pi-\pi$  que ayudan a que la SAM pueda empaquetarse mejor.



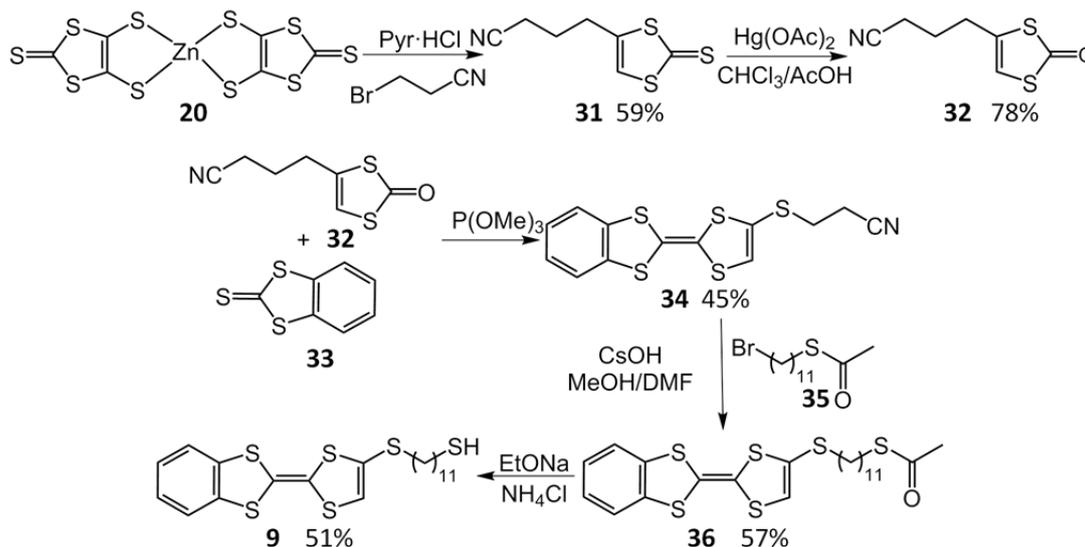
Esquema 4.3. Diseño del derivado de TTF **9** y de AQ **10**.

La síntesis del TTF **9** fue llevada a cabo en varias etapas (Esquema 4.4). En primer lugar, se sintetizó la tiona monosustituida **31** mediante la reacción entre el complejo de Zn **20** (sintetizado por el Dr. Francisco Otón) con 3-bromoproponitrilo en presencia de cloruro de piridinio a reflujo durante 2 horas obteniéndose con un rendimiento del 59%.<sup>286</sup> Posteriormente, dicha tiona se convirtió a la oxona **32** mediante su reacción con acetato de mercurio con un rendimiento del 78%.<sup>247</sup> A continuación, se llevó a cabo el acoplamiento entre la oxona **32** y la tiona **33**<sup>287</sup> con trimetilfosfito a reflujo durante 5 horas dando lugar al derivado de benzoTTF **34** con un rendimiento del 45%. El derivado de TTF **36** se obtuvo con un rendimiento del 57% a través de una reacción de sustitución nucleófila entre el derivado **34** y el tioacetato comercial **35** disuelto en DMF durante 20 horas.<sup>288</sup> Posteriormente, el TTF objetivo **9** se obtuvo con un 51% de rendimiento mediante la desprotección del grupo tioacetato mediante la adición lenta de EtONa y dejándolo agitar durante una noche. Finalmente, se termina la reacción cuando se añade NH<sub>4</sub>Cl con el objetivo de formar el grupo tiol en el derivado de TTF **9**.<sup>289</sup>

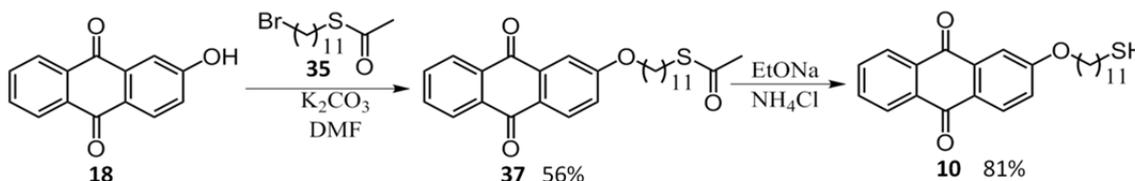
La síntesis del derivado de AQ **10** se consiguió de forma similar al TTF **9** (Esquema 4.5) En primer lugar, se realizó el acoplamiento entre la AQ comercial **18** y

el derivado de tioacetato comercial **35** obteniéndose **37** con un rendimiento del 56%. Finalmente, la AQ **10** se sintetizó desprotegiendo el tioacetato añadiendo lentamente EtONa y agitándolo durante una noche a temperatura ambiente. Esta reacción se termina cuando se añade NH<sub>4</sub>Cl para protonar el grupo tiol.<sup>288,289</sup>

Todas las moléculas sintetizadas se caracterizaron por las técnicas habituales de RMN, MALDI-ToF, IR, UV/Vis, así como mediante voltametría cíclica.



Esquema 4.4. Síntesis del derivado de TTF **9**.



Esquema 4.5. Síntesis del derivado de AQ **10**.

Las propiedades electroquímicas de las moléculas **9** y **10** se estudiaron en disolución utilizando la técnica de la voltametría cíclica. La CV del TTF **9** en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo muestra dos procesos de reducción a  $E^{1/2} = +0.54$  V y  $E^{2/2} = +0.87$  V vs Ag(s) ( $E^{1/2} = +0.58$  V y  $E^{2/2} = +0.90$  V vs decametilferroceno), correspondiente a las conversiones de la forma neutra al catión-radical y, al dicatión, respectivamente (Figura 4.3a). Por otro lado, la CV de la antraquinona **10** en una disolución 0.1 M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (9:1), muestra las dos ondas de reducción a  $E^{1/2} = -1.00$  V y a  $E^{2/2} = -1.45$  V vs Ag(s) ( $E^{1/2} = -1.39$  V y  $E^{2/2} = -1.84$  V vs Fc), correspondientes a la conversión de la forma neutra al anión-radical y al dianión, respectivamente (Figura 4.3b).

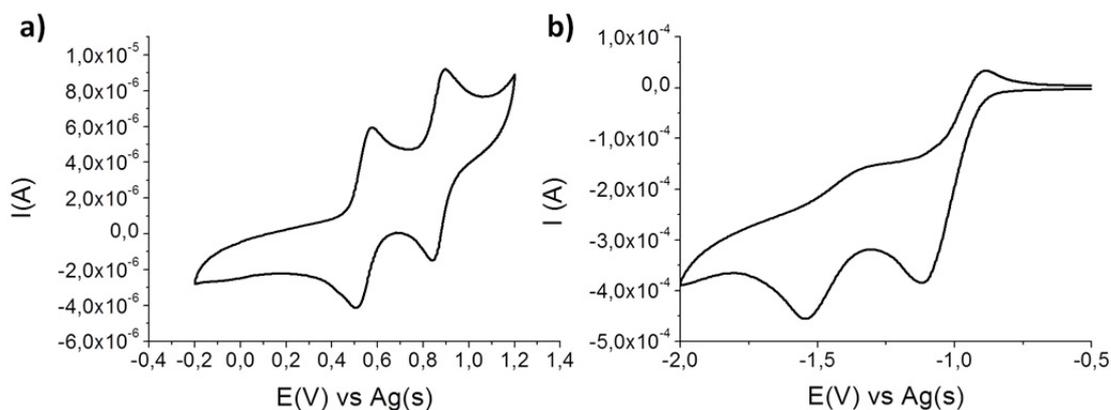


Figura 4.3. Voltamperograma de: a) el tetratiafulvaleno **9** vs Ag(s) en una disolución de 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo como electrolito y b) la antraquinona **10** vs Ag(s) en una disolución de 0.1 M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en una proporción de diclorometano:acetonitrilo 9:1 (v/v). En ambos casos, se utilizó un hilo de Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo y un hilo de plata como pseudoreferencia a una velocidad de barrido de 0.3 V/s.

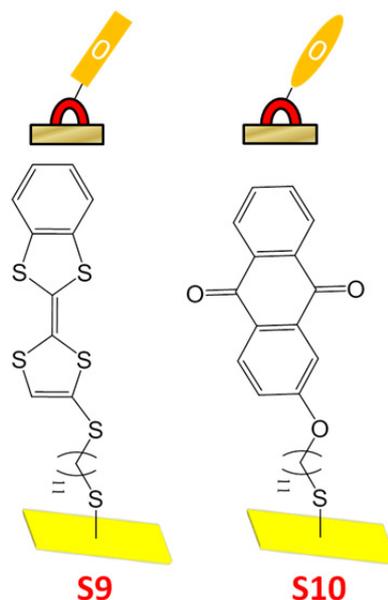
### 3. Preparación y caracterización de las SAMs de **9** y **10** (**S9** y **S10**).

Se procedió a estudiar la formación de SAMs sobre oro de los compuestos **9** y **10** (**S9** y **S10**, respectivamente). Para esto, se emplearon sustratos de 50 nm de Au (111) sobre vidrio y se limpiaron siguiendo la misma metodología que se ha explicado anteriormente

Para la preparación de **S9**, el sustrato limpio se sumergió inmediatamente en una disolución 0.5 mM de **9** en tolueno durante 24 horas. Durante las tres primeras horas la disolución se calentó a 45 °C y, posteriormente, se dejó a temperatura ambiente en ausencia de luz y bajo atmósfera de argón. Por otra parte, para la preparación de **S10**, el sustrato se sumergió durante 40 horas a temperatura ambiente en una disolución 0.6 mM de la AQ **10** en THF. Después de transcurrir este tiempo, los sustratos se lavaron exhaustivamente con tolueno (**S9**) y THF (**S10**) y, finalmente, se secaron con un flujo de nitrógeno (Esquema 4.6).

Estas SAMs fueron caracterizadas por diferentes técnicas: espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS), voltametría cíclica (CV) y ángulo de contacto (CA) y PM-IRRAS.

Para medir las propiedades hidrofóbicas de las superficies se emplea la técnica de ángulo de contacto de una gota de agua miliQ depositada sobre la superficie. El valor del ángulo de contacto para **S9** fue  $82.0^\circ \pm 1.8^\circ$ . Este valor es muy parecido al de la SAM **S6** ( $82.6^\circ \pm 2.1^\circ$ ), lo que está en concordancia ya que los dos tienen un anillo de benceno como sustituyente del TTF. Por otro lado, el valor medio de ángulo de contacto para **S10** fue  $77.2^\circ \pm 0.5^\circ$ , el cual es del mismo orden que el obtenido para la SAM **S3** ( $83.1^\circ \pm 1.3^\circ$ ). Estos resultados demuestran que la funcionalización de la superficie tuvo lugar.



Esquema 4.6. Representación esquemática de **S9** y **S10**.

Respecto al XPS, se comprobó que en los espectros de ambas SAMs (**S9** y **S10**) aparece el pico correspondiente a S2p (Figura 4.4). En **S9**, se puede observar tres dobletes S2p característicos, correspondientes a los picos S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub>, los cuales tienen una relación de intensidad de 2:1 y una separación de 1.2 eV. El primer doblete se debe al enlace S-Au presenta los picos a 162.2 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 163.4 eV (S2p<sub>1/2</sub>), mientras que los átomos de azufre de la unidad de TTF y el azufre más cercano al anillo de TTF salen a 163.4 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 164.6 eV (S2p<sub>1/2</sub>) (Figura 4.4a). La relación de área entre estos dobletes obtenida (1:4.3, S<sub>Au</sub>:S<sub>TTF</sub>) se acerca a la teórica (1:5, S<sub>Au</sub>:S<sub>TTF</sub>). El tercer doblete que aparece a 161.4 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 162.6 eV (S2p<sub>1/2</sub>), podría venir justificado por la rotura del enlace S-C, lo que originaría azufre atómico.<sup>290</sup> Sin embargo, para **S10** aparece solamente un doblete a 161.8 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 163.0 eV (S2p<sub>1/2</sub>) debido al enlace S-Au (Figura 4.4b).

También se caracterizaron estas SAMs por ToF-SIMS, detectando picos, aunque poco intensos, a una *m/z* de 471 y 409 correspondientes a los iones moleculares de **9** y **10**, respectivamente, sin el hidrógeno del tiol que se pierde al anclarse la molécula a la superficie de oro (Figura 4.5). Además, también se detectaron algunas fragmentaciones características en ambas SAMs.

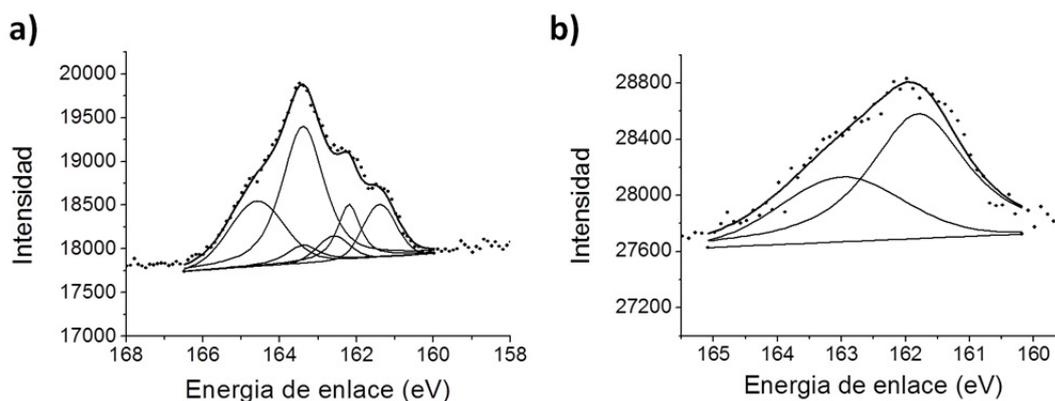


Figura 4.4. Espectros de XPS de S2p para: a) **S9** y b) **S10**.

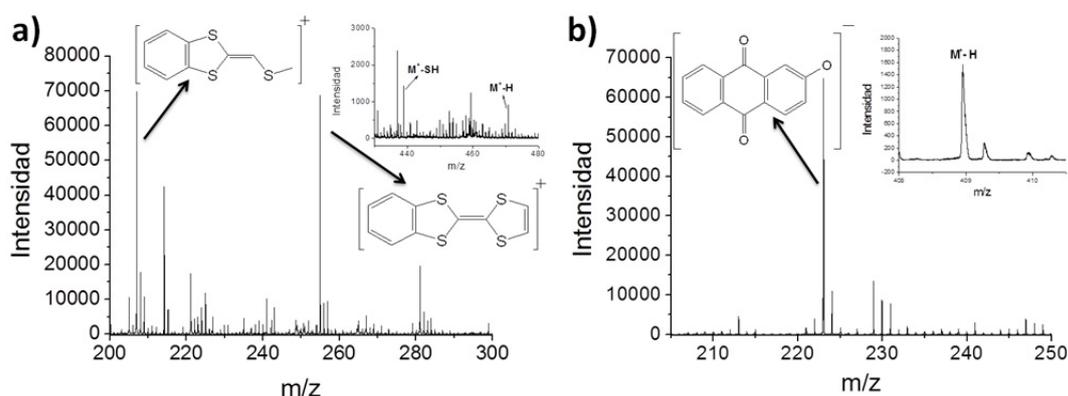


Figura 4.5. Espectro de ToF-SIMS en modo: a) positivo para **S9** y b) negativo para **S10**.

También, se realizó el espectro de PM-IRRAS para **S10**, mostrando los carbonilos pertenecientes a la antraquinona ( $1676$  y  $1590$   $\text{cm}^{-1}$ ) y, además, las bandas de los enlaces C-H  $\text{sp}^3$  a  $2920$  y  $2850$   $\text{cm}^{-1}$  y las de los enlaces dobles C=C a  $1437$   $\text{cm}^{-1}$ (Figura 4.6).

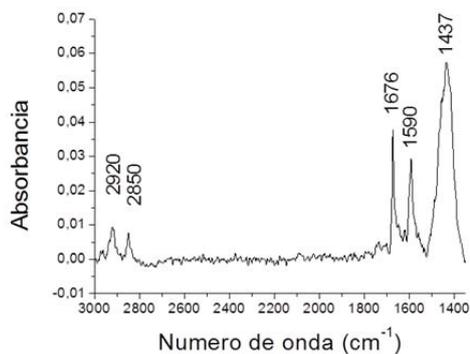


Figura 4.6. Espectro de PM-IRRAS para **S10**.

En la Tabla 4.1, se recogen todas las caracterizaciones explicadas anteriormente para las SAMs de **S9** y **S10**.

Tabla 4.1. Caracterizaciones de las SAMs **S9** y **S10**.

Técnicas de Caracterización	S9	S10
XPS (eV)	<b>S<sub>Au</sub></b> : S2p <sub>3/2</sub> 161.2 S2p <sub>1/2</sub> 163.4 <b>S<sub>TTF</sub></b> : S2p <sub>3/2</sub> 163.4 S2p <sub>1/2</sub> 164.6	<b>S<sub>Au</sub></b> : S2p <sub>3/2</sub> 161.8 S2p <sub>1/2</sub> 163.0
ToF-SIMS (m/z)	471 (M <sup>+</sup> - H), 439 (M <sup>+</sup> - SH), 252 (BenzoTTF), 208 (BenzoTTF - CS)	409 (M <sup>+</sup> - H), 223 (AQ-O)
Ángulo de contacto (θ)	82.0° ± 1.8°	77.2° ± 0.5°
PM-IRRAS (cm <sup>-1</sup> )	-	1437, 1590, 1676, 2920 y 2850

Con estos resultados se verificó que la funcionalización de las superficies con las moléculas **9** y **10** se ha llevado a cabo exitosamente.

#### 4. Propiedades electroquímicas de las SAMs **S9** y **S10**.

Las propiedades electroquímicas de **S9** se estudiaron mediante CV utilizando como electrolito una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, pudiéndose observar el primer proceso de oxidación al catión-radical **S9a** a  $E_{1/2}^1 = +0.54$  V vs Ag(s) y la formación del dicatión **S9b** a  $E_{1/2}^2 = +0.87$  V vs Ag(s) (Figura 4.7). Al igual que se vio anteriormente en las SAM **S6**, se observa claramente la típica forma de una SAM densa formada por TTFs.<sup>85,86,203</sup> Aunque las intensidades de ambos picos redox sean muy distintas, su área es la misma. El cálculo del recubrimiento superficial de la SAM estimado integrando la carga anódica del pico a 0.1 V/s, se obtuvo un valor de  $1.4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, indicando que las SAMs formadas son densas.<sup>173</sup> Este recubrimiento representa una densidad menor que **S6**, lo que también está ratificado por los valores de los parámetros de CV a 0.1 V/s: FWHM = 156 mV y  $i_{\text{pico1}}/i_{\text{pico2}} = 0.6$  para **S9**, mientras que **S6** presenta FWHM = 174 mV y  $i_{\text{pico1}}/i_{\text{pico2}} = 0.5$ . Cuando se hacen diez ciclos de CV en el rango de potencial de 0 a +1 V vs Ag(s), se observa claramente que existe una pérdida de intensidad de corriente al sobrepasar los potenciales de oxidación del segundo proceso de oxidación ya que tiene lugar la desorción de los tiolatos unidos al sustrato de oro (Figura 4.7b).<sup>288</sup> Al aplicar los 10 diez ciclos consecutivos solamente hasta el primer proceso redox (rango 0 a +0.7V vsAg(s)), no se observa pérdida de intensidad de corriente en la CV y, por tanto, se demostró que la SAM es estable en este rango de voltajes (Figura 4.8).

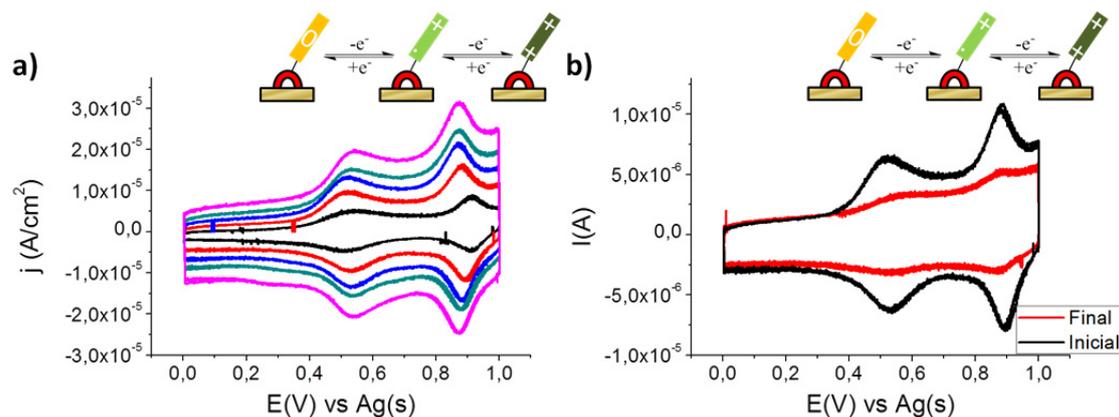


Figura 4.7. CV utilizando **S9** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo: a) a distintas velocidades de barrido (0.1, 0.3 y 0.5, 0.7 Y 1.0 V/s) y b) antes (-) y después (-) de aplicar diez ciclos consecutivos a 0.3 V/s.

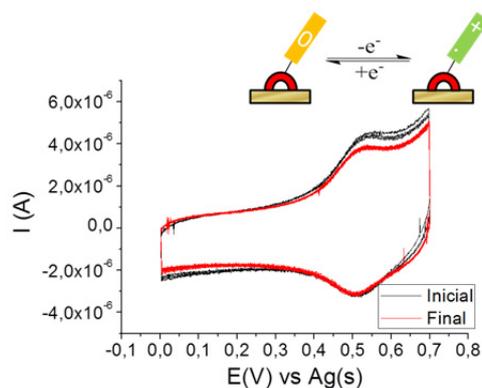


Figura 4.8. CV utilizando **S9** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en antes (-) y después (-) de aplicar diez ciclos consecutivos de CV a 0.3 V/s.

Las propiedades electroquímicas de **S10** se estudiaron en diferentes electrolitos con disolvente orgánicos no próticos. En la Tabla 4.2, se muestran los primeros potenciales de reducción ( $E_{1/2}^1$ ) obtenidos en las diferentes condiciones, así como la separación entre el pico catódico y anódico del primer proceso de reducción ( $\Delta E_{1/2}^1$ ).<sup>8,124,130</sup> Al analizar estos parámetros, se observa que el mejor electrolito para estudiar esta SAM es 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en acetonitrilo puesto que con este electrolito el potencial es más cercano a 0 V vs Ag(s) y, por lo tanto, el anión-radical es más accesible. Además, es el que muestra una separación entre el pico anódico y catódico menor, indicando una mayor reversibilidad del proceso redox. En ningún caso, se observó el segundo proceso redox en la ventana de voltajes aplicados.

En la Figura 4.9, se muestra el voltamperograma de **S10** en las mejores condiciones de electrolito. En esta CV, se observó que la monocapa es estable pero muestra problemas cuando se alcanzan potenciales más negativos que -1 V vs Ag(s).

Tabla 4.2. Potenciales de reducción ( $E^{1/2}$ ) versus Ag(s) y la separación entre el pico catódico y anódico ( $\Delta E^{1/2}$ ) de **S10** utilizando como electrodo de trabajo la SAM **S10** y como contraelectrodo un hilo de Pt empleando distintos disolventes orgánicos no próticos a una velocidad de barrido de 0.3V/s. En todos los casos, la concentración de las distintas sales es 0.1 M. (ACN = Acetonitrilo, DCM = Diclorometano y THF = Tetrahidrofurano).

ELECTROLITO	DISOLVENTE	$E^{1/2}$ (V)	$\Delta E^{1/2}$ (V)
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	DCM:ACN 9:1 (v/v)	-0.89	0.31
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	ACN	-0.70	0.17
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	THF	-0.96	0.98

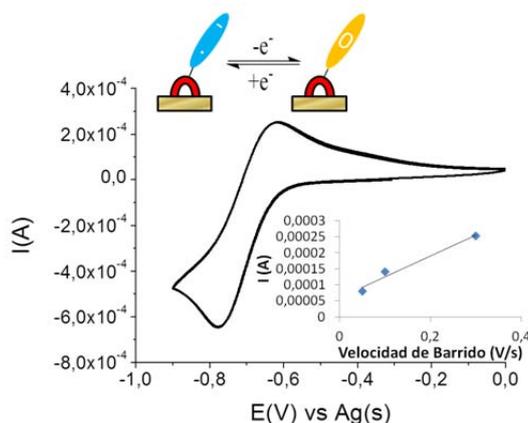


Figura 4.9. Voltamperogramas de **S10** utilizando la superficie de oro funcionalizada como electrodo de trabajo versus Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución de 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en acetonitrilo a 0.3 V/s.

Para ambas SAMs (**S9** y **S10**) se observa la dependencia lineal entre la velocidad de barrido y la intensidad de corriente indicando que no existe difusión de las moléculas.

## 5. Análisis de los diagramas de los niveles energéticos de las SAMs **S9** y **S10**.

Como hemos mencionado anteriormente, Nijhuis y colaboradores propusieron un mecanismo para la rectificación de la corriente observada en uniones basadas en SAMs con alcanotioles funcionalizados con Fc.<sup>277</sup>

Para entender el sistema y, posteriormente, racionalizar las medidas de transporte de las SAMs **S9** y **S10** se analizaron los diagramas de los orbitales moleculares de dichas SAMs de forma cualitativa (Figura 4.10, Figura 4.11 y Figura 4.12). En estos diagramas, el electrodo inferior (Au o Ag) se representa en el lado izquierdo y unido a este electrodo se encuentra el grupo tiol seguido de la cadena alifática. Finalmente, la molécula termina con la parte electroactiva (TTF para **S9** y AQ para **S10**) que se sitúa al lado del electrodo de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn en ambos casos. Entre ambos electrodos, se representan los niveles del HOMO de **9** y del LUMO de **10** en las SAMs, que son los orbitales que pueden intervenir en el transporte.

Las funciones de trabajo ( $\phi$ ) de los dos electrodos se encuentran en la literatura, siendo un valor de 5.1 eV en el caso del Au,<sup>291</sup> 4.7 eV para Ag<sup>277</sup> y 4.3 eV

para el electrodo de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn.<sup>277</sup> En el estado inicial el circuito está abierto (V = 0 V) y los niveles de Fermi de ambos electrodos están alineados con un valor intermedio entre ambos de -4.7 eV para el oro y -4.5 eV para la plata.

La energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de **S9** y **S10**, respectivamente, se determinaron mediante los datos de voltametría cíclica previamente descritos.<sup>82</sup> Efectivamente, las energías del HOMO (E<sub>HOMO</sub>) y del LUMO (E<sub>LUMO</sub>) de una molécula se pueden estimar a partir de sus potenciales redox versus Fc/Fc<sup>+</sup> mediante la ecuación siguiente:

$$E_{\text{HOMO}} = - E_{\text{ox}}^{1/2} \text{ vs Fc} - 4.8 \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - E_{\text{red}}^{1/2} \text{ vs Fc} - 4.8 \text{ eV}$$

donde:

$E_{\text{ox}}^{1/2} \text{ vs Fc}$  = Potencial oxidación de las especies electroactivas

$E_{\text{red}}^{1/2} \text{ vs Fc}$  = Potencial reducción de las especies electroactivas

4.8 eV = valor del nivel de energía del Fc/Fc<sup>+</sup> por debajo del nivel de vacío.

El valor de los potencial de oxidación y reducción de **S9** y **S10**, respectivamente, se referenciaron versus ferroceno y, se aplicó la ecuación anterior en ambos casos. De esta forma, se obtuvo que el HOMO de **S9** está situado a -4.9 eV mientras que el LUMO de **S10** se encuentra a -3.3 eV cuando ambos circuitos están abiertos. Hay que tener en cuenta que estos valores son estimados y, por ello, hay un error asociado.

Cuando se aplica un potencial de ±1 V, el nivel de Fermi del electrodo de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn se desplaza incrementando o disminuyendo su valor inicial en 1.0 V respecto al nivel del oro. No obstante, según la teoría de Nijhuis, los niveles de los orbitales moleculares también se desplazan junto al nivel de Fermi pero solo una parte (0.7 V) debido a que se produce una caída de potencial de 0.3 V provocada por las fuerzas de Van der Waals en la interfase SAM/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>277</sup> En nuestro caso, queremos analizar si puede haber rectificación en las SAMs **S9** y **S10** cuando el electrodo inferior es Au o Ag. Como se muestra en la Figura 4.10, se espera que, al igual que en el caso las SAMs de ferroceno, si se aplica un potencial negativo de -1 V al electrodo Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn, el HOMO podrá participar en el transporte y, por consiguiente, se obtendrán densidades de corriente elevadas. Sin embargo, si se aplica un potencial positivo de +1 V, el nivel del HOMO se aproximaría al nivel de Fermi del electrodo EGaIn y, por tanto, es difícil predecir si habrá rectificación en este sistema teniendo en cuenta los errores en las estimaciones de las energías de los orbitales. En el caso de que se aumentara más la diferencia de voltaje aplicada entre los dos electrodos (±2 V), se favorecería la participación del HOMO ya que se situaría entre los niveles de Fermi de ambos electrodos.



Figura 4.10. Representación esquemática de los diagramas de los niveles energéticos propuestos para las uniones **S9** con Au y Ag a  $\pm 1\text{ V}$ . Las flechas representan el sentido del transporte electrónico con la posible participación del HOMO del TTF.

Sin embargo, en el caso de **S10**, al aplicar la diferencia de potencial de  $\pm 1$  V, el LUMO se seguiría situando por encima de los niveles de Fermi de ambos electrodos y, por tanto, no estaría accesible para el transporte de carga independientemente de que el sustrato fuese Au o Ag (Figura 4.11). Por ello, intentamos predecir lo que ocurriría cuando el voltaje aplicado se aumenta a  $\pm 2$  V (Figura 4.12). En esta nueva situación, el LUMO se situaría entre los niveles de Fermi cuando el sustrato es Ag. De esta forma, se espera que se podría observar rectificación en estas condiciones obteniendo valores mayores de densidad de corriente cuando el voltaje aplicado al electrodo EGaln es positivo, es decir, al contrario de lo observado con las SAMs de ferroceno. Esto está de acuerdo con el carácter aceptor de la antraquinona. Cuando el sustrato es Au, el LUMO de la antraquinona quedaría en resonancia con el electrodo y, es más difícil predecir la posible participación de este orbital en el transporte.

Como resumen, podemos decir que se han conseguido sintetizar el derivado de TTF **9** y el de AQ **10**, los cuales tienen un grupo tiol de cadena larga para anclar sobre superficies de oro, que dan lugar a SAMs robustas. Además, se están llevando a cabo medidas de transporte de electrones con **S9** y **S10** utilizando uniones con el electrodo líquido EGaln en colaboración con el grupo del Prof. Nijhuis de la Universidad de Singapur.

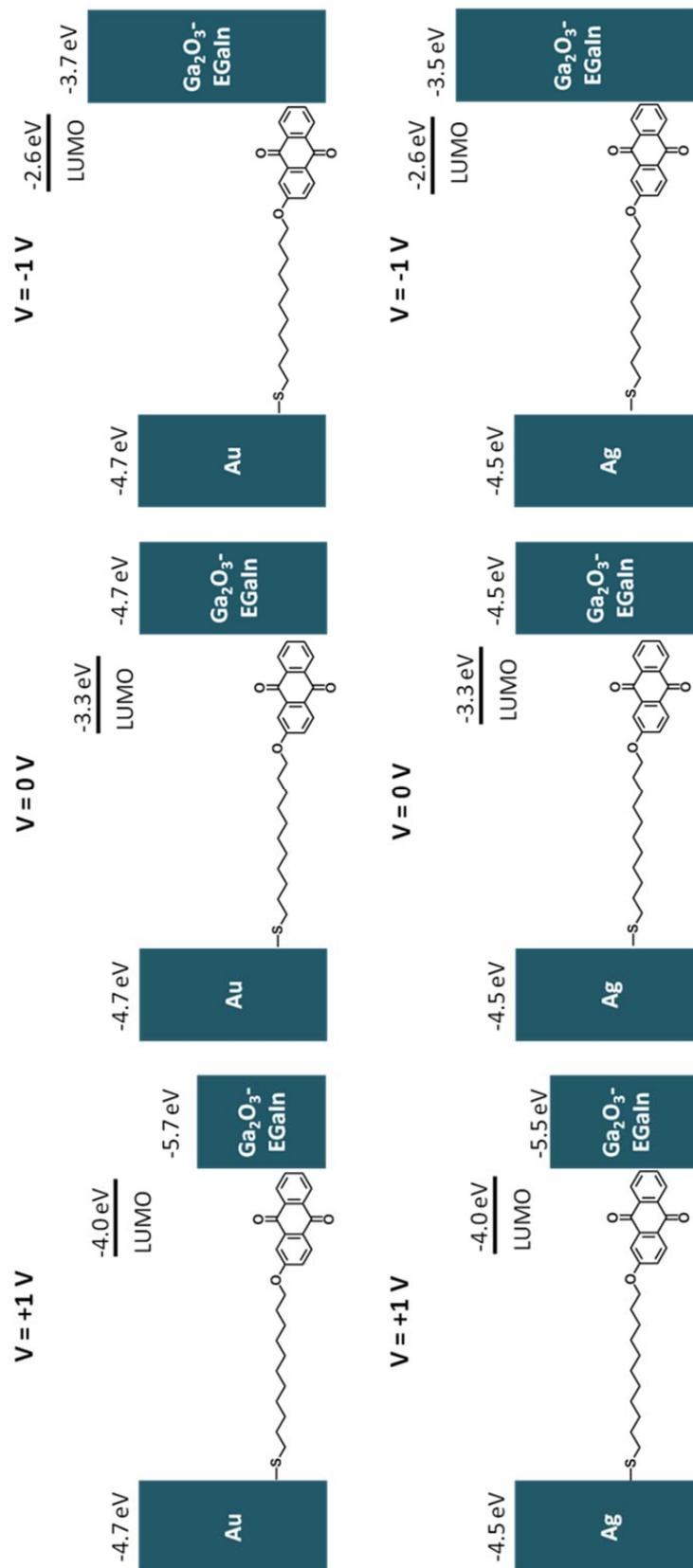


Figura 4.11. Representación esquemática de los diagramas de los niveles energéticos propuestos para las uniones **S10** a  $\pm 1$  V.

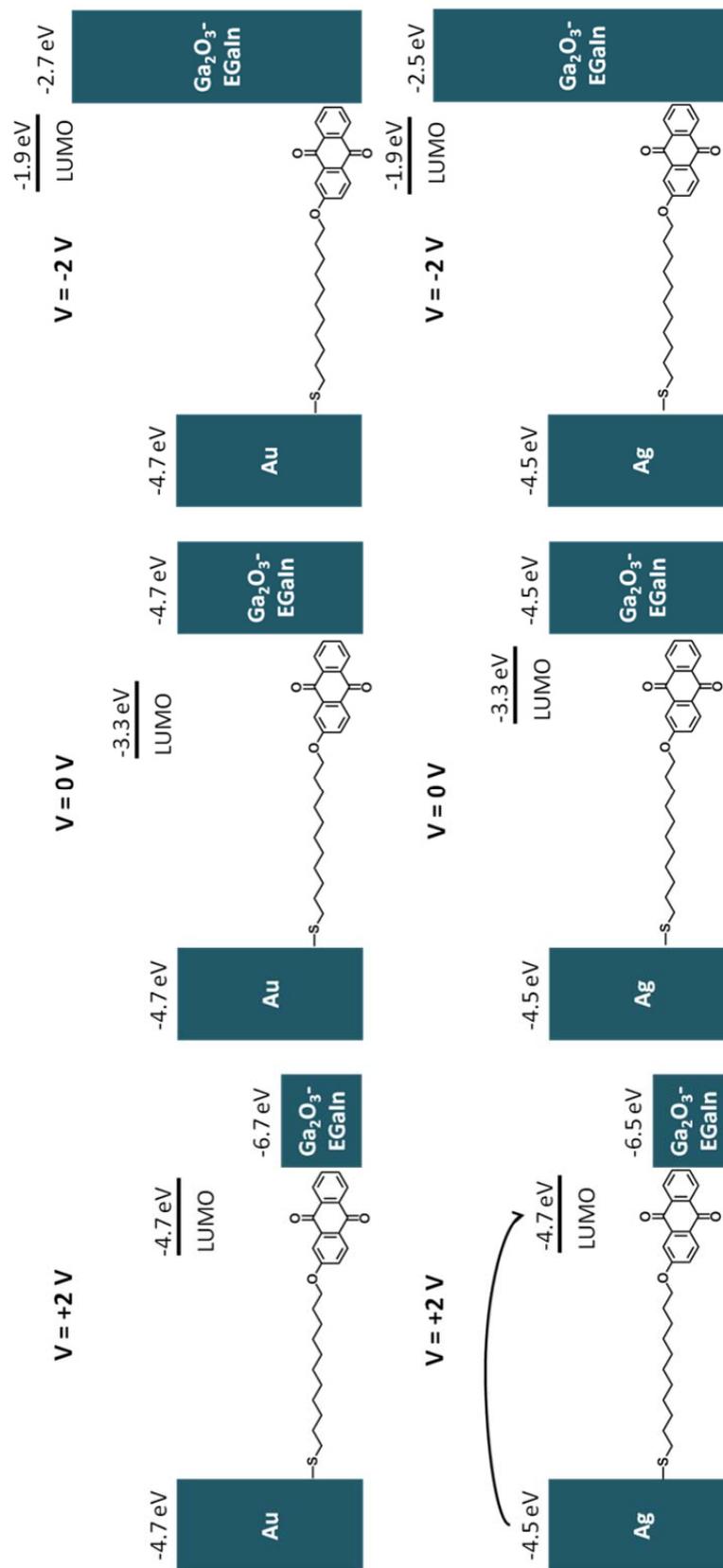


Figura 4.12. Representación esquemática de los diagramas de los niveles energéticos propuestos para las uniones **S10** a  $\pm 1$  V. La flecha representa el sentido del transporte electrónico con la posible participación del orbital LUMO de la antraquinona.

## 6. Resumen y Trabajo futuro

En este trabajo, se ha conseguido sintetizar y caracterizar el derivado de TTF **9** y el de AQ **10**, con una cadena alquílica de once carbonos que finalizan en un grupo tiol. Ambos compuestos forman SAMs sobre oro. Actualmente, se están realizando medidas de transporte en ellas utilizando uniones EGaIn en el grupo del Prof. Nijhuis de la Universidad de Singapur.

Como ya se ha comentado, estas moléculas se han diseñado para que sean equivalentes a los derivados de ferroceno previamente estudiados. Por ello, se espera que las medidas obtenidas nos den información sobre los mecanismos de transporte que prevalecen en estas uniones moleculares. Los resultados obtenidos serán muy importantes para el diseño de nuevos sistemas moleculares que puedan ser integrados en dispositivos electrónicos con funciones específicas como, por ejemplo, rectificadores de la corriente.



## CAPITULO 5. Resumen y Conclusiones.

El progreso de la electrónica molecular se centra en dos principales objetivos, que son la búsqueda de nuevas moléculas con propiedades o funciones determinadas y el desarrollo de nuevas técnicas para su implementación en dispositivos.

Esta disciplina combina distintas ciencias que involucran la física, la química y la ciencia de materiales. La principal característica que une a estas ciencias es el uso de los bloques moleculares que permiten la elaboración de componentes electrónicos. El diseño y síntesis de moléculas permite obtener sistemas que combinan múltiples propiedades, de gran importancia para la fabricación de dispositivos.

El trabajo realizado en esta Tesis se centró en la preparación de distintos tipos de SAMs basadas en moléculas electroactivas tales como derivados de tetratíafulvalenos (TTFs), antraquinonas (AQs) y un derivado de metalofullereno endoédrico (EMF), como componentes activos de dispositivos electrónicos. En particular, del trabajo realizado se puede concluir/resumir en los siguientes puntos:

1. Las SAMs de moléculas electroactivas son plataformas prometedoras para la realización de interruptores moleculares electroquímicos. Mediante la aplicación de un voltaje se puede modular el estado redox de las moléculas. Si las propiedades magnéticas, ópticas o químicas de los distintos estados redox son discernibles, entonces es posible utilizar dichas propiedades para leer el estado del interruptor.
2. Se consiguió preparar dos interruptores moleculares electroquímicos binarios analizando la respuesta magnética por EPR de una SAM de un derivado de  $\text{La}@C_{82}$  (**S1**) y una de TTF (**S2**) sobre superficies de oro e ITO, respectivamente.
3. Con la SAM de TTF **S2** también se logró fabricar un interruptor ternario explotando sus propiedades ópticas puesto que se diferencian en sus tres estados de oxidación.
4. La unión molécula-oro en las SAMs preparadas sobre esta superficie pueden romperse cuando se aplican voltajes altos positivos o negativos. Se pudo comprobar que las SAMs de TTF sobre oro utilizando como grupos de anclaje grupos disulfuro provenientes del ácido lipoico (**S6**) son más estables electroquímicamente que cuando se usan grupos tioles (**S9**) ya que las primeras sufren la desorción a voltajes más altos. Asimismo, los derivados de TTF con grupos trietoxisilanos sobre ITO (**S2**) son muchos más estables y no se ha observado desorción de la SAM en el rango de voltajes aplicados ( $\pm 1$  V).
5. Se ha comprobado que la elección de los electrolitos juega un papel fundamental en la estabilización de las SAMs debido a la solvatación de la SAM y la compensación de cargas de los iones formados. En el caso

sobretudo de las antraquinonas, se observó que sus potenciales de reducción pueden sufrir un gran desplazamiento debido a la estabilidad del par iónico formado. Además, los distintos electrolitos pueden dar lugar a procesos redox diferentes.

6. Se ha demostrado que una estrategia prometedora para incrementar el número de estados redox a voltajes accesibles en estos interruptores y, por consiguiente, la capacidad de almacenaje de los dispositivos de memoria resultantes, consiste en la preparación de SAMs bicomponentes con moléculas dadoras yceptoras de electrones. Se llegaron a discernir tres estados redox en un interruptor basado en una SAM bicomponente sobre oro de un TTF y una antraquinona, y cuatro estados cuando se utilizó una SAM de ferroceno y una de antraquinona. En ambos casos, los rangos de voltajes aplicados eran relativamente bajos, garantizando así la integridad de las SAMs.
7. Todos los interruptores moleculares preparados demostraron que son bastante robustos y reversibles cuando se aplicaron numerosos ciclos electroquímicos.
8. También hemos demostrado que la modificación del estado redox de una SAM permite controlar la hidrofobicidad de las superficies, lo que tiene una gran importancia en muchas aplicaciones como en el desarrollo de (bio)sensores o en microfluídica.
9. Se caracterizó la hidrofobicidad de dos SAMs de TTF sobre oro con distintos grupos terminales: un anillo de benceno (**S6**) y un anillo fluorado (**S7**). La introducción del anillo fluorado al TTF tiene un doble efecto contrapuesto: por un lado proporciona hidrofobicidad a la superficie, pero por otro afecta al empaquetamiento obteniendo SAMs menos densas.
10. En dichas SAMs (**S6** y **S7**) se observó que el ángulo de contacto de una gota de agua sobre las superficies funcionalizadas disminuye (superficie menos hidrofóbica) cuando aumenta el grado de oxidación, es decir, la carga del TTF. Se observó que en la SAM del TTF fluorado la diferencia de los valores medios de ángulo de contacto en los diferentes estados redox era mayor que en el caso del TTF con el anillo de benceno, lo que dio lugar a una mayor modulación de la hidrofobicidad de la superficie.
11. Los iones que compensan las especies cargadas de las SAMs también tienen influencia en la hidrofobicidad de la superficie. De este modo, se llevó a cabo la modulación de la hidrofobicidad de la SAM del TTF fluorado **S7** en su estado catión-radical químicamente mediante procesos de intercambio de los contra-aniones.
12. Otro aspecto importante realizado en esta tesis fue la posibilidad de estudiar funciones de reconocimiento molecular utilizando como analito la  $\beta$ -ciclodextrina. Para ello, se comprobó la interacción de la  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -

CD) con SAMs de las moléculas electroactivas de Fc y AQ. En estado neutro las SAMs forman un complejo de inclusión con la  $\beta$ -CD, pero éste se destruye cuando se reduce u oxida químicamente las moléculas electroactivas de la SAM debido que se vuelven más hidrofílicas y la cavidad de la CD es hidrofóbica.

13. También se elaboró una estrategia para preparar un sustrato con un patrón de oro e ITO para dirigir la funcionalización de la superficie utilizando dos moléculas electroactivas, una dadora y una aceptora de electrones, con diferentes grupos de anclaje. Esta metodología es prometedora para atrapar o liberar determinados analitos localmente y selectivamente dependiendo del voltaje aplicado. Como prueba de concepto, se ha utilizado una superficie con un patrón de una SAM de Fc y AQ y como analito nanopartículas fluorescentes funcionalizadas con la  $\beta$ -ciclodextrina. Los resultados preliminares obtenidos son muy prometedores para la fabricación de nuevos biosensores u otros dispositivos dentro del campo del reconocimiento molecular.
14. Estudios previos han descrito que SAMs de ferroceno con cadenas alquílicas largas se comportan como rectificadores del corriente. Para verificar si otras moléculas electroactivas se comportan igual, se sintetizaron derivados de TTF y AQ con una cadena alquílica de once carbonos que finalizan en un tiol. Se prepararon SAMs con estas moléculas sobre oro que resultaron ser bastante densas y estables. Se espera que los resultados de las medidas de transporte de estas SAMs nos puedan proporcionar nuevos conocimientos sobre el diseño de rectificadores moleculares basados en la implicación de un solo orbital molecular en el transporte.

El trabajo realizado en esta tesis doctoral supone un avance en el desarrollo de la electrónica molecular. Las SAMs preparadas con las diferentes moléculas electroactivas son capaces de conmutar las propiedades superficiales mediante un estímulo eléctrico. Estos sistemas son muy prometedores para su implementación en diferentes tipos de dispositivos moleculares y ofrecen potencial para una amplia gama de aplicaciones.



## CAPITULO 6. Bibliografía

- (1) Moore, G. E. *Proc. Ieee* **1998**, *86* (8), 82–85.
- (2) A. Aviram and M. A. Ratner. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29* (2), 277.
- (3) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- (4) Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (5) Søndergaard, R.; Strobel, S.; Bundgaard, E.; Norrman, K.; Hansen, A. G.; Albert, E.; Csaba, G.; Lugli, P.; Tornow, M.; Krebs, F. C. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3899.
- (6) Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5340–5341.
- (7) De La Torre, G.; Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1267–1280.
- (8) Dumur, F.; Gautier, N.; Gallego-Planas, N.; Şahin, Y.; Levillain, E.; Mercier, N.; Hudhomme, P.; Masino, M.; Girlando, A.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (5), 2164–2177.
- (9) Durkut, M.; Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Jonkheijm, P.; Schenning, a. P. H. J.; Meijer, E. W.; George, S.; Ajayaghosh, a. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (15).
- (10) Atienza, C.; Martín, N.; Wielopolski, M.; Haworth, N.; Clark, T.; Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2006**, 3202–3204.
- (11) Moreno-García, P.; Gulcur, M.; Manrique, D. Z.; Pope, T.; Hong, W.; Kaliginedi, V.; Huang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Lambert, C.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (33), 12228–12240.
- (12) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (43), 4303–4322.
- (13) Debreczeny, M. P.; Svec, W. a.; Wasielewski, M. R. *Science (80-. )*. **1996**, *274*, 584–587.
- (14) Ulman, A. Academic Press: Boston, 1991.
- (15) Ulman, a. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- (16) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Ann Rev Phys Chem* **1992**, *43*, 437–463.
- (17) Rowe, G. K.; Creager, S. E. *Langmuir* **1991**, *7*, 2307–2312.
- (18) Hockett, L. a; Creager, S. E. *Langmuir* **1995**, *11* (17), 2318–2321.
- (19) Long, H. C. De; Buttry, D. a. *Society* **1992**, *17* (13), 2491–2496.

- (20) Steinberg, S.; Tor, Y.; Sabatani, E.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (3), 5176–5182.
- (21) Evans, D.; Wampler, R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4666–4671.
- (22) Chailapakul, O.; Crooks, R. M. *Langmuir* **1995**, *11* (7), 1329–1340.
- (23) Rojas, M. T.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (12), 5883–5884.
- (24) Rojas, M. T.; Koniger, R.; Stoddart, J. F.; Kaifer, a E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (7), 336–343.
- (25) Walter, D. G.; Campbell, D. J.; Mirkin, C. a. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 402–405.
- (26) L. Feldheim, D.; D. Keating, C. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 1.
- (27) Carvalhal, R. F.; Mendes, R. K.; Kubota, L. T. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2* (12), 973–985.
- (28) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9022–9028.
- (29) Jennings, G. K.; Munro, J. C.; Yong, T.-H.; Laibinis, P. E. *Langmuir* **1998**, *14* (10), 6130–6139.
- (30) Jennings, G. K.; Yong, T.-H.; Munro, J. C.; Laibinis, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 2950–2957.
- (31) Appa Rao, B. V.; Narsihma Reddy, M. *Arab. J. Chem.* **2014**.
- (32) Ulman, A.; Evans, S. D.; Shnidman, Y.; Sharma, R.; Eilers, J. E.; Chang, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (9), 1499–1506.
- (33) P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. S. *Supramolecular Chemistry*; Oxford University Press, 1999.
- (34) J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, R. G. N. and G. M. W. *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*; 2005; Vol. 105.
- (35) Doi, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Kunugi, Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (1), 5230–5237.
- (36) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (11), 4481–4483.
- (37) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (6), 3559–3568.
- (38) Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (9), 7155–7164.
- (39) Biebuyck, H.; Bain, C.; Whitesides, G. *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831.

- (40) Laibinis, P.; Whitesides, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.
- (41) Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. a; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (22), 2370–2378.
- (42) Fenter, P.; Eisenberger, P.; Li, J.; Camillione III, N.; Bernasek, S.; Scoles, G.; Ramanarayanan, A.; Liang, K. S. *Langmuir* **1991**, *7* (18), 2013–2016.
- (43) Christopher Love, J.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabinyk, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597–2609.
- (44) Carvalho, A.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. *Langmuir* **2002**, *18* (27), 2406–2412.
- (45) Li, Z.; Chang, S. C.; Williams, R. S. *Langmuir* **2003**, *19* (15), 6744–6749.
- (46) Muskal, N.; Turyan, I.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 131–136.
- (47) Gupta, T.; Van Der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (28), 12296–12303.
- (48) Lee, J.; Jung, B.-J.; Lee, J.-I.; Chu, H. Y.; Do, L.-M.; Shim, H.-K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (12), 3494–3498.
- (49) Gupta, T.; Van Der Boom, M. E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 2260–2262.
- (50) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1* (5), 52–66.
- (51) Roy, D.; Fendler, J. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (6), 479–508.
- (52) Bryant, M. a.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8284–8293.
- (53) Duwez, A. S. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2004**, *134*, 97–138.
- (54) Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. *Langmuir* **1990**, *6* (11), 87–96.
- (55) Tarlov, M. J.; Newman, J. G. *Langmuir* **1992**, *8* (20), 1398–1405.
- (56) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.
- (57) Badia, A.; Cuccia, L.; Demers, L.; Morin, F.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (8), 2682–2692.
- (58) Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 3604–3612.
- (59) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Whetten, R. L.; Vezmar, I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (96), 3706–3712.
- (60) Hostetler, M. J.; Murray, R. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2* (1), 42–50.

- (61) Wolf, K. V.; Cole, D. a.; Bernasek, S. L. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (19), 5009–5016.
- (62) Kawasaki, M.; Sato, T.; Tanaka, T.; Takao, K. *Langmuir* **2000**, *16* (111), 1719–1728.
- (63) Colin D. Bain, E. Barry Troughton, Yu-Tai Tao, Joseph Evall, G. M. W. and R. G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- (64) Bensebaa, F.; Voicu, R.; Huron, L.; Ellis, T.; Kruus, E. *Langmuir* **1997**, *13* (9), 5335–5340.
- (65) H. Yidirim Erbil. *Surface chemistry of solid and liquids*; Blackwell, 2006.
- (66) John F. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; 1992.
- (67) J.M. Hollas. *Modern Spectroscopy*; 2004.
- (68) J.A. Weil, J.R. Bolton, J. E. W. *Electron Paramagnetic resonance*; 1994.
- (69) Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–184.
- (70) Kumar, A.; Biebuyck, H. a.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10* (8), 1498–1511.
- (71) Shimomura, M.; Sawadaishi, T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 11–16.
- (72) Elloumi-Hannachi, I.; Maeda, M.; Yamato, M.; Okano, T. *Biomaterials* **2010**, *31* (34), 8974–8979.
- (73) Van Der Vegte, E. W.; Subbotin, A.; Hadziioannou, G.; Ashton, P. R.; Preece, J. a. *Langmuir* **2000**, *16*, 3249–3256.
- (74) Huie, J. C. *Smart Mater. Struct.* **2003**, *12*, 264–271.
- (75) K. Ariga, T. Nakanishi, T. M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 2278.
- (76) Wöll, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 8406–8408.
- (77) Rovira, C. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 5289–5318.
- (78) Pérez, E. M.; Sierra, M.; Sánchez, L.; Torres, M. R.; Viruela, R.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Martín, N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (11), 1847–1851.
- (79) Otón, F.; Lloveras, V.; Mas-Torrent, M.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (46), 10902–10906.
- (80) Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2009**, *17*, 2245–2269.
- (81) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (4), 827–838.
- (82) Bando, Y.; Shirahata, T.; Shibata, K.; Wada, H.; Mori, T.; Imakubo, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5119–5121.

- (83) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. W. and J. H. P. *J. Am. Chem. Soc* **1973**, *95*, 948–949.
- (84) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. C.; U. Geiser, H. H. Wang, A. M. K. and M. H. W. *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory.*; Prentice Hall, 1992.
- (85) Herranz, M. A.; Yu, L.; Martín, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (22), 8379–8385.
- (86) Blanchard, P.-Y.; Alévêque, O.; Boisard, S.; Gautier, C.; El-Ghayoury, A.; Le Derf, F.; Breton, T.; Levillain, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2118–2120.
- (87) Vargas, E.; Gamella, M.; Campuzano, S.; Guzmán-Vázquez De Prada, a.; Ruiz, M. a.; Reviejo, a. J.; Pingarrón, J. M. *Talanta* **2013**, *105*, 93–100.
- (88) Campuzano, S.; Escamilla-Gómez, V.; Herranz, M. a.; Pedrero, M.; Pingarrón, J. M. *Sensors Actuators, B Chem.* **2008**, *134*, 974–980.
- (89) Bouquin, N.; Malinovskii, V. L.; Guégano, X.; Liu, S. X.; Decurtins, S.; Häner, R. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (19), 5732–5736.
- (90) Liu, H.; Liu, S.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **1999**, 1493–1494.
- (91) Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Monkman, A. P.; Marenco, C.; Yarwood, J.; Joyce, M. J.; Port, S. N. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (5), 395–398.
- (92) Gomar-Nadal, E.; Ramachandran, G. K.; Chen, F.; Burgin, T.; Rovira, C.; Amabilino, D. B.; Lindsay, S. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (22), 7213–7218.
- (93) Cioslowski, J.; Fleischmann, E. D. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (1991), 3730.
- (94) Gillson, J. L.; Walz, L.; Schwarz, M.; Becker, W.; Hartweg, M.; Popp, T.; Hettich, B.; Simon, A.; Jansen, M.; Syassen, K.; Wilhelm, H. *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (7), 884–886.
- (95) Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Curl, R. F.; Tittel, F. K.; Smalley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779–7780.
- (96) W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. F. & D. R. H. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- (97) Dunsch, L.; Yang, S. *Small* **2007**, *3* (8), 1298–1320.
- (98) Sato, S.; Nikawa, H.; Seki, S.; Wang, L.; Luo, G.; Lu, J.; Haranaka, M.; Tsuchiya, T.; Nagase, S.; Akasaka, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 1589–1591.
- (99) Di, X.; Suzuki, M.; Lu, X.; Sato, S.; Nikawa, H.; Mizorogi, N.; Slanina, Z.; Tsuchiya, T.; Nagase, S.; Akasaka, T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5270–5273.
- (100) R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. B. and C. S. Y. *Nature* **1992**, *355*, 239–240.

- (101) B. Rosen, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8701.
- (102) Gimenez-Lopez, M. D. C.; Gardener, J. a; Shaw, A. Q.; Iwasiewicz-Wabnig, A.; Porfyrakis, K.; Balmer, C.; Dantelle, G.; Hadjipanayi, M.; Crossley, A.; Champness, N. R.; Castell, M. R.; Briggs, G. A. D.; Khlobystov, A. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 123–131.
- (103) Hans-Samuel Bien, Josef Stawitz, K. W. *Anthraquinone Dyes and Intermediates*; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ed.; 2000.
- (104) Gustaaf Goor, Jürgen Glenneberg, S. J. *Hydrogen Peroxide*; Chemistry, U. E. of I., Ed.; 2007.
- (105) Dudding, A. *Sunday Star Times* **2014**.
- (106) Trumpower, B. *J. Biol. Chem.* **1990**, *265* (20), 11409–11412.
- (107) Lown, J. W.; Joshua, a V; Lee, J. S. *Biochemistry* **1982**, *21* (3), 419–428.
- (108) Beraldo, H.; Garnier-Suillerot, a; Tosi, L.; Lavelle, F. *Biochemistry* **1985**, *24* (ii), 284–289.
- (109) Fiallo, M. M.; Garnier-Suillerot, a. *Biochemistry* **1986**, *25* (1962), 924–930.
- (110) Barasch, D.; Zipori, O.; Ringel, I.; Ginsburg, I.; Samuni, a; Katzhendler, J. *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*, 597–615.
- (111) Blankespoor, R. L.; Kosters, E. L.; Post, A. J.; Vanmeurs, D. P. *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (4), 1609–1614.
- (112) Guin, P. S.; Das, S.; Mandal, P. C. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1016–1028.
- (113) Guin, P. S.; Das, S.; Mandal, P. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 477–482.
- (114) Fred C. Anson and Barry Epstein. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115* (11), 1155–1158.
- (115) Gupta, N.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (12), 6384–6391.
- (116) Capon, A.; Parsons, R. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *46*, 215–222.
- (117) Rieke, R. D.; Saji, T.; Kujundzic, N. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *102*, 397–405.
- (118) Russel, C.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 139–151.
- (119) Oyama, M.; Hoshino, T.; Okazaki, S. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *401*, 243–246.
- (120) Oyama, M.; Marken, F.; Webster, R. D.; Cooper, J. a; Compton, R. G.; Okazaki, S. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *451*, 193–201.
- (121) Pedersen, S. U.; Bo Christensen, T.; Thomasen, T.; Daasbjerg, K. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *454*, 123–143.

- (122) Shamsipur, M.; Siroueinejad, A.; Hemmateenejad, B.; Abbaspour, A.; Sharghi, H.; Alizadeh, K.; Arshadi, S. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 345–358.
- (123) Lehmann, M. W.; Evans, D. H. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 12–20.
- (124) Dai, K.; Huang, R.; Jiang, R.; Ke, H. X.; Li, F.; Jin, S.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1367–1373.
- (125) Ma, H.; Kang, M. S.; Xu, Q. M.; Kim, K. S.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (11), 2896–2903.
- (126) Van Dijk, E. H.; Myles, D. J. T.; Van Der Veen, M. H.; Hummelen, J. C. *Org. Lett.* **2006**, *8* (11), 2333–2336.
- (127) Valkenier, H.; Guédon, C. M.; Markussen, T.; Thygesen, K. S.; Molen, S. J. Van Der; Hummelen, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *16* (2), 653–662.
- (128) Artzy-Schnirman, A.; Brod, E.; Epel, M.; Dines, M.; Hammer, T.; Benhar, I.; Reiter, Y.; Sivan, U. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3398–3403.
- (129) Chan, E. W. L.; Yousaf, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15542–15546.
- (130) Zhiqiang Gao, Z. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (9), E35–E39.
- (131) Wieckowska, A.; Braunschweig, A. B.; Willner, I. *Chem. Commun.* **2007**, 3918–3920.
- (132) Lide, D. R. *Physical Constants of Organic Compounds*; CRC Press, 2005.
- (133) Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 3–6.
- (134) Herbert, D. E.; Mayer, U. F. J.; Manners, I. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- (135) Knox, G. R.; Pauson, P. L.; Willison, D. **1992**, *3* (6), 2930–2933.
- (136) Monte, M. J. S.; Santos, L. M. N. B. F.; Fulem, M.; Fonseca, J. M. S.; Sousa, C. a D. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 757–766.
- (137) Kadish, K. M.; Su, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 177–180.
- (138) Ito, N.; Saji, T.; Aoyagui, S. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 301–305.
- (139) Sharp, M.; Petersson, M.; M, K. E. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *109*, 271–288.
- (140) Montenegro, M. I.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *200*, 371–374.
- (141) Sharp, M. *Electrochim. Acta* **1983**, *28* (3), 301–308.
- (142) Diggle, J. W.; Parker, a. J. *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 975–979.

- (143) Bond, a. M.; Henderson, T. L. E.; Mann, D. R.; Mann, T. F.; Thormann, W.; Zoski, C. G. *Anal. Chem.* **1988**, *60* (18), 1878–1882.
- (144) Crooks, R. M.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 117–131.
- (145) Kamau, G. N.; Saccucci, T. M.; Gounili, G.; Nassar, a E.; Rusling, J. F. *Anal. Chem.* **1994**, *66* (7), 994–1001.
- (146) Moharram, Y. I. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 115–126.
- (147) Zhang, L.; Godinez, L. a; Lu, T.; Gokel, G. W.; Kaifer, A. E. *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (2), 235–237.
- (148) Dionne, E. R.; Sultana, T.; Norman, L. L.; Toader, V.; Badia, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (46), 17457–17468.
- (149) Ho, M. Y.; Li, P.; Estrela, P.; Goodchild, S.; Migliorato, P. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (32), 10661–10665.
- (150) Labande, A.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (8), 1782–1789.
- (151) Kažemėkaitė, M.; Bulovas, A.; Smirnovas, V.; Niaura, G.; Butkus, E.; Razumas, V. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (43), 7691–7694.
- (152) Namiki, K.; Sakamoto, A.; Murata, M.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2007**, 4650–4652.
- (153) Lehr, J.; Tropiano, M.; Beer, P. D.; Faulkner, S.; Davis, J. J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6515–6517.
- (154) Nijhuis, C. a.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (49), 17814–17827.
- (155) Creager, S.; Yu, C. J.; Bamdad, C.; O'Connor, S.; MacLean, T.; Lam, E.; Chong, Y.; Olsen, G. T.; Luo, J.; Gozin, M.; Kayyem, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (5), 1059–1064.
- (156) Callan, J. F.; De Silva, a P.; McClenaghan, N. D. *Chem. Commun.* **2004**, 2048–2049.
- (157) A. Prasanna de Silva, H. Q. N. G. and C. P. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2399–2400.
- (158) Uchiyama, S.; Kawai, N.; De Silva, a. P.; Iwai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3032–3033.
- (159) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- (160) Bissell, R. a; Córdova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- (161) Langer, R.; Tirrell, D. a. *Nature* **2004**, *428*, 487–492.

- (162) Callan, J. F.; De Silva, a. P.; Magri, D. C. *Tetrahedron* **2005**, *61* (731), 8551–8588.
- (163) Lewis, F. D.; Bedell, A. M.; Dykstra, R. E.; Elbert, J. E.; Gould, I. R.; Farid, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055–8064.
- (164) Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445–17459.
- (165) Liu, L.-H.; Nakatani, K.; Ishow, E. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1402.
- (166) Dierking, I.; San, S. E. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1–3.
- (167) Jeffrey M. Mativetsky, Giuseppina Pace, Mark Elbing, Maria A. Rampi, M. M. and P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192–9193.
- (168) De Silva, a. P.; De Silva, S. S. K.; Goonesekera, N. C. W.; Gunaratne, H. Q. N.; Lynch, P. L. M.; Nesbitt, K. R.; Patuwathavithana, S. T.; Ramyalal, N. L. D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3050–3051.
- (169) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F.; Stoddart, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3348–3391.
- (170) Feringa, B. L. *Molecular Switches*; Wiley-VCH, 2001.
- (171) Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M. M.; Feringa, B. L.; Rudolf, P. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 407–434.
- (172) Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samorì, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104* (24), 9937–9942.
- (173) Herranz, M. Á.; Yu, L.; Martín, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379–8385.
- (174) Simão, C.; Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Lloveras, V.; Artés, J. M.; Gorostiza, P.; Veciana, J.; Rovira, C. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 359–364.
- (175) Sortino, S.; Petralia, S.; Conoci, S.; Di Bella, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (5), 1122–1123.
- (176) Shukla, A. D.; Das, A.; Van Der Boom, M. E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (21), 3237–3240.
- (177) Gupta, T.; Van Der Boom, M. E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 5322–5326.
- (178) Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (8), 638–650.
- (179) Sarkar, S.; Sampath, S. *Langmuir* **2006**, *22* (19), 3388–3395.
- (180) Cao, B.; Wakahara, T.; Maeda, Y.; Han, A.; Akasaka, T.; Kato, T.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *Chemistry* **2004**, *10*, 716–720.

- (181) Takano, Y.; Obuchi, S.; Mizorogi, N.; Garcia, R.; Herranz, M. Á.; Wolfrum, S.; Guldi, D. M.; Martín, N.; Nagase, S.; Akasaka, T.; García, R.; Rudolf, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16103–16106.
- (182) Castner, D. G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 5083–5086.
- (183) Shirai, Y.; Cheng, L.; Chen, B.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13479–13489.
- (184) Cai, L.; Yao, Y.; Yang, J.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (21), 2905–2909.
- (185) Mas-torrent, M.; Veciana, J. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4382–4385.
- (186) Del Carmen Gimenez-Lopez, M.; Räisänen, M. T.; Chamberlain, T. W.; Weber, U.; Lebedeva, M.; Rance, G. a.; Briggs, G. A. D.; Pettifor, D.; Burlakov, V.; Buck, M.; Khlobystov, A. N. *Langmuir* **2011**, *27*, 10977–10985.
- (187) Francis Charbonnier. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 880.
- (188) Akasaka, T.; Wakahara, T.; Nagase, S.; Kobayashi, K.; Waelchli, M.; Yamamoto, K.; Kondo, M.; Shirakura, S.; Okubo, S.; Maeda, Y.; Kato, T.; Kako, M.; Nakadaira, Y.; Nagahata, R.; Gao, X.; Van Caemelbecke, E.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (8), 9316–9317.
- (189) Mizuno, M.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (3), 416–418.
- (190) Otón, F.; Pfattner, R.; Oxtoby, N. S.; Mas-Torrent, M.; Wurst, K.; Fontrodona, X.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 154–163.
- (191) Liu, W.; Guo, Y.-J.; Zeng, X.-R.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *ChemInform* **2007**, *44*, 831–836.
- (192) Garín, J.; Orduna, J.; Savirón, M.; Bryce, M. R.; Moore, A. J.; Morisson, V. *Tetrahedron* **1996**, *52* (33), 11063–11074.
- (193) Hacker, C. a.; Batteas, J. D.; Garno, J. C.; Marquez, M.; Richter, C. a.; Richter, J. L.; Van Zee, R. D.; Zangmeister, C. D. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 6195–6205.
- (194) Lee, J.; Jung, B.-J.; Lee, J.-I.; Chu, H. Y.; Do, L.-M.; Shim, H.-K. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3494–3498.
- (195) Choudhury, D.; Das, B.; Sarma, D. D.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *497*, 66–69.
- (196) Yuge, R.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Tamada, K.; Nakamura, F.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6894–6901.
- (197) Batail, P.; Chem, J. A. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 4887–4890.
- (198) Gelo-Pujic, M.; Desmurs, J. R.; Delaire, S.; Adao, a.; Tawil, D. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2008**, *30*, 195–204.

- (199) Lee, L. V.; Mitchell, M. L.; Huang, S.-J.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Wong, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9588–9589.
- (200) Simão, C.; Mas-Torrent, M.; Casado-Montenegro, J.; Otón, F.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (34), 13256–13259.
- (201) Labib, M.; Shipman, P. O.; Martić, S.; Kraatz, H.-B. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5122–5128.
- (202) Casado-Montenegro, J.; Mas-Torrent, M.; Otón, F.; Crivillers, N.; Veciana, J.; Rovira, C. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (73), 8084–8086.
- (203) Yokota, Y.; Miyazaki, A.; Fukui, K. I.; Enoki, T.; Tamada, K.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20401–20408.
- (204) Shin-ichiro Imabayashi; Minehiko Iida; Daisuke Hobara; Zhi Qiang Feng; Katsumi Niki; Takashi Kakiuchi. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *428*, 33–38.
- (205) Badia, a.; Arnold, S.; Scheumann, V.; Zizlsperger, M.; Mack, J.; Jung, G.; Knoll, W. *Sensors Actuators, B Chem.* **1999**, *54*, 145–165.
- (206) Nishizawa, M.; Sunagawa, T.; Yoneyama, H. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 213–218.
- (207) Yang, D.-F.; Wilde, C. P.; Morin, M. *Langmuir* **1997**, *13* (23), 243–249.
- (208) Li, J.; Shen, Y.; Zhang, Y.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 360–362.
- (209) Sato, Y.; Fujita, M.; Mizutani, F.; Uosaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 145–154.
- (210) Darwish, N.; Eggers, P. K.; Ciampi, S.; Tong, Y.; Ye, S.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (1), 18401–18409.
- (211) Trammell, S. a.; Lowy, D. a.; Seferos, D. S.; Moore, M.; Bazan, G. C.; Lebedev, N. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *606*, 33–38.
- (212) Leary, E.; Higgins, S. J.; Zalinge, H. Van; Haiss, W.; Nichols, R. J.; Nygaard, S.; Jeppesen, J. O.; Ulstrup, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12204–12205.
- (213) Iranpour, B. *Gold Electrode Electrochemistry in Protein Based Solar Cells*, 2012.
- (214) Ernst, S.; Aldous, L.; Compton, R. G. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511* (4-6), 461–465.
- (215) Gomis-Berenguer, A.; Gómez-Mingot, M.; García-Cruz, L.; Thiemann, T.; Banks, C. E.; Montiel, V.; Iniesta, J. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 367–375.
- (216) Kay, N. J.; Higgins, S. J.; Jeppesen, J. O.; Leary, E.; Lycoops, J.; Ulstrup, J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16817–16826.
- (217) Nikitina, V. a.; Nazmutdinov, R. R.; Tsirlina, G. a. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 668–677.

- (218) Sun, Q.; Murase, K.; Ichii, T.; Sugimura, H. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *643* (1-2), 58–66.
- (219) Lu, T.; Zhang, L.; Gokel, G.; Kaifer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542–2543.
- (220) Collard, D. M.; Fox, M. A. *Langmuir* **1991**, *7* (13), 1192–1197.
- (221) Mrksich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12009–12010.
- (222) Duevel, R. V.; Corn, R. M. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 337–342.
- (223) Collinson, M.; Bowden, E. F.; Tarlov, M. J. *Langmuir* **1992**, *8* (22), 1247–1250.
- (224) Tillman, N.; Ulman, A.; Penner, T. L. *Langmuir* **1989**, *5* (9), 101–111.
- (225) Ng, Y.; Garratt, P. J.; Williams, D. E. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *464*, 263–267.
- (226) John, S. a.; Kitamura, F.; Nanbu, N.; Tokuda, K.; Ohsaka, T. *Langmuir* **1999**, *15* (9), 3816–3822.
- (227) Arias, F.; Godínez, L. a.; Wilson, S. R.; Kaifer, A. E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (7), 6086–6086.
- (228) Godínez, L. a.; Castro, R.; Kaifer, A. E. *Langmuir* **1996**, *12*, 5087–5092.
- (229) Liu, J.; Mendoza, S.; Roma, E.; Lynn, M. J.; Xu, R.; Kaifer, A. E.; Uni, V.; Gables, C.; Characterization, P.; February, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (9), 4304–4305.
- (230) Godinez, L. a; Lin, J.; Munoz, M.; Coleman, a W.; Rubin, S.; Parikh, a; Zawodzinski, T. a; Loveday, D.; Ferraris, J. P.; Kaifer, a E. *Langmuir* **1998**, *14* (9), 137–144.
- (231) Israel Rubinstein, Suzi Steinberg, Yitzhak Tor, A. S. & J. S. *Nature* **1988**, *332*, 426–429.
- (232) Turyan, I.; Mandler, D. *Anal. Chem.* **1994**, *66* (1), 58–63.
- (233) Moore, B. A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Monkman, A. P.; Marengo, C.; Yarwood, J.; Joyce, M. J.; Port, S. N. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (5), 395–398.
- (234) Trippé, G.; Oçafrain, M.; Besbes, M.; Monroche, V.; Lyskawa, J.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Becher, J.; Colonna, B.; Echegoyen, L. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1320–1323.
- (235) Zhang, S.; Cardona, C. M.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **2006**, 4461–4473.
- (236) Liu, S.; Liu, H.; Bandyopadhyay, K.; Gao, Z.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (11), 3292–3298.
- (237) Zhang, S.; Echegoyen, L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9079–9082.

- (238) Zhang, S.; Palkar, A.; Echegoyen, L. *Langmuir* **2006**, *22* (16), 10732–10738.
- (239) Khaled, K. F.; Hackerman, N. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 485–495.
- (240) Appa Rao, B. V.; Kumar, K. C.; Iqbal, M. Y.; Sreedhar, B. *Indian J. Chem. Technol.* **2009**, *16*, 25–31.
- (241) Pierre-Gilles de Gennes, , Françoise Brochard-Wyart, D. Q. *Capillarity and Wetting Phenomena*; Springer-Verlag New York, 2004.
- (242) David Barriet, T. R. L. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 236–242.
- (243) Ichimura, K. *Science (80-. )*. **2000**, *288* (June), 1624–1626.
- (244) Lahann, J.; Mitragotri, S.; Tran, T.-N.; Kaido, H.; Sundaram, J.; Choi, I. S.; Hoffer, S.; Somorjai, G. a; Langer, R. *Science* **2003**, *299* (May), 371–374.
- (245) Simão, C.; Mas-torrent, M.; Veciana, J.; Rovira, C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4382–4385.
- (246) Thomas K. Hansen, Jan Becher, Tine Jørgensen, K. Sukumar Varma, Rajesh Khedekar, M. P. C. *Org. Synth.* **1996**, *73*, 270.
- (247) Jeannin, O.; Fourmigué, M. *Comptes Rendus Chim.* **2006**, *9*, 1287–1294.
- (248) R. Parg, J. Kilburn, M. Petty, C. P. and T. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1609.
- (249) Green, D. C. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (9), 1476–1479.
- (250) Batsanov, A.; S.; Bryce, M. R.; Heaton, J. N.; Moore, A. J.; Skabara, P. J. . H.; J. A. K.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Viruela, R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1689.
- (251) Block, E.; Birringer, M.; Deorazio, R.; Fabian, J.; Glass, R. S.; Guo, C.; He, C.; Lorange, E.; Qian, Q.; Schroeder, T. B.; Shan, Z.; Thiruvazhi, M.; Wilson, G. S.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (5), 5052–5064.
- (252) Spruijt, E.; Choi, E. Y.; Huck, W. T. S. *Langmuir* **2008**, *24* (25), 11253–11260.
- (253) Lee, B. S.; Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Choi, I. S.; Song, C. E.; Namgoong, S. K.; Lee, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 480–481.
- (254) Lim, H. S.; Lee, S. G.; Lee, D. H.; Lee, D. Y.; Lee, S.; Cho, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4438–4441.
- (255) Azzaroni, O.; Brown, A. a.; Huck, W. T. S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 151–154.
- (256) Kandoth, N.; Choudhury, S. D.; Mukherjee, T.; Pal, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8* (1), 82–90.
- (257) Bustos, E.; Manríquez, J.; Juaristi, E.; Chapman, T. W.; Godínez, L. a. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19* (5), 1010–1016.
- (258) Frasconi, M.; Mazzei, F. *Langmuir* **2012**, *28* (6), 3322–3331.

- (259) Choi, S.-J.; Choi, B.-G.; Park, S.-M. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (9), 1998–2002.
- (260) Saint-Cricq, P.; Pigot, T.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Lacombe, S. *Chem. Commun.* **2009**, 5281–5283.
- (261) Rossi, L. M.; Shi, L.; Quina, F. H.; Rosenzweig, Z. *Langmuir* **2005**, *21* (10), 4277–4280.
- (262) Ju, H.; Leech, D. *Langmuir* **1998**, *14* (2), 300–306.
- (263) Homola, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377* (3), 528–539.
- (264) Homola, J. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (2), 462–493.
- (265) Govaert, F.; Temmerman, E.; Westbroek, P. *Anal. Commun.* **1998**, *35* (5), 153–156.
- (266) Yao, X.; Wang, J.; Zhou, F.; Wang, J.; Tao, N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (22), 7206–7212.
- (267) Kiguchi, M.; Kaneko, S. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (5), 1116–1126.
- (268) Qi, Y.; Ratera, I.; Park, J. Y.; Ashby, P. D.; Quek, S. Y.; Neaton, J. B.; Salmeron, M. *Langmuir* **2008**, *24* (5), 2219–2223.
- (269) Vuillaume, D. *Comptes Rendus Phys.* **2008**, *9* (1), 78–94.
- (270) Bumm, L. a.; Arnold, J. J.; Dunbar, T. D.; Allara, D. L.; Weiss, P. S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (38), 8122–8127.
- (271) Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (35), 16801–16810.
- (272) Haick, H.; Cahen, D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (3), 359–366.
- (273) Akkerman, H. B.; de Boer, B. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *20* (1), 013001.
- (274) Rampi, M. a.; Schueller, O. J. a.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72* (14), 1781–1783.
- (275) Haag, R.; Rampi, M. A.; Holmlin, R. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (34), 7895–7906.
- (276) Grave, C.; Tran, E.; Samorì, P.; Whitesides, G. M.; Rampi, M. a. *Synth. Met.* **2004**, *147* (1-3), 11–18.
- (277) Nijhuis, C. a.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18386–18401.
- (278) Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (8), 9389–9401.
- (279) Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (50), 12528–12536.

- (280) Thuo, M. M.; Reus, W. F.; Nijhuis, C. a.; Barber, J. R.; Kim, C.; Schulz, M. D.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (9), 2962–2975.
- (281) Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (43), 14287–14296.
- (282) Galperin, M.; Nitzan, A.; Sek, S.; Majda, M. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 337–350.
- (283) Ashwell, G. J.; Ewington, J.; Robinson, B. J. *Chem. Commun.* **2006**, 618–620.
- (284) Kornilovitch, P. E.; Bratkovsky, a. M.; Williams, R. S. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (16), 165436.
- (285) Liu, R.; Ke, S. H.; Yang, W.; Baranger, H. U. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024718.
- (286) Jia, C.; Zhang, D.; Xu, W.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2001**, *3* (12), 1941–1944.
- (287) Liu, W.; Guo, Y.-J.; Zeng, X.-R.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *38*, 831–836.
- (288) Pacsial, E. J.; Alexander, D.; Alvarado, R. J.; Tomasulo, M.; Raymo, F. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (50), 19307–19313.
- (289) Tran, T. K.; Bricaud, Q.; Oçafraïn, M.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Lenfant, S.; Godey, S.; Vuillaume, D.; Rondeau, D. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (20), 5628–5640.
- (290) Cavalleri, O.; Gonella, G.; Terreni, S.; Vignolo, M.; Pelori, P.; Floreano, L.; Morgante, a; Canepa, M.; Rolandi, R. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16* (26), S2477–S2482.
- (291) Kong, X.; Zhang, X.; Gao, D.; Qi, D.; Chen, Y.; Jiang, J. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (3), 1967–1972.