

Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Trabajo Fin de Máster

“Caracterización de Monocapas
Autoensambladas de Tioles sobre Superficies
de Oro”

Miriam Chávez Peraza

Vitoria-Gasteiz, Julio 2017



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Miriam Chávez Peraza

Curso 2016/2017

“Caracterización de Monocapas Autoensambladas de Tioles sobre Superficies de Oro”

Directora del TFM: *Teresa Pineda Rodríguez*

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada

Universidad de Córdoba

Teresa Pineda Rodríguez

La directora del TFM

Miriam Chávez Peraza

La estudiante

Índice

1. Introducción	4
2. Antecedentes.....	5
3. Objetivo.....	8
4. Materiales y Métodos.....	8
4.1. Reactivos y disoluciones	8
4.2. Instrumentación.....	9
4.3. Células y electrodos.....	11
5. Resultados y discusión	13
5.1. Procesos de desorción reductiva (DR) de las EGn-SAMs	13
5.1.1. EG7-SAM	13
5.1.2. EG18-SAM	15
5.1.3. EG45-SAM	17
5.1.4. Influencia de la cristalinidad del sustrato de Au.....	18
5.2. Efecto bloqueante de las EGn-SAMs frente a sondas rédox	19
5.2.1. EG7-SAM	21
5.2.2. EG18-SAM	23
5.2.3. EG45-SAM	24
5.3. Estudio de la integridad de las EGn-SAMs	25
5.4. Espectroscopia IRRAS de las EGn-SAMs	31
5.5. Espectroscopia XPS de las EGn-SAMs	35
5.6. Medidas de ángulo de contacto	38
6. Conclusiones	41
7. Bibliografía.....	43

Resumen

Las monocapas autoensambladas (SAMs) son ordenamientos orgánicos formados por la adsorción espontánea de moléculas en la superficie de un sólido. Estos sistemas se organizan en dominios ordenados de mayor o menor extensión y pueden considerarse como las formas más elementales de películas delgadas de material orgánico a escala nanométrica.

Existen múltiples factores experimentales que pueden afectar tanto a la estructura final de la SAM como a su velocidad de formación (disolvente, temperatura, concentración del adsorbato, tiempo de inmersión, etc), sin embargo, la mayoría de condiciones experimentales para la preparación de SAMs conducen a interfases orgánicas reproducibles y que presentan el comportamiento deseado. Generalmente, estas características son aceptables para algunas aplicaciones, pero cuando los estudios se focalizan en *BioNanoMedicina*, los materiales modificados deben ser biocompatibles. Por tanto, es fundamental comprender cómo minimizar defectos y maximizar el orden de las SAMs.

En este trabajo, la funcionalización de la superficie se fundamenta en la química de los grupos tiol derivados de oligómeros de etilenglicol (EGn). Estos compuestos han resultado presentar una gran aplicabilidad debido a su capacidad para evitar la adsorción de proteínas. Hemos estudiado las SAMs formadas a partir de HS-EGn de diferentes grados de polimerización ($n=7, 18$ y 45) sobre sustratos de oro (tanto monocristalino (111) como poliorientado(p)).

En la caracterización estructural de las SAMs formadas se han empleado múltiples técnicas: electroquímicas (voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia), espectroscópicas (FT-IRRAS y XPS) y medidas de ángulo de contacto.

Abstract

Self-assembled monolayers (SAMs) are molecular assemblies formed by spontaneous adsorption of molecules on surfaces. These systems are organized into more or less large ordered domains and can be considered as the most elementary forms of thin films of organic material at nanometric scale.

There are many experimental factors that can affect the structure of the resulting SAM and its rate of formation (solvent, temperature, concentration of adsorbate, immersion time, etc.), however, most experimental conditions for the preparation of SAMs yield organic interfaces with reproducible and desired functional behaviours. Usually, these characteristics are acceptable for some applications but when the studies are focused on *BioNanoMedicine*, the modified materials need to be biocompatible. Thus, an understanding of how to minimize defects in the SAMs and maximize order in these systems is necessary.

In this work, the surface functionalization is based on thiol chemistry groups derived from ethylene glycol oligomers (EGn). These compounds have found great applicability because of its ability to avoid protein adsorption. We have studied the SAMs formed by HS-EGn of different polymerization degree ($n = 6, 18$ and 45) on gold substrates (either poly-oriented or (111) single crystal).

Multiple techniques such as electrochemical (cyclic voltammetry and impedance spectroscopy), spectroscopic (FT-IRRAS and XPS) and Contact Angle measurements have been used in the characterization of the formed SAMs.

1. Introducción

Una de las propiedades más importantes que debe poseer una superficie biocompatible es ser inerte frente a la adsorción de proteínas y células presentes en el medio biológico. Estas superficies son muy demandadas para la construcción de implantes de todo tipo usados en cirugía. De los sistemas biológicos el más estudiado en este sentido es el fluido sanguíneo ya que, sea cual sea el tipo de implante, va a encontrarse en contacto con él.

Existen muchos compuestos que muestran este carácter de biocompatibilidad frente a los componentes de estos fluidos biológicos estando la mayoría formados por polímeros, tanto iónicos como no iónicos. No obstante, aunque muchos de estos materiales se están utilizando hoy día en nano/medicina, la mayoría carece de la funcionalidad esperada y el diagnóstico que se hace de este fallo es el desconocimiento de las propiedades de la interfase que forman con los sistemas biológicos. Así, la necesidad de desarrollar nuevos materiales para intentar solucionar estos problemas hace que la investigación en este campo esté creciendo de manera importante en la actualidad.

Los materiales poliméricos utilizados en dispositivos médicos que deben estar en contacto con el fluido sanguíneo tendrían que tener la capacidad de resistir la adsorción de proteínas y la adhesión de células de la sangre ya que éstas pueden disparar el mecanismo de defensa del organismo. La posibilidad de las monocapas autoensambladas (SAMs) de controlar la estructura final de la interfase y, por tanto, sus propiedades físico-químicas, les permite servir como plataformas modelo para estudios de interacción de sustancias orgánicas con biomoléculas, células y tejidos. Una de las SAMs con propiedades anti-incrustantes más estudiadas son las que presentan grupos oligoetilenglicol (OEG) terminales.¹⁻³ Sin embargo, la característica de bio-inerte que se le asigna a estas SAMs no se entiende completamente y es materia de un intenso debate. Se ha considerado que el origen de ello es un efecto elástico debido a la flexibilidad de las cadenas y un efecto osmótico producido por las moléculas de agua fuertemente unidas a las cadenas poliméricas (conocido como repulsión estérica).⁴ En agua, las cadenas inmovilizadas en el sustrato se encuentran completamente hidratadas y el grado de libertad de la cadena polimérica es alto.

Cuando las biomoléculas se aproximan al sustrato para adsorberse en él, presionan las cadenas poliméricas provocando su deshidratación parcial. Este proceso es desfavorable entrópica y entálpicamente. Al encontrarse las cadenas de OEG que forman la SAM densamente empaquetadas y, por tanto, con poca libertad conformacional, la idea de repulsión estérica no resultaría aplicable. Por tanto, se ha llegado a la conclusión que el efecto anti-incrustante de estas SAMs no puede explicarse por la repulsión estérica, sino que debe relacionarse con la estructura y dinámica del agua interfacial.

2. Antecedentes

Las SAMs de alcanotioles con grupos OEG terminales (OEG-SAMs), que son las más utilizadas como anti-incrustantes frente a proteínas y células, así como para la mejora de la selectividad en biosensores, se han estudiado por el grupo de Whitesides.^{1,2,5} Aunque se ha discutido extensamente el origen de su carácter bio-inerte, aun no se conoce con claridad el mecanismo.

La combinación de la versatilidad y robustez de las SAMs sobre Au con las propiedades anti-incrustantes de los OEGs ha propiciado numerosos estudios. Estas monocapas se construyen normalmente a partir de moléculas que, además de poseer el grupo tiol y las unidades EG terminales llevan intercalada una cadena metilénica de entre 2 y 15 unidades.⁶ Se ha observado que la resistencia de la OEG-SAM (en particular, HS-(CH₂)₁₁-(O-CH₂-CH₂)₃-OCH₃) a la adsorción de proteínas es muy dependiente de la naturaleza del sustrato, dado que éste es el que determina la densidad de moléculas de tiolato que forman la monocapa. Así, se ha encontrado que la monocapa más densamente empaquetada formada sobre Ag, adsorbe proteínas, mientras que la formada en Au, con una menor densidad molecular, disuade la adsorción de las mismas.^{6,7} Existen evidencias de que los tramos OEG adoptan una configuración todo-trans en Ag, mientras que la monocapa formada en Au adopta una conformación helicoidal. Estos resultados están apoyados por un estudio teórico⁸ que sugiere que las moléculas de agua penetran en la SAM y son atrapadas por los átomos de O de los grupos OEG vía enlace de H. Por el contrario, la SAM formada en Ag no permite la entrada de agua por su alta densidad de empaquetamiento.

Otros estudios en los que se alteran sistemáticamente la hidrofiliidad de los grupos terminales y el número de unidades EG encuentran que la resistencia a proteínas está gobernada por la densidad molecular en las SAMs, esto es, por el acomodo de las moléculas de agua en la porción OEG de la SAM.⁹ Se ha sugerido que la capa de agua se comporta como una barrera física que impide el contacto directo entre la proteína y la interfase al encontrarse fuertemente adherida a la SAM ¹⁰ y que la existencia de una interacción electrostática repulsiva de largo alcance con proteínas cargadas negativamente se debe a una capa de iones hidróxido fuertemente unidos que se produce por la adsorción preferente de estos iones con respecto de los hidronio desde la disolución acuosa.^{9,11} La cadena de alcano en estas SAMs se encuentra inclinada 30° con respecto a la normal a la superficie, con los grupos terminales formando una fase amorfa líquida o semicristalina con las porciones de OEG perpendiculares a la superficie.⁶ Estas estructuras afectan a su interacción con las moléculas del entorno definiendo así sus propiedades funcionales.

Una SAM de OEG en condiciones ambientales coexiste como una mezcla de dos estados conformacionales: la helicoidal, en la que se asume una conformación cercana a la hélice 7/2, y un ordenamiento plano, que se conoce como todo-trans. La relación entre las dos conformaciones en una SAM es función de factores tales como los niveles de hidratación,¹² el sustrato,^{6,9} el recubrimiento superficial,^{12,13} el número de unidades EG en la cadena,^{6,13} y el disolvente.¹⁴ Ya que la capacidad de adsorber proteínas de manera inespecífica depende de su capacidad de asociarse con moléculas de agua, lo que a su vez se relaciona con la orientación, orden y conformación de las cadenas de OEG ^{15,16}, es muy importante caracterizar estas SAMs en diferentes condiciones experimentales. En este sentido se han estudiado SAMs de diferentes derivados utilizando espectroscopias IR y XPS,¹⁷ sobre sustratos de Au y Ag, observándose que las SAMs de (EG)_n con $n \geq 6$, en Au prefieren adoptar la conformación helicoidal independientemente de la longitud de la cadena. Esto incluye la unión directa de la cadena de OEG a la superficie mediante un grupo tiol. En Ag, sin embargo, es preferible la conformación todo-trans debido a que el empaquetamiento es más compacto.¹⁸ El espaciado S-S en Ag es 4.77 Å

mientras que en Au es de 4.97 Å lo que les proporciona una mayor flexibilidad a las cadenas.

A recubrimientos bajos, las SAMs se encuentran desordenadas.¹³ Los defectos superficiales y la estructura de los dominios no uniformes da lugar a regiones de conformación amorfa, que se desvían de la estructura ideal. La cuantificación de las conformaciones helicoidales, todo-trans y amorfa en una SAM dada es difícil, particularmente porque las SAMs son, en general, una mezcla de las diferentes conformaciones que además se afectan por la humedad y las especies co-adsorbidas.

La aplicación de estas SAMs en el campo de los biosensores electroquímicos ha sido limitada debido al efecto perjudicial que producen en la cinética de transferencia electrónica, ya que la inhiben de manera importante. La capacidad bloqueante de las SAMs de alcanotioles con grupos EG terminales tiene su origen, en parte, en la gran longitud de la cadena. Sin embargo, con moléculas de OEG unidas directamente al grupo tiol sin puente metilénico (EG7), se ha visto que se forman SAMs bien organizadas con conformación helicoidal¹⁹ y que evitan significativamente la adsorción inespecífica de proteínas.²⁰ De esta forma, parece que el espaciador alcano no es un pre-requisito para la construcción de SAMs organizadas basadas en EGs. La EG7-SAM en Au suprime completamente la transferencia electrónica del par redox $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$.²¹ Este resultado se había descrito previamente con derivados EG injertados en electrodos de carbón vitrificado²² o unidos covalentemente a sustratos de ITO.^{23,24} Aunque en todos los casos se produjo inhibición, la magnitud de la misma varió dependiendo de la longitud del EGN y de la densidad de empaquetamiento. Se señaló, sin embargo, que estas películas no inhibían a sondas redox como ferroceno y derivados. Estos efectos se han interpretado en términos de tamaño molecular de las sondas o del carácter hidrofóbico. Sin embargo, en un estudio reciente,²⁵ se han utilizado otras sondas redox como ferrocenometanol, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{3+/2+}$ y $(\text{IrCl}_6)^{2-/3-}$ además de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ y se ha visto que sólo en este último caso se produce la inhibición. Ni el tamaño ni el carácter hidrofóbico de las sondas redox pueden explicar este hecho y se adscribe a la relación entre la hidratación de la capa de OEG y las diferencias

entre las esferas de hidratación de la $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ (menos hidratado) y $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ (más hidratado).

3. Objetivo

El objetivo del presente trabajo es la obtención de monocapas autoensambladas de derivados oligo-etilenglicol (EGn) y la determinación de las condiciones experimentales que permitan controlar su estructura final. A la vista de que las interfaces que forman las moléculas EGn con el entorno biológico son de gran interés por sus propiedades frente a la adsorción inespecífica de proteínas, se hace necesario encontrar las condiciones experimentales que permiten obtener las estructuras que son efectivas para tal fin. Se han escogido tres moléculas EGn con diferente longitud de cadena, esperando obtener información del tipo de organización que pueden alcanzar y el papel que juega el medio en la organización de las mismas.

4. Materiales y Métodos

4.1. Reactivos y disoluciones

Se emplearon los reactivos $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ru}(\text{NH}_6)\text{Cl}_3$ y $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}$, polietilenglicol metil éter tiol (Mn 2000, EG45; Mn 800, EG18) y O-(2-Mercaptoetil)-O'-metil-hexa(etilen-glicol) (EG7) de la casa comercial *Sigma-Aldrich*. Otros reactivos como ácido perclórico (HClO_4) 70%, hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH), etanol, metanol y ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-97%, fueron de *Merck* (calidad analítica).

Todas las disoluciones acuosas utilizadas en este trabajo se han preparado con agua Milli-Q (*Barnstead System*) (resistividad $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Las monocapas autoensambladas (EG7, EG18 Y EG45-SAMs) se prepararon poniendo en contacto los sustratos metálicos con disoluciones acuosas o etanólicas de los mercaptoderivados a una concentración 10 mM, por diferentes tiempos a 4°C .

Una vez transcurrido el tiempo de modificación, los sustratos se lavan con agua abundante y se secan en corriente de nitrógeno.

4.2. Instrumentación

Para obtener los registros intensidad-potencial (I-E) en voltamperometría cíclica (VC) se empleó el sistema electroquímico Autolab (*Ecochemie*, mod. Pgstat 30), constituido por un potenciostato (Pgstat 30) y un generador de funciones e interfases (ACD/DAC 164), provisto del *software* GPES. Este sistema permite emplear velocidades de barrido comprendidas entre 0.01 mV y 50 V/s y desde 1mV/s a 10000 V/s utilizando el módulo de alta velocidad SCAN-GEN. En la configuración se dispone de un convertidor ACD 750 para intervalos de hasta 1.3 μ s, permitiendo la programación de experimentos con múltiples pasos, así como multibarridos. Además, posee un módulo de baja corriente (ECD) diseñado especialmente para corrientes comprendidas entre 100 pA y 100 μ A, junto con un amplificador (BSTR10A) que permite medir corrientes de hasta 10 A.

Las curvas de capacidad-potencial (C-E) se registraron con el sistema analizador de funciones (FRA2) incluido en el equipo Autolab. Dicho módulo consta de un generador de señal digital (GSD), una unidad de acondicionamiento de señal (UAS) que filtra y amplifica la corriente y el potencial procedente del potenciostato Pgstat 30 y un convertidor analógico-digital con dos canales (CAD) que registra dichas señales. Para el tratamiento de datos se emplea el *software* FRA 4.9. El sistema permite barridos de frecuencias entre 10 μ Hz y 1 MHz y amplitud en la modulación (r.m.s.) desde 0.2 a 350 mV.

Las medidas de espectroscopia de impedancias electroquímica a potencial constante fueron realizadas en un dominio de frecuencias comprendido entre décimas de Hz y decenas de KHz, con una amplitud de modulación de potencial de ± 10 mV.



Figura 1. PGSTAT 30 (que incluye el módulo FRA2)

Para determinar los ángulos de contacto se utilizó un tensiómetro óptico Theta (*Attension, Biolin Scientific*) equipado con cámara de alta velocidad (420 fps), con una punta desechable de la pipeta. Se empleó agua Milli-Q (*Barnstead System*) como líquido de medida. Se trabaja con el modelo de Young-Laplace para obtener el perfil de gota adecuado. Para el cálculo de la energía libre superficial se emplea el *software OneAttension*. Experimentalmente, la medida se realizó dejando caer una gota de volumen constante ($2\mu\text{L}$) sobre una superficie sólida (electrodo plano) y se registró la imagen de la gota.

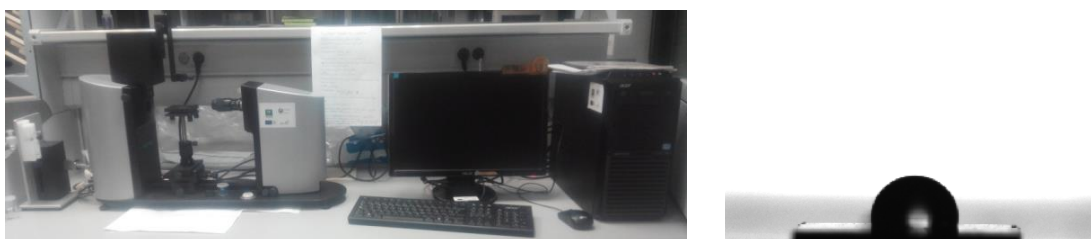


Figura 2. Tensiómetro óptico Theta (*Attension, Biolin Scientific*) e imagen grabada de una gota recién caída sobre la superficie.

Los espectros XPS se realizaron en un espectrómetro de MCD SPECS Phoibos 150, utilizando radiación (12 kV, 300 V) fuente no monocromática de Mg Ka (1253.6 eV). Las muestras de PEG-SAM fueron depositadas sobre substratos planos de Au y transferidos a la cámara de ultra alto vacío del equipo XPS, que opera a una presión de menos de $5 \cdot 10^{-9}\text{ Pa}$. Para el registro de los espectros se usó un ángulo de 90° con respecto al plano de la superficie. El espectrómetro se

calibró mediante la asignación de la energía de enlace (BE) de referencia de la línea de Au 4f_{7/2} a 84 eV. Los barridos generales de la muestra fueron realizados en el rango comprendido entre 0 y 1100 eV (a una energía de 60 eV), presentando una desviación máxima de 0.2 eV en las BE. Para adquirir espectros de alta resolución (25 eV) se realizaron múltiples barridos en las regiones de interés (en especial, Au4f, C1s, O1s y S2p). Para el análisis de los resultados se usó una línea de fondo Shirley y la deconvolución espectral se llevó a cabo mediante ajuste no lineal con mínimos cuadrados adoptando distribuciones Gaussiana/Lorenziana, empleando para ello el *software* CASA.

Los espectros IR se han realizado en modo Reflexión-Absorción usando un espectrofotómetro Jasco 6300 que utiliza un rayo láser He-Ne para la alineación de la óptica y que trabaja en el intervalo de 400-4000 cm⁻¹. Se ha utilizado una resolución de 2 o 4 cm⁻¹. Los datos se adquieren por el *software* integrado en el equipo (*Spectra Manager*). Se ha utilizado un accesorio de reflectancia de la firma *Pike Technologies (VeeMAX TM)* ensamblado en el compartimento de celda del espectrofotómetro que permite analizar las muestras con rayo polarizado (p) a un ángulo de 80°.

4.3. Células y electrodos

Las medidas electroquímicas se llevan a cabo en una celda *Metrohm* termostatada en la que se trabaja en atmósfera inerte de nitrógeno. Las disoluciones se burbujan con este gas durante 10 min previamente a la toma de medidas con objeto de eliminar completamente el oxígeno disuelto, evitando así observar su respuesta electroquímica en el intervalo de potenciales de trabajo. Este tipo de celda cuenta con entradas para los electrodos y la corriente de nitrógeno. Se utiliza una configuración de tres electrodos: (i) electrodos de trabajo de oro (poli- y mono-orientado; Au(p) y Au(111), respectivamente), (ii) electrodo auxiliar de Pt y (iii) un electrodo de referencia de calomelanos (Hg/Hg₂Cl₂) en KCl 0.05 M.

Para los estudios electroquímicos se emplea un electrodo de Au poliorientado (electrodo construido a partir de un hilo de oro *Goodfellow* (99.998%), de diámetro variable de forma general entre 1,5 y 2,5 mm, pero perfectamente

definido para cada electrodo particular). El tratamiento de limpieza se llevó a cabo mediante el método de Clavilier.²⁶



Figura 3. Celda electroquímica Metrohm y electrodo poliorientado de oro (limpieza).

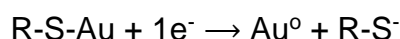
Antes de cada experimento electroquímico, el electrodo se expone a una llama de gas natural/aire hasta alcanzar su incandescencia durante unos 30 segundos y posteriormente se deja que alcance temperatura ambiente, antes de introducirlo en la disolución modificadora. Este procedimiento dio lugar a una cierta reproducibilidad en las desorciones reductivas en medio KOH 0,1 M para un mismo tiempo de modificación. Además, se realizan voltamperometrías cíclicas en medio ácido, disolución de HClO₄ 10 mM, aplicando el número de barridos que sea necesario para obtener el perfil de referencia establecido al inicio del estudio experimental, y que es reproducible tras varios ciclos de limpieza.

Los estudios de ángulo de contacto y FT-IR se realizan con un electrodo quasi-monocristalino Au(111) (Au depositado sobre cuarzo de Arrandee).

5. Resultados y discusión

5.1. Procesos de desorción reductiva (DR) de las EGn-SAMs

La formación de SAMs de EGn ($n = 7, 18$ y 45) sobre sustratos de Au se lleva a cabo mediante el protocolo que se describe en la sección experimental. Con el objeto de comprobar que se ha conseguido la formación de una SAM a través de la interacción con el grupo SH de la molécula de EGn con el sustrato de Au, se ha realizado un estudio del proceso DR de la monocapa formada. Para ello, una vez transcurrido el tiempo de modificación, el sustrato se transfiere a la celda electroquímica donde va a realizarse el experimento y se pone en contacto con la disolución de electrolito manteniendo el potencial controlado a un valor donde la SAM es estable. La DR de una SAM proporciona información sobre la estabilidad termodinámica, el recubrimiento superficial (Γ) y el grado de orden en la monocapa y se expresa mediante la siguiente reacción monoelectrónica,²⁷⁻²⁹



De esta forma, la carga involucrada en el proceso DR informa directamente del número de moléculas adsorbidas.

5.1.1. EG7-SAM

En la Figura 4 se muestran los perfiles corriente-potencial correspondientes al proceso DR para una EG7-SAM construida en un electrodo Au(p), en una disolución 0.1 M KOH. La EG7-SAM se ha formado por inmersión del electrodo en una disolución etanólica del mercaptoderivado (EG7 = 10 mM) por diferentes tiempos. Una vez transcurrido el tiempo de modificación y lavado el sustrato, se sumerge éste en la disolución donde se va a registrar el voltamperograma cíclico (VC), bajo control de potencial al valor del potencial de estabilización, $E = -0.4$ V. Como se observa en la Figura 4, una vez conseguido el equilibrio del sistema, se empieza el barrido de potencial yendo hacia valores negativos. Al alcanzar -1.3 V, se realiza la inversión del potencial y se llega hasta 0.5 V, valor al que, de nuevo, se barre el potencial hasta completar el ciclo. Este programa de

potenciales permite no solo estudiar el proceso DR, sino que, además, informa sobre lo que acontece en la región de potenciales positivos. En este sentido, se observa que las moléculas de EG7 se desorben del electrodo y no permanecen en las proximidades de la interfase a esos potenciales. La medida se realizó a una velocidad de barrido de 0.02 V/s. El voltamperograma cíclico muestra varios picos en la zona de la DR, indicando que se trata de una superficie heterogénea, abarcando un intervalo de potenciales entre -0.9 V y -1.25 V.

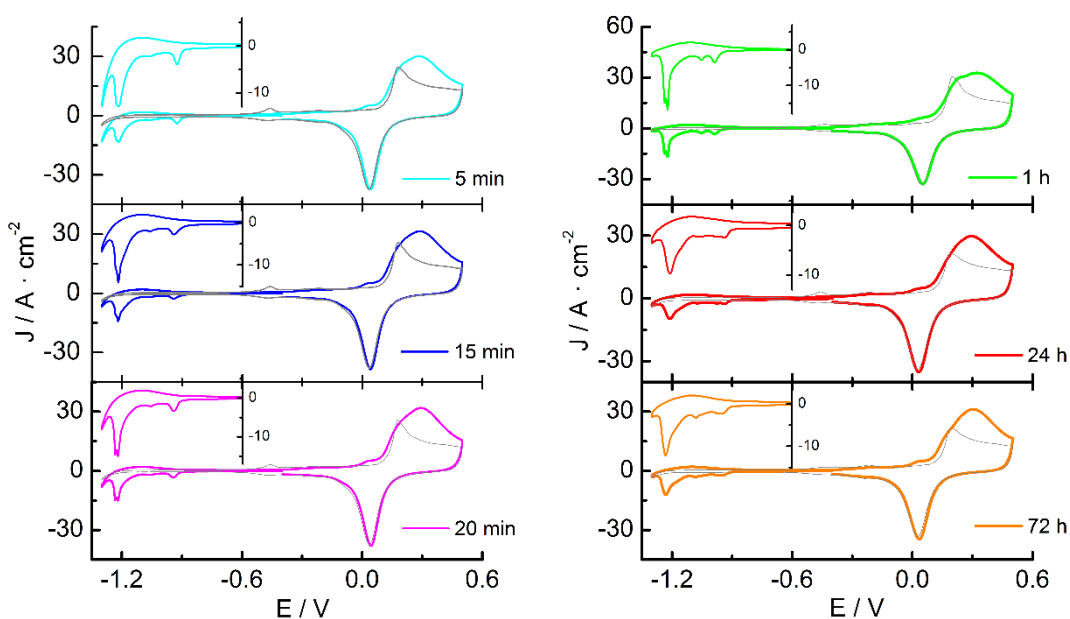


Figura 4. VCs del proceso DR de EG7-SAM-Au(p) en disolución 0.1 M KOH a diferentes tiempos de modificación. El *inset* corresponde a un aumento en la ordenada para visualizar los detalles de los picos DR. En gris se representa el VC correspondiente al 5º ciclo. $V = 0.02 \text{ V/s}$

Como puede observarse, el pico DR muestra estructura fina, apareciendo picos con baja anchura media en torno a -0.95 V y -1.22 V en todos los casos estudiados. No se observa una tendencia en los potenciales de los picos DR en función del tiempo de modificación, lo que indica que la SAM formada al menor tiempo posee propiedades similares a la que se forma a los tiempos mayores. La presencia de picos estructurados en DR se ha adscrito a la desorción de porciones de SAM ancladas en superficies de diferente estructura cristalina,³⁰ como es de esperar en el caso de electrodos poliorientados. Este

comportamiento es bastante sorprendente si se tiene en cuenta la estructura de la molécula de EG7 con la presencia de átomos de oxígeno alternando en la estructura que, en un principio, no ayudarían a la estabilización dentro de dominios mediante interacciones van der Waals. Por tanto, es de suponer que se forman, al menos, algunos dominios ordenados de moléculas EG7 probablemente en las terrazas mejor definidas del sustrato. El resto de moléculas presentarían un ordenamiento más irregular y su desorción se produciría en las regiones de potencial intermedias.

La carga involucrada en el proceso no se altera con el tiempo de modificación, resultando un valor de $48 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se corresponde con un recubrimiento superficial, $\Gamma = 5 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ y un área molecular de $33 \pm 1 \text{ \AA}^2$. La carga determinada es menor que la obtenida en la DR de alcanotioles sobre Au,²⁸ lo que estaría de acuerdo con una huella de la molécula sobre la superficie más grande provocada por la propia estructura de la cadena de EG7.

Por último, cabe destacar que el pico de oxidación obtenido en el primer ciclo de potencial, después de haberse producido la DR, muestra sólo un aumento de carga con respecto al pico que se obtiene en el 5º ciclo y que es prácticamente idéntico al obtenido para un electrodo limpio bajo estas mismas condiciones experimentales. Esto indica que las moléculas de EG7, una vez desorbidas abandonan la región de la interfase y se difunden en el seno de la disolución.

5.1.2. EG18-SAM

En la Figura 5 se recogen los VCs del proceso DR de la EG18-SAM formada en Au(p) a diferentes tiempos. Puede observarse que, en el caso de tiempos de modificación bajos, se obtiene un pico con estructura fina, que conforme aumenta dicho parámetro, se van mezclando y desapareciendo a la vez que el potencial del primer pico se desplaza a potenciales más negativos. Teniendo en cuenta la mayor longitud de la molécula de EG18, puede pensarse que a tiempos bajos la capa formada presenta una menor estabilidad y que conforme se permite que las moléculas reorganicen sus cadenas laterales, se producen interacciones inter-cadena que, por una parte, retrasarían el potencial y, por otra, perderían la capacidad de reconocimiento de la identidad cristalina de las terrazas en que se anclan. En favor de esta interpretación está el aumento de la carga del pico de

oxidación en la región de oxidación del Au. Puede observarse que, conforme aumenta el tiempo de modificación, la carga de oxidación aumenta en comparación con el nivel del electrodo limpio. Este aumento de la carga puede deberse a que las cadenas de las moléculas de EG18, cuando se desorben, permanecen unidas mediante interacciones inter-cadena, disminuyendo proporcionalmente su coeficiente de difusión. De esta forma no tienen tiempo de abandonar la región de la interfase y experimentan oxidación cuando se alcanzan los potenciales apropiados.³¹

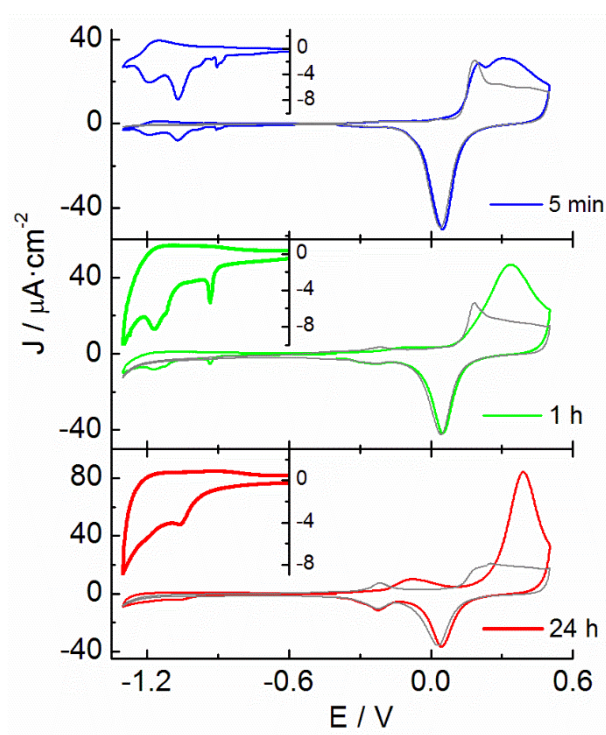


Figura 5. VCs del proceso DR de EG18-SAM-Au(p) en disolución 0.1 M KOH a diferentes tiempos de modificación. El *inset* corresponde a un aumento en la ordenada para visualizar los detalles de los picos DR. En gris se representa el VC correspondiente al 5º ciclo. $V = 0.02 \text{ V/s}$

Es interesante destacar que la carga involucrada en el proceso DR no cambia sustancialmente con el tiempo de modificación lo que permite descartar el hecho de que en los tiempos cortos se obtengan recubrimientos de sub-monocapa. En promedio, la carga involucrada en el proceso DR es de 32 ± 10

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se corresponde con un recubrimiento superficial, $\Gamma = 3.3 \times 10^{-10}$ mol/cm^2 y un área por molécula de $60 \pm 10 \text{ \AA}^2$.

5.1.3. EG45-SAM

En la Figura 6 se recogen los VCs del proceso DR de la EG45-SAM formada en Au(p) a diferentes tiempos. De nuevo, se encuentra la tendencia observada con la EG18-SAM respecto al desplazamiento de los potenciales de pico, así como a la evolución de la estructura fina, la cual se puede adscribir a la mayor longitud de las cadenas de EG en este caso. Además, la carga oxidativa obtenida en todos los casos estaría de acuerdo con la interacción intermolecular después de la desorción.

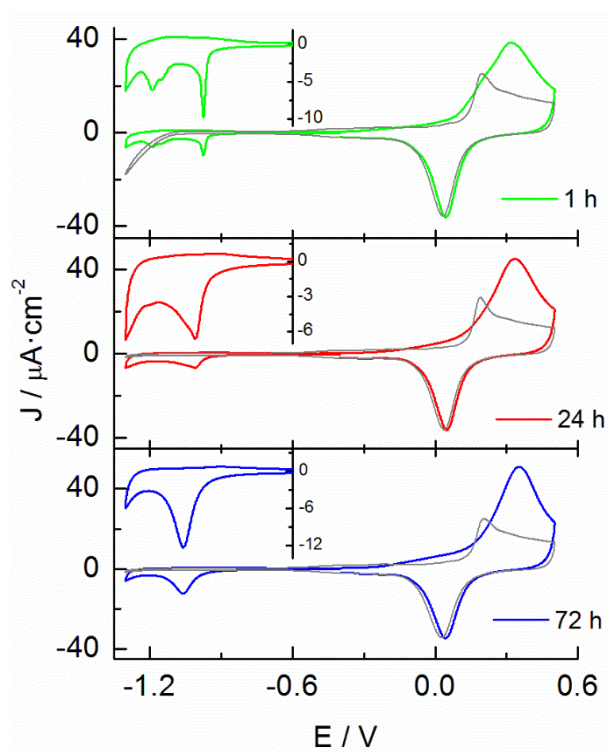


Figura 6. VCs del proceso DR de EG45-SAM-Au(p) en disolución 0.1 M KOH a diferentes tiempos de modificación. El inset corresponde a un aumento en la ordenada para visualizar los detalles de los picos DR. En gris se representa el VC correspondiente al 5º ciclo. $V = 0.02 \text{ V/s}$

De igual manera, la carga involucrada en el proceso DR no cambia sustancialmente con el tiempo de modificación, siendo en promedio $39 \pm 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se corresponde con un recubrimiento superficial, $\Gamma = 4.05 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ y un área por molécula de $43 \pm 8 \text{ \AA}^2$.

5.1.4. Influencia de la cristalinidad del sustrato de Au

Para comprobar si la adscripción de los picos de estructura fina de los VCs de DR corresponden a la desorción desde facetas de diferente cristalinidad, se ha llevado a cabo un estudio de la DR bajo los mismos parámetros establecidos de los estudios descritos en el apartado anterior utilizando un electrodo Au(111).

En la Figura 7 se muestran los VCs correspondientes a la DR de la EG7-SAM desde electrodos Au(p) y Au(111).

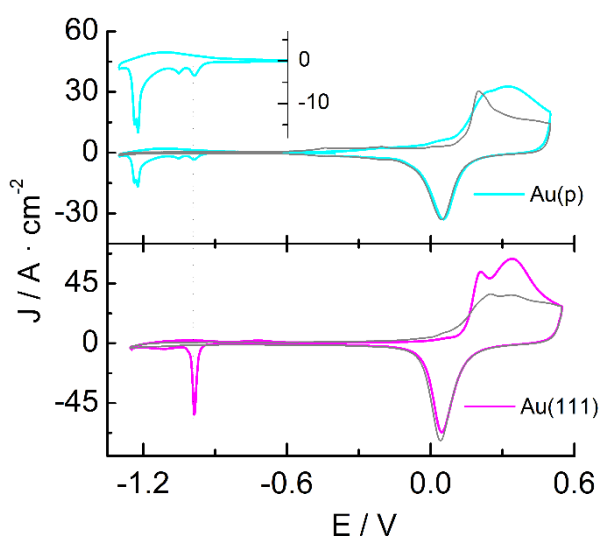


Figura 7. VCs del proceso DR de EG7-SAM-Au(p) (superior) y EG-SAM-Au(111) (inferior) en disolución 0.1 M KOH a 1 h de tiempo de modificación. En gris se representa el VC correspondiente al 5º ciclo. $V = 0.02 \text{ V/s}$

Como puede observarse, el proceso DR en Au(111) aparece a -0.99 V, coincidiendo con el primer pico del proceso DR en Au(p). Este resultado se

obtiene también en el caso de las EG18- y EG-45-SAMs. Por tanto, cabe concluir que, al menos en los casos en que se obtiene estructura fina, las moléculas de EGN reconocen las diferentes facetas del Au que se encuentran en el cristal poliorientado.

5.2. *Efecto bloqueante de las EGN-SAMs frente a sondas rédox*

La dinámica de la transferencia de carga en la interfase electroquímica está fuertemente influenciada por la naturaleza de la superficie del electrodo y la estructura de la doble capa eléctrica. Estudios de electrodos modificados por SAMs han mostrado que la transferencia electrónica de especies en disolución se ralentiza bien por la reducción del área del electrodo o evitando que la especie rédox se aproxime al metal a una distancia apropiada para que se produzca la transferencia electrónica. Así, la capacidad de una monocapa de bloquear la transferencia electrónica entre la superficie del electrodo de oro y un donador o aceptor de electrones en la disolución se ha demostrado que es una medida de la ausencia de defectos en la monocapa.

Con el objeto de examinar las propiedades bloqueantes de las SAMs se ha llevado a cabo el estudio de la transferencia electrónica de diferentes sondas rédox tanto en ausencia como en presencia de las mismas.

Se han elegido diferentes sondas rédox, como son $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{3+/2+}$ y ferrocenometanol con el objeto de probar la capacidad de bloqueo en función de la carga y de la constante de transferencia electrónica de la sonda. El problema se aborda estudiando las respuestas voltamperométrica y de espectroscopia de impedancia electroquímica.

El comportamiento de las sondas rédox en el electrodo de Au(p) desnudo se muestra en la Figura 8. Puede observarse que los perfiles que se obtienen son los esperados para proceso quasi-reversibles, controlados por difusión.

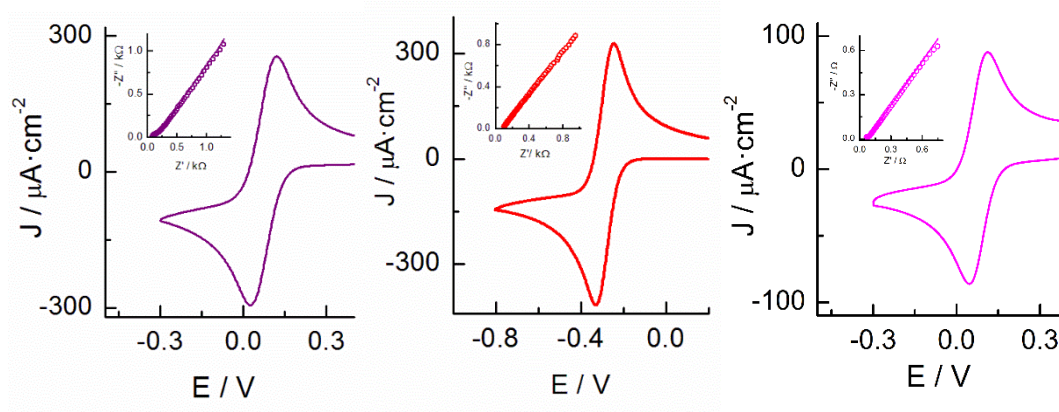
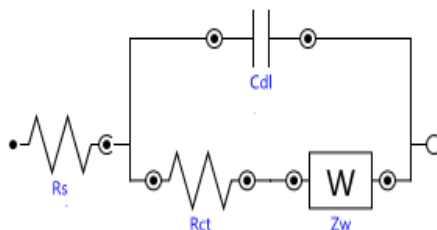


Figura 8. VCs de las sondas redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (violeta), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ (rojo) y ferrocenometanol (magenta) registrados con un electrodo Au(p) a concentraciones 1 mM en cada componente y 0.1 M de electrolito soporte. Insets: Espectros de impedancia en forma de diagrama de Nyquist registrados al $E_{1/2}$. $v = 0.1$ V/s

En el caso de voltamperometría cíclica, se observa un par de picos anódico y catódico y, ya que se trata de una transferencia mono-electrónica, la separación entre ambos picos es aproximadamente de 60 mV (95, 84 y 64 mV para las sondas $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ y ferrocenometanol, respectivamente). Las tendencias de estos valores, medidos a 0.1 V/s, están de acuerdo con las constantes de velocidad de la transferencia electrónica de las tres sondas. De la misma manera, puede observarse que los espectros de impedancia muestran solo la parte lineal correspondiente a la difusión. Únicamente en el caso de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, se observa un pequeño semicírculo en la región de altas frecuencias como consecuencia de la transferencia electrónica más lenta de esta sonda.

En los estudios de espectroscopia de impedancia de sondas redox, la interfase se modela con un circuito de Randles (Esquema 1) en el que se asume que la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la impedancia de difusión (Z_w) están en paralelo con respecto a la capacidad interfacial (C_{dl}). Esta combinación en paralelo de R_{ct} y C_{dl} da lugar a un semicírculo en la representación de Nyquist. El término de transferencia de masa, que no puede

representarse por elementos de circuito clásicos (Z_w , la impedancia de Warburg), se observa a bajas frecuencias como una recta de pendiente unidad.



Esquema 1. Circuito equivalente Randles.

La espectroscopia de impedancia electroquímica proporciona un método excelente para estudiar el modelo de circuito equivalente usado para describir las SAMs y las reacciones de transferencia de carga. La modificación de la superficie del electrodo por una monocapa no conductora da lugar a su pasivación y, por tanto, altera su respuesta a la corriente alterna. En términos del circuito equivalente de Randles, la presencia de una monocapa resistiva afectará a dos componentes. A altas frecuencias, donde la reacción electroquímica está controlada cinéticamente, la resistencia de transferencia de carga heterogénea se espera que aumente debido a la inhibición de la velocidad de transferencia electrónica, observándose un aumento en el radio del semicírculo. A bajas frecuencias, se espera que la impedancia Warburg se desvíe de su habitual dependencia lineal con $\omega^{-1/2}$, siendo ω la frecuencia. En los casos en que la SAM bloquea la transferencia electrónica, desaparece el tramo lineal de la representación de Nyquist.

5.2.1. EG7-SAM

La presencia de la EG7-SAM sobre el electrodo Au(p) afecta de forma drástica tanto al VC como al espectro de impedancias de la sonda $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$. Como puede observarse en la Figura 9, la EG7-SAM inhibe completamente la aparición de los picos anódico y catódico de la sonda a cualquiera de los tiempos de modificación estudiados. En el inset de la Figura 9 se muestran los VCs con una ordenada aumentada con el objeto de ver las pequeñas diferencias que se producen. En contraste con lo que cabría esperar, al aumentar el tiempo de

modificación, la SAM presenta una menor protección y se observa una mayor corriente en el VC.

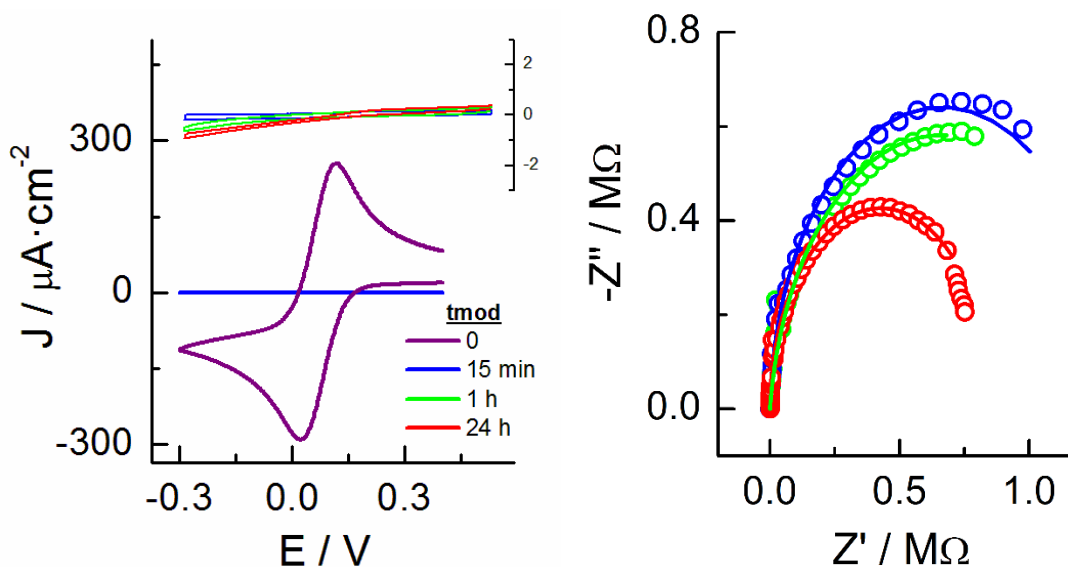


Figura 9. (igda) VCs de la sonda rédox $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ a concentraciones 1 mM en cada componente y 0.1 M de electrolito soporte; *Inset*: Aumento en la ordenada para visualizar los VCs en presencia de las SAMs y (dcha) Espectros de impedancia en forma de diagrama de Nyquist registrados con un electrodo EG7-SAM-Au(p) a diferentes tiempos de modificación.

Los espectros de impedancia siguen la misma tendencia observándose un aumento del radio del semicírculo conforme la transferencia electrónica se hace más lenta y la ausencia total de la señal debida a difusión.

El efecto observado indicaría que la EG7-SAM pierde las propiedades bloqueantes con el tiempo de modificación. En estudios recientes utilizando este mismo sistema,^{21,25} se ha concluido que el efecto bloqueante de la EG7-SAM preparada sobre Au frente a la sonda $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ se debe a las propiedades de hidratación de la SAM combinado con las diferentes propiedades de hidratación de la sonda rédox en sus estados oxidado y reducido.

Se ha llevado a cabo un estudio en paralelo con las sondas ferrocenometanol y $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{3+/2+}$ con el objeto de establecer el origen del efecto observado. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 10, la SAM de EG7 no afecta a la velocidad de transferencia electrónica de estas sondas rédox.

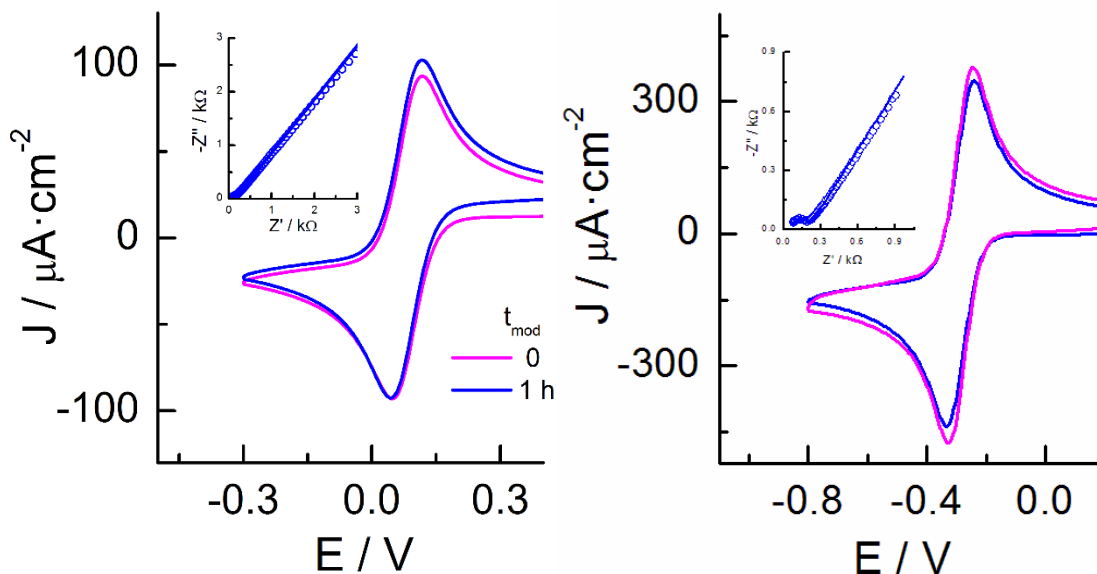


Figura 10. (iqda) VCs de la sonda rédox Ferrocenometanol y (dcha) $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{3+/2+}$ en un electrodo Au(p) en ausencia y presencia de EG7-SAM. *Inset:* Espectro de impedancia de las sondas en presencia de la SAM.

Este hecho puede deberse, por una parte, a la más alta constante de velocidad de ferrocenometanol en comparación con el resto de sondas y, por otra a la presencia de carga positiva en $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{3+/2+}$ unido a la también alta constante de velocidad que presenta. De hecho, en el espectro de impedancias se observa un pequeño semicírculo en la región de altas frecuencias que indicaría cierta ralentización de la velocidad de transferencia en este último caso.

5.2.2. EG18-SAM

En el caso de la EG18-SAM se obtiene también una fuerte inhibición del proceso electroquímico, aunque la magnitud de la disminución es mucho menor que la observada con EG7. Tanto los VCs como los espectros de impedancia muestran un menor bloqueo lo que debe relacionarse con la organización global de las cadenas en la monocapa (Figura 11).

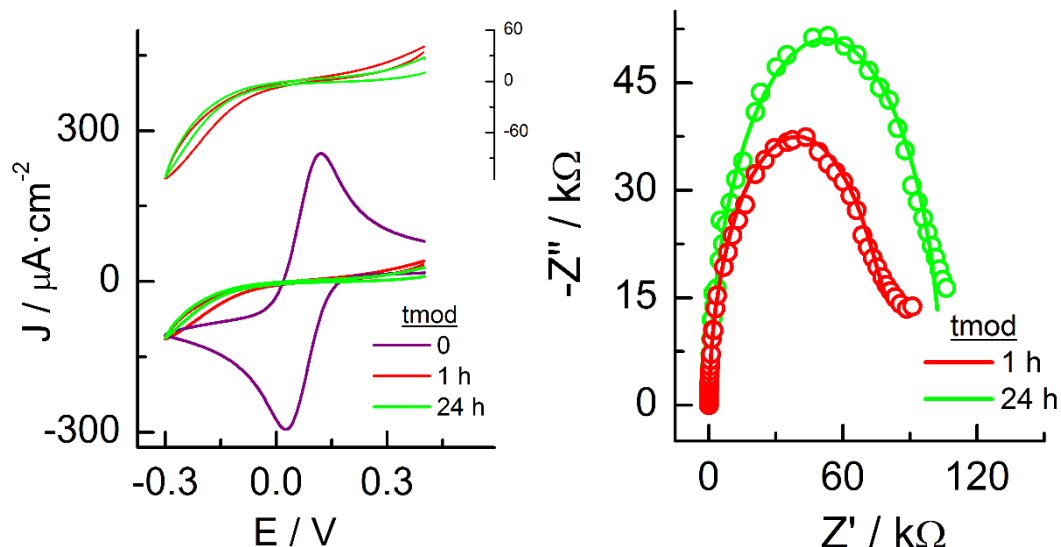


Figura 11. (iqda) VCs de la sonda redox $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ a concentraciones 1 mM en cada componente y 0.1 M de electrolito soporte; Inset: Aumento en la ordenada para visualizar los VCs en presencia de las SAMs; y (dcha) Espectros de impedancia en forma de diagrama de Nyquist registrados con un electrodo EG18-SAM-Au(p) a diferentes tiempos de modificación.

De hecho, la magnitud del diámetro del semicírculo obtenido para un tiempo de modificación de 24 h disminuye unas 100 veces en este caso en comparación con la EG7, a pesar de que la longitud de la cadena es casi tres veces mayor.

5.2.3. EG45-SAM

De nuevo, en el caso de la EG45-SAM, se observa inhibición de la transferencia electrónica, mayor que en el caso de EG18, pero menor que la observada en EG7 (Figura 12). Otra diferencia importante a resaltar es el hecho de que la película es más bloqueante conforme aumenta el tiempo de modificación, tanto en el caso de EG18 como EG45. Este hecho debe relacionarse con la organización de las cadenas que, en principio, estarían muy desordenadas y conforme transcurre el tiempo de modificación, adquieren mayor orden.

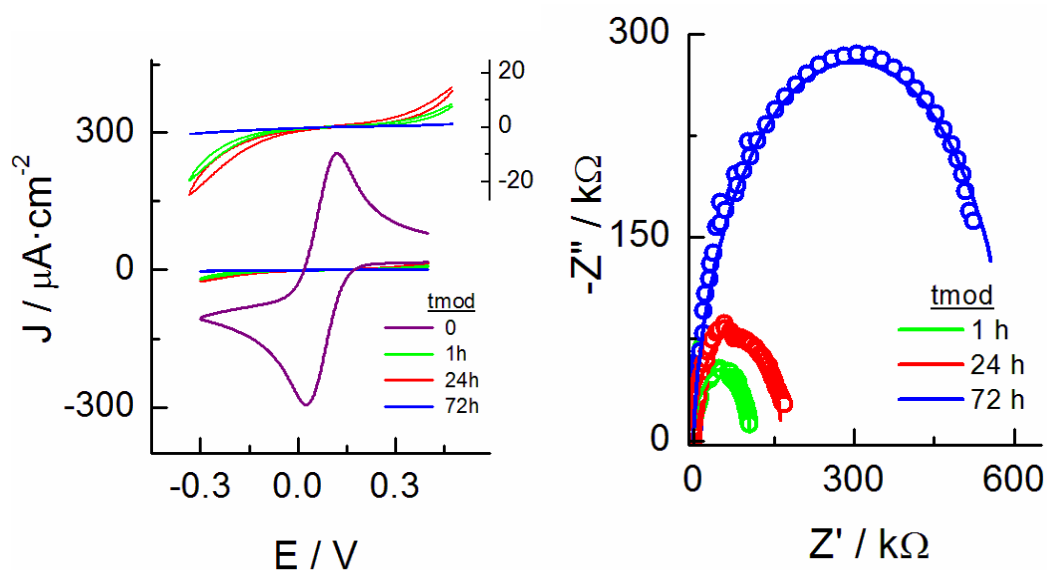


Figura 12. (iqda) VCs de la sonda rédox $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ a concentraciones 1 mM en cada componente y 0.1 M de electrolito soporte; *Inset:* Aumento en la ordenada para visualizar los VCs en presencia de las SAMs y (dcha) Espectros de impedancia en forma de diagrama de Nyquist registrados con un electrodo EG45-SAM-Au(p) a diferentes tiempos de modificación.

Así, en el caso de tiempos de modificación de 72 h, se obtiene un comportamiento que se parece más al observado con EG7 a tiempos de modificación bajos.

5.3. Estudio de la integridad de las EGN-SAMs

Las propiedades eléctricas de las monocapas autoensambladas, en relación con estudios electroquímicos, comprenden tanto la conducción electrónica como iónica. Recientemente, se han llevado a cabo estudios de la conducción iónica³²⁻³⁴ a través de SAMs, dado que esta forma de conducción debe jugar un papel importante en la propia conductividad de la SAM. Para ello se ha utilizado la técnica de espectroscopia de impedancia. Cuando se somete una SAM a un potencial moderado, dentro de la zona donde la monocapa es estable según los criterios de voltamperometría cíclica, se encuentra que ésta es impermeable a los iones del electrolito y se comporta como un aislante iónico a escala microscópica.

En un importante número de estudios electroquímicos de electrodos modificados con monocapas autoensambladas se pone de manifiesto un comportamiento de la interfase electrodo-disolución según el modelo ideal de doble capa eléctrica de Helmholtz.³⁵ En este sentido, destacan los trabajos realizados mediante medidas de impedancia para electrodos de Au modificados con alcanotioles de diferente longitud de cadena, en las condiciones experimentales en que se forma una monocapa compacta.^{32,36} Los resultados obtenidos en un barrido de frecuencias se tratan realizando un ajuste no lineal mediante un circuito equivalente constituido por una resistencia en serie con un condensador. Los espectros de impedancia, de acuerdo con este modelo, presentan un perfil característico en una representación del ángulo de fase frente a la frecuencia en escala logarítmica (conocida como representación de Bode) que evoluciona desde un valor de ángulo de 0° , a alta frecuencia, hasta 90° , a bajas frecuencias (Figura 13).

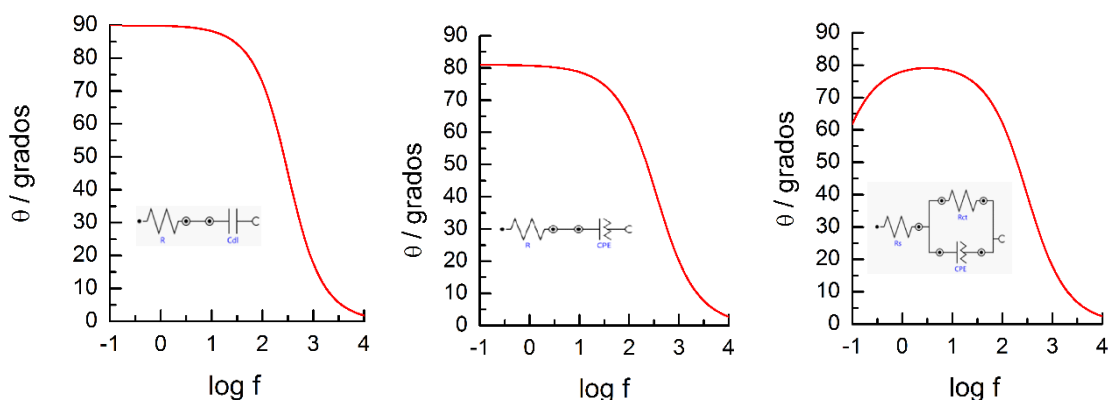


Figura 13. Representación de Bode correspondiente a un sistema electroquímico que se comporta como un condensador ideal, un elemento de fase constante y un condensador con pérdidas, junto con los correspondientes circuitos equivalentes que representan el comportamiento propio de la interfase electrodo-disolución.

A veces, la presencia de grupos funcionales, así como ciertas irregularidades en las películas, afectan de forma importante estas propiedades. En estos casos, el comportamiento ideal se pierde en cierta medida y este hecho da lugar a un diagrama de Bode que nunca alcanza los 90° a bajas frecuencias. En términos

de circuito equivalente, este detalle se soluciona cambiando el condensador por un elemento de fase constante (CPE) en el circuito equivalente. También, se encuentra que, al sobrepasar un cierto valor de potencial, la SAM se transforma en un condensador con pérdidas. Estos cambios sugieren la presencia de defectos inducidos por el potencial que permiten la penetración de iones o de agua. Al aumentar aún más el potencial hacia valores más catódicos, la densidad de defectos aumenta y la resistencia de la SAM disminuye. En el diagrama de Bode esto se refleja con una disminución drástica del ángulo de fase a bajas frecuencias. En el circuito equivalente este hecho se soluciona introduciendo una resistencia en paralelo al condensador o al CPE (Figura 13).

En el presente trabajo, se ha llevado a cabo un estudio de las EGn-SAMs de diferente longitud de cadena mediante espectroscopia de impedancia con el objeto de encontrar si las diferentes SAMs formadas permiten la conducción iónica a su través o, por el contrario, son permeables. Los estudios se han realizado en medio alcalino, neutro y ácido abarcando todo el intervalo de potenciales accesibles en función de las condiciones experimentales. Para ello, se ha medido el comportamiento del electrodo desnudo en los tres medios estudiados para usarlos como referencia. En la Figura 14 se muestran una serie de diagramas de Bode, registrados a diferentes potenciales.

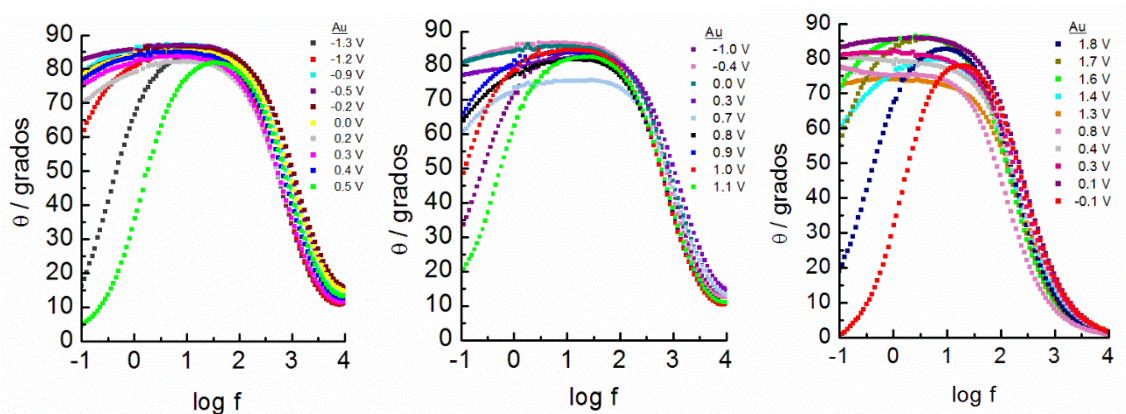


Figura 14. Representaciones de Bode correspondientes a un electrodo Au(p) en KOH 0.1 M, KNO₃ 0.1 M y HClO₄ 0.01 M, a diferentes potenciales (de izquierda a derecha).

Como puede observarse, los diagramas son muy similares independientemente del medio en el que se realicen, pudiendo destacarse que, en ningún caso, se alcanzan 90° en la región de baja frecuencia. El parámetro que se toma para definir el comportamiento de la interfase es el valor del ángulo de fase a 1 Hz y, solo en los casos en que este alcance un valor mayor de 87° , se habla de comportamiento de condensador ideal. Por otra parte, puede notarse que, cuando el potencial aplicado se encuentra en la región de descarga de hidrógeno o en la de oxidación de la superficie del electrodo, es decir, cuando hay contribución farádica, el ángulo de fase cae de forma abrupta a bajas frecuencias.

En primer lugar, se describen los resultados de la EG45-SAM ya que, al ser la molécula de mayor longitud, es de esperar que muestre los cambios más significativos. En la Figura 15 se muestran los diagramas de Bode realizados en los tres medios y, a diferentes potenciales. Cabe destacar el hecho de que, a ciertos valores de potencial, el ángulo de fase se acerca a 90° en un amplio intervalo de frecuencias. Este hecho permite concluir que la presencia de la SAM confiere el carácter de condensador ideal a la interfase.

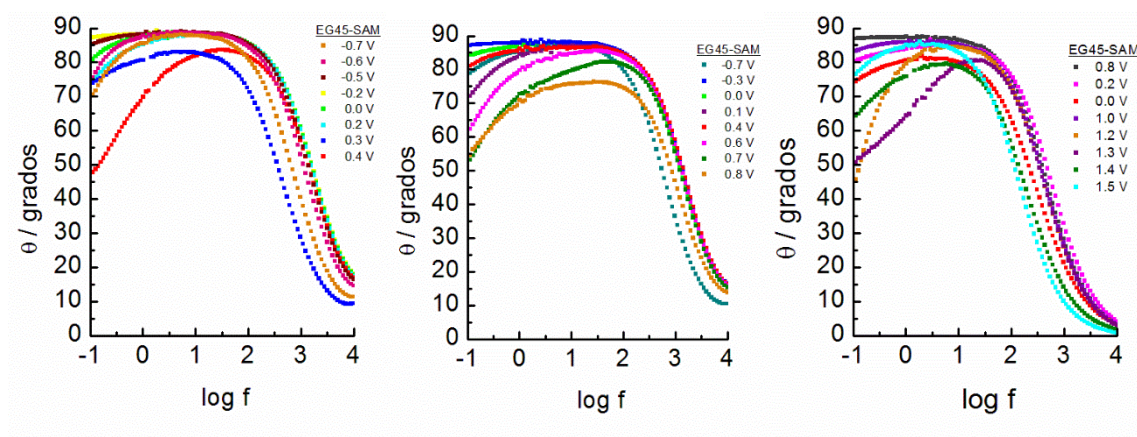


Figura 15. Representaciones de Bode correspondientes a un electrodo EG45-SAM en KOH 0.1 M, KNO_3 0.1 M y HClO_4 0.01 M, a diferentes potenciales (de izquierda a derecha).

Para entender mejor el comportamiento de la EG45-SAM cuando se aplica un potencial en presencia de electrolito soporte, se ha realizado un análisis de

los resultados obtenidos y se han representado los parámetros de manera comprensiva (Figura 16). Puede observarse que, en presencia de las SAMs los ángulos de fase a 1 Hz, en un amplio intervalo de potenciales, son mayores que en el electrodo desnudo y cercanos a los valores típicos a los que se considera comportamiento ideal. Comparando con los intervalos de potencial donde la SAM es estable puede concluirse que este efecto está producido directamente por la SAM ya que, cuando se experimentan bien la DR o la oxidación, los ángulos de fase disminuyen de forma drástica.

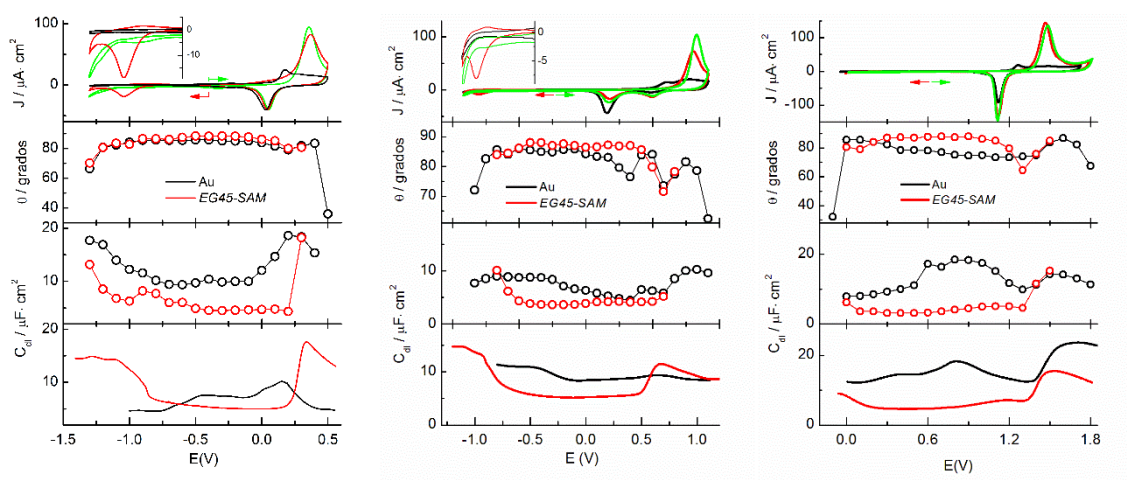


Figura 16. Representación de los parámetros obtenidos del análisis de los diagramas de Bode registrados para la EG45-SAM en KOH 0.1 M, KNO₃ 0.1 M y HClO₄ 0.01 M, a diferentes potenciales (de izquierda a derecha). En la parte superior se muestran los perfiles J-E del electrodo desnudo y modificado, realizando el barrido de potencial en sentido anódico y catódico. El *inset* muestra una versión aumentada para poder observar el pico de reducción. Los ángulos de fase, θ , se han medido sobre los diagramas a la frecuencia de 1 Hz. Los valores de capacidad (círculos) son los obtenidos de los ajustes mediante los circuitos equivalentes (Figura 14). Las curvas de capacidad se han registrado partiendo de un potencial intermedio y barriendo hacia valores positivos y negativos, utilizando dos SAMs recién preparadas.

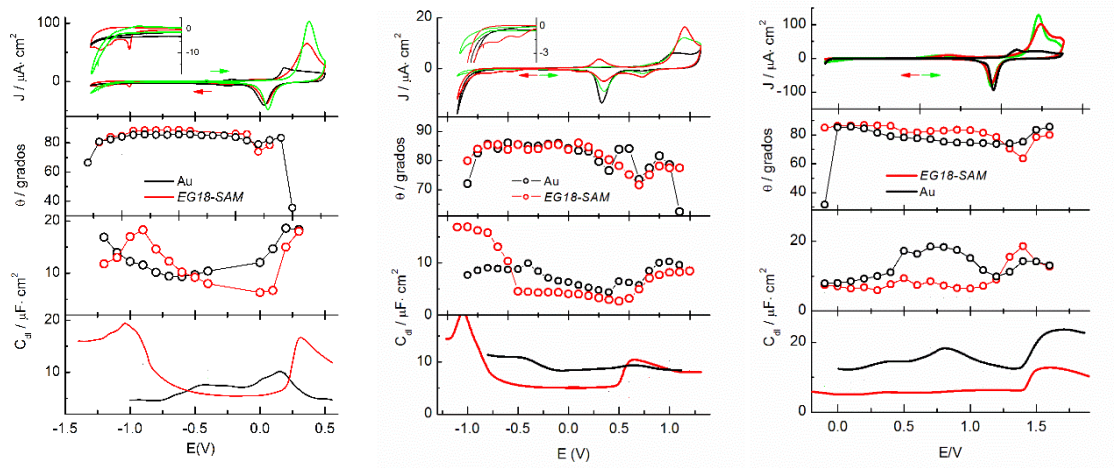


Figura 17. Representación de los parámetros obtenidos del análisis de los diagramas de Bode registrados para la EG18-SAM en KOH 0.1 M, KNO_3 0.1 M y HClO_4 0.01 M, a diferentes potenciales (de izquierda a derecha). El resto de condiciones son las mismas que las descritas en la Figura 16.

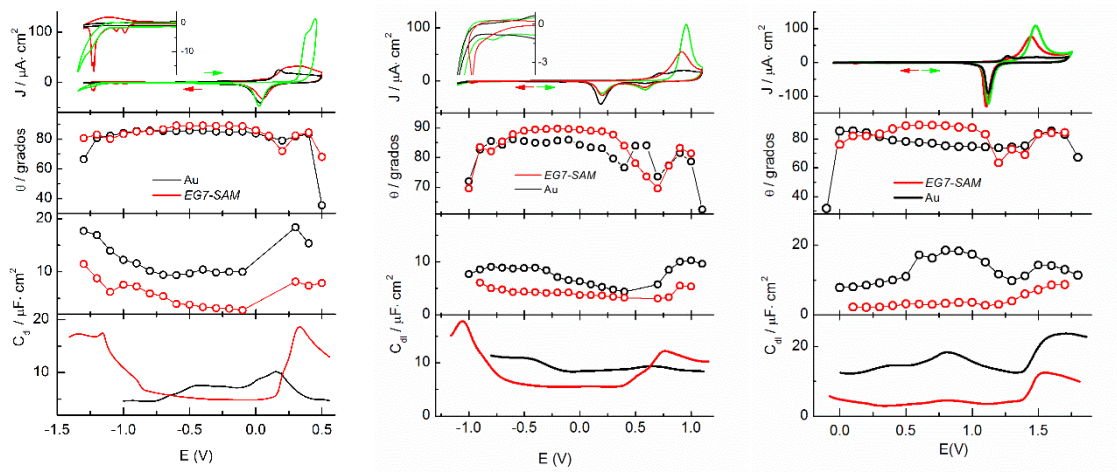


Figura 18. Representación de los parámetros obtenidos del análisis de los diagramas de Bode registrados para la EG7-SAM en KOH 0.1 M, KNO_3 0.1 M y HClO_4 0.01 M, a diferentes potenciales (de izquierda a derecha). El resto de condiciones son las mismas que las descritas en la Figura 16.

A partir de los ajustes de los espectros de impedancia, utilizando los circuitos equivalentes apropiados, se obtiene la capacidad del electrodo tanto en ausencia como en presencia de la SAM, observándose que el valor en presencia de ésta es mucho menor que en el electrodo desnudo y que, además, se mantiene constante en un amplio intervalo de potenciales. Puede verse que estos valores son similares a los que se obtienen a partir de la medida de la capacidad diferencial a la frecuencia de 300 Hz en función del potencial.

Este conjunto de resultados (Figuras 16-18) permite concluir que la protección que ejercen las EGn-SAMs frente a la conducción iónica es similar en los tres medios estudiados y que la protección no depende de manera importante de la longitud de la cadena, a pesar de la gran diferencia en este parámetro en las tres SAMs estudiadas.

5.4. *Espectroscopia IRRAS de EGn-SAMs*

Los estudios de las EGn-SAMs han puesto manifiesto el tipo de organización de las cadenas de EGn al formarse la SAM. La asignación de las bandas se hace por comparación con las que se han asignado previamente para el EG cristalino y amorfo (Tabla 1).⁶ Por otra parte, es muy interesante el hecho de que se haya encontrado bajo diferentes condiciones experimentales, una conformación helicoidal de la cadena, en contraposición a la todo-trans. Aunque hasta ahora la resistencia a la adsorción inespecífica de proteínas se ha explicado por la presencia de una película de agua fuertemente unida a la cara externa de la capa de EGn, se ha visto que el tipo de organización también juega algún papel. Así, las capas de EG6 helicoidales y altamente organizadas se mostraron menos resistentes a la adsorción de proteínas que las mismas SAMs menos ordenadas.³⁷

La conformación helicoidal altamente ordenada presentada como una sola fase muestra bandas a 1347, 1244, 1118 y 964 cm^{-1} que corresponden a aquellas vibraciones con los momentos de vibración paralelos al eje de la cadena ($A_2(4)$ a (7)) y la ausencia de vibraciones a 1360, 1280, 1234, 1149, 1116, 1061, 947 y 843 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones con los momentos de transición perpendiculares al eje de la cadena (E_1 (8) a (15)).³⁸ Esta conformación

correspondería a una helicoidal 7/2, orientada normal al sustrato. La ausencia de hombros en las bandas A₂, en particular en la de 1118 cm⁻¹, indica ausencia de conformaciones no helicoidales.³⁹

Tabla 1. Frecuencias de vibración de EGn.

MODO	PEG CRISTAL	PEG AMORFO	SAM
EG CH ₂ SCISSOR (GAUCHE)	1470 m ⊥	1460 m	1463 m
	1460 m		
EG CH ₂ WAG (GAUCHE)	1345 s	1352 m	1348 m
		1325 w	1325 w
EG CH ₂ WAG (TRANS)	1283 m ⊥	1296 m	1296 m
EG CH ₂ TWIST			1204
	1149 s ⊥	1140 sh	1136 s
EG OCH ₃ ROCKING	1119 s		
	1102 vs	1107 s	
C-O, C-C STRETCH	1062 m ⊥	1038 m	
	963 s	945 m	948 m

Como puede observarse en la Figura 19, en la SAM formada en 15 min, se observan dos picos importantes a 1124 y 1237 cm⁻¹ y un pequeño pico bien definido a 1351 cm⁻¹. Los dos primeros picos son muy anchos y deben contener varias componentes cada uno de ellos. Esto indicaría la falta de organización en la película formada a este corto tiempo de modificación y las componentes que se incluirían en los mismos serían las correspondientes a modos paralelos y perpendiculares a la normal a la superficie. Cuando se realiza el espectro IR a una SAM formada a un tiempo de modificación de 30 min, se observan cambios que apuntan a una mayor organización en la monocapa. Por una parte, los picos se estrechan y, por otra, aparecen nuevos picos que coinciden con los diferentes modos del grupo EG. La evolución que siguen las SAMs con el tiempo de modificación va hacia el espectro que se obtiene a tiempo de modificación de 1 h que es típico de una estructura helicoidal 7/2, presentando los picos estrechos bien definidos de la serie A₂. Sin embargo, a tiempo de modificación mayores, la SAM se desordena como puede deducirse del ensanchamiento general de los picos.

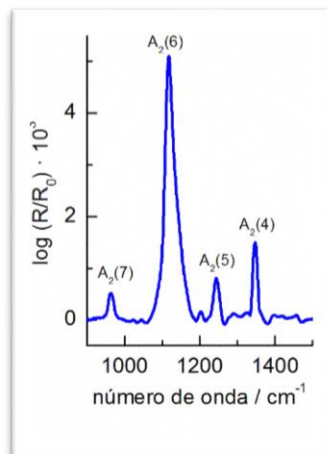
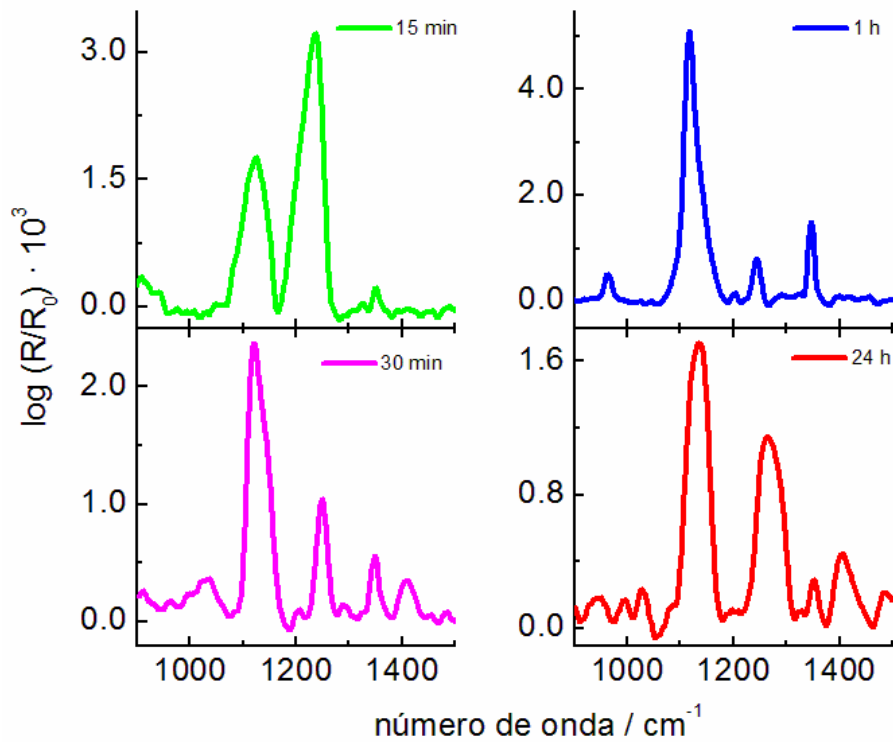


Figura 19. Espectros FT-IRRAS de la EG7-SAM en Au(111) en función del tiempo de modificación. (Dcha): Espectro registrado para una EG7-SAM en Au(111) a un tiempo de modificación de 1 h con bandas asignadas.

Los espectros de las EG18 y EG45-SAMs mostrados en la Figura 20 exhiben también cierta evolución con el tiempo de modificación, pero no se consigue una organización completa, como ocurre en el caso de la EG7-SAM, al menos en las condiciones experimentales ensayadas.

Cabe destacar la ausencia de muchas de las señales en la EG45-SAM lo que debe explicarse por la falta de orden en estas condiciones. Así, la banda ancha a 1131 cm^{-1} se extiende en una gran parte de la región espectral y debe contener las señales de grupos C-O en todas las configuraciones posibles. Se observan además pequeños picos con más o menos resolución a 1248 , 1291 , 1354 y 1477 cm^{-1} que corresponden también a modos tanto paralelos como perpendiculares a la normal a la superficie (Tabla 1). Una situación intermedia se obtiene con la EG18-SAM, lo que indicaría que esta película debe contener algunos dominios de cadenas con cierta organización.

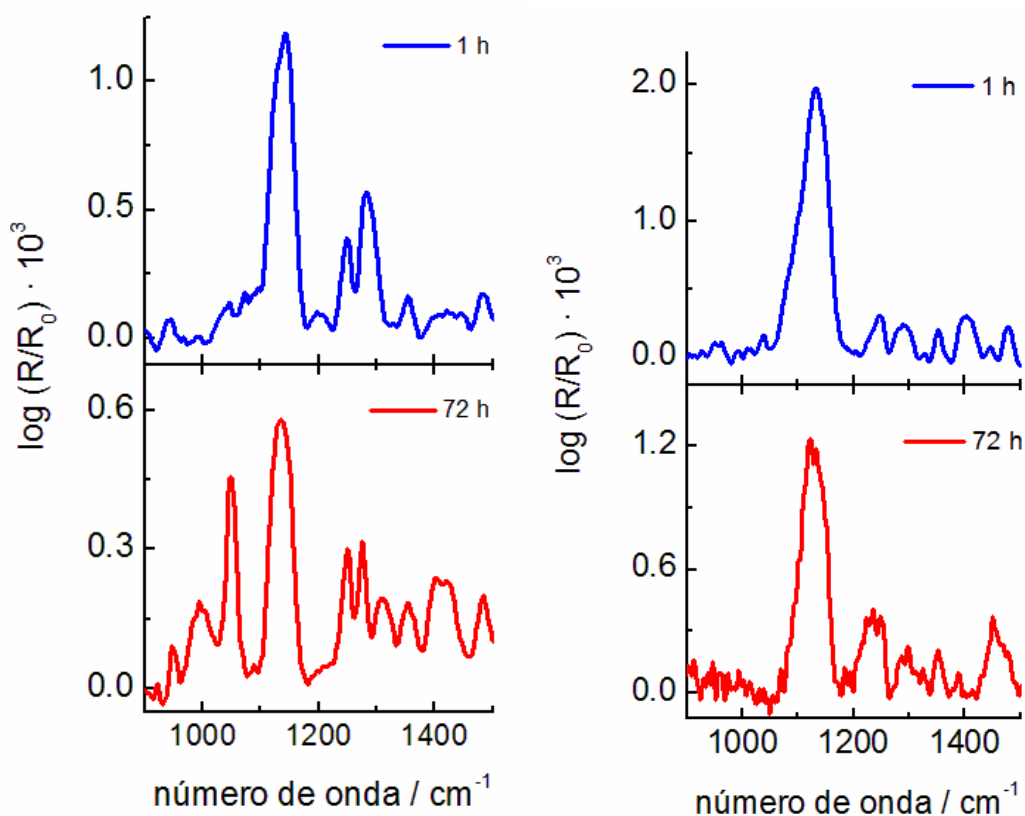


Figura 20. Espectros FT-IRRAS de las EG18- y EG45-SAM en Au(111) en función del tiempo de modificación (derecha e izquierda, respectivamente).

5.5. Espectroscopia XPS de las EGn-SAMs

La espectroscopia XPS es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de SAMs ya que no solo informa de la composición de la misma, sino también del modo de unión de las moléculas tanto en la propia estructura como con la superficie del sustrato. En la Figura 21 se recogen los espectros correspondientes al sustrato de Au limpio y a las tres EGn-SAMs estudiadas en todo el intervalo de energías de unión (BE) analizado.

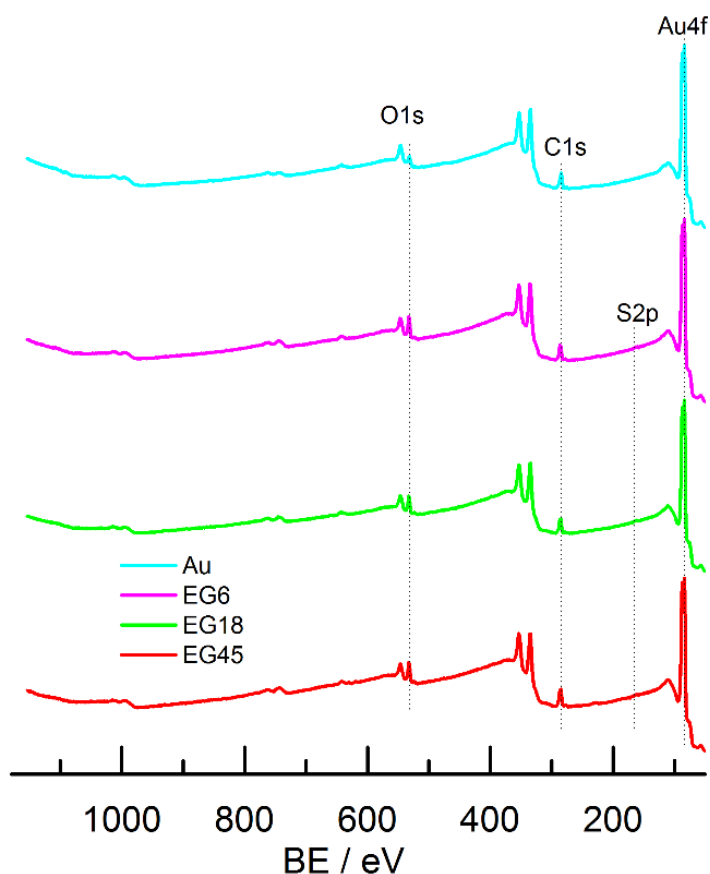


Figura 21. Espectros XPS del sustrato de Au en ausencia y presencia de las EGn-SAMs, realizados en un amplio intervalo de energías.

Se observa como en todos los casos aparecen los picos correspondientes a Au. Asimismo, se presentan los picos propios del C y O, que en el caso del sustrato de Au limpio se deben a impurezas que se adhieren a la superficie, bien durante el ciclado electroquímico que se utiliza para la limpieza como al pasar desde el dispositivo de limpieza al de medida. Aunque no se observa a simple

vista, en los casos de los sustratos modificados se intuye el pico correspondiente a S.

Se han realizado espectros de alta resolución en las regiones propias de los elementos de interés, Au, C, O y S, para las tres SAMs estudiadas en este trabajo.

En la Figura 22 se muestra el espectro correspondiente al nivel Au 4f, para EG7-SAM, que se caracteriza por un doblete bien definido con una separación de picos de 3.65 eV y una semianchura de 1.4 eV. El pico Au 4f_{7/2} muestra una energía de unión (BE) de 84 eV, que es el valor típico esperado para Au. Estos resultados son coincidentes con el estado de oxidación Au⁰.⁴⁰ Teniendo en cuenta la profundidad que alcanzan los rayos X en esta técnica puede pensarse que la mayor parte de la señal corresponde a átomos de Au que no interactúan con la monocapa, por lo que no se detecta ninguna contribución apreciable debida a átomos de Au en un estado de oxidación diferente. Comparando el área de los picos correspondientes a Au en la muestra con la EG7-SAM con la obtenida para el electrodo desnudo, se obtiene que aquella supone el 99.5 % de la del Au desnudo, lo que estaría de acuerdo con el pequeño espesor de la capa.

La señal de C 1s puede descomponerse en tres contribuciones a 284.3, 286.2 y 288 eV. En las cadenas de EG solo existen C metilénicos que se encuentran unidos a O y cuya BE se encuentra en torno a 286.5 eV. Por tanto, el pico con mayor área debe corresponder a los C de las cadenas de EG, mientras que los picos pequeños a mayor y menor BE deben estar relacionados con impurezas adheridas a la película. En el caso de O, el pico que se obtiene se puede ajustar con dos componentes a 530.9 y 532.6 eV, debiendo corresponder el primero al O que se encuentra en forma C-O-C. En este caso, el área de este pico es mucho menor que la del segundo que se asigna a O de especies que se adsorben a la película y que no son fáciles de eliminar.

La señal correspondiente a S 2p es un doblete cuyos picos (S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2}) están separados por 1.2 eV y mantienen una relación de área de 2:1. La banda que se ha obtenido presenta un pico ancho centrado a 161.8 eV. Este pico puede deconvolucionarse mediante un doblete a 161.7 y 162.8 eV manteniendo las características antes mencionadas en cuanto al desdoblamiento y relación de

área, utilizando curvas gaussianas, e indica la existencia de un solo tipo de S, que corresponde al que está unido al oro, S-Au.

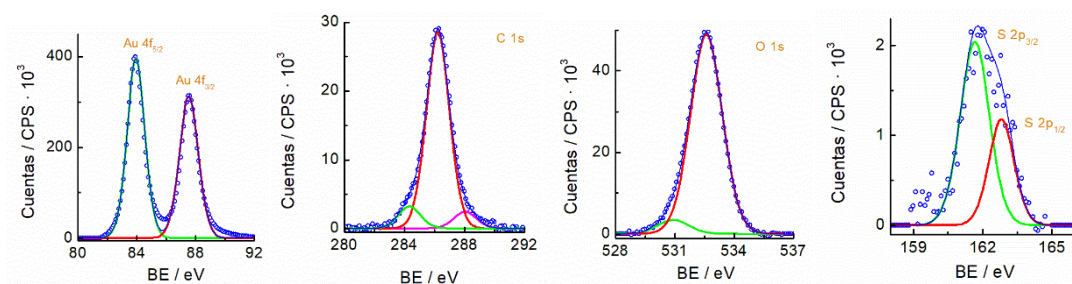


Figura 22. Espectros XPS de la EG7-SAM en Au.

En la Figura 23 se recogen los espectros de alta resolución para la EG18-SAM, tomados en las regiones donde aparecen los mismos. El análisis de los espectros tras haber realizado la deconvolución de los picos, lleva a resultados muy similares a las de EG7 en cuanto al número de componentes. En estas condiciones, el área de la señal del Au se ve también disminuida con respecto al Au limpio, obteniéndose un 95.4 % de ésta. Esta mayor atenuación de la señal estaría de acuerdo con la mayor longitud de la cadena de EG18 comparada con EG7.

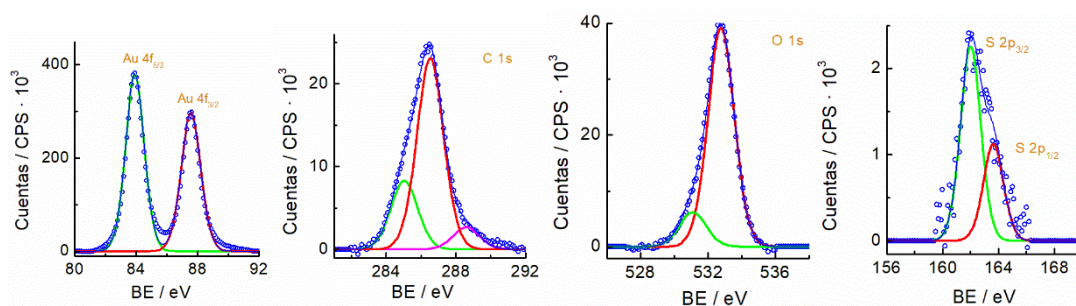


Figura 23. Espectros XPS de la EG18-SAM en Au.

Por último, en la Figura 24 se muestran los espectros obtenidos para la EG45-SAM. De nuevo, la deconvolución de estos picos da resultados análogos a los de las anteriores EGN-SAM. En este caso, el área del pico de Au disminuye hasta

un 81.3 % de la correspondiente al Au limpio, una disminución mucho mayor que en los otros dos casos, como cabría esperar para un EG45-SAM.

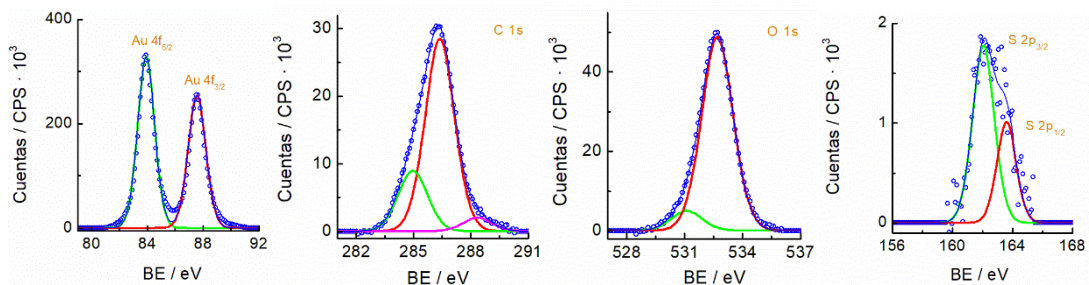


Figura 24. Espectros XPS de la EG45-SAM en Au.

Del análisis de estos resultados se concluye, por tanto, que las SAMs de EGn se forman mediante la unión de las moléculas al sustrato de Au a través de la unión S-Au y que provocan una atenuación en la señal de Au proporcional al espesor de las películas formadas. Cabe destacar el hecho de que no se observen en ningún caso señales de S2p debido a tiol libre o a cualquier otra especie, teniendo en cuenta que estas largas cadenas de EG podrían ocluir ciertas moléculas que no pudieran alcanzar la superficie del Au y no interaccionar directamente con él.

5.6. Medidas de ángulo de contacto

La mojabilidad de la superficie es un interesante parámetro a estudiar ya que está relacionado directamente con la estructura química y la topología superficial. Una de las técnicas usualmente empleadas para el estudio de las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de las SAMs es la determinación del ángulo de contacto, basado en la medición directa de la energía de Gibbs entre la superficie de la monocapa y una gota de líquido depositada sobre ella. El valor del ángulo de contacto depende tanto de la naturaleza de la superficie como de su estructura, de modo que en una superficie hidrofóbica lisa aumenta cuando la misma adquiere una estructura rugosa. Cuando el líquido es agua, las superficies

hidrofóbicas se caracterizan por ángulos de contacto altos, mientras que valores pequeños son propios de superficies hidrofílicas.

Se ha estudiado el carácter hidrofílico/hidrofóbico de las EGn-SAMs a partir de medidas de ángulo de contacto en función del tiempo de adsorción de la SAM, siguiendo el protocolo de trabajo descrito en la sección experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Medidas del ángulo de contacto de agua de EGn-SAMs en función del tiempo de modificación.

	EG7-SAM	EG18-SAM	EG45-SAM
0	67 ± 1	67 ± 1	67 ± 1
15 MIN	49 ± 1	-	-
30 MIN	59 ± 1	-	-
1 H	64 ± 1	40 ± 3	38 ± 1
24 H	63 ± 1	38 ± 3	40 ± 4
72 H	-	38 ± 1	51 ± 4

Mientras que una superficie limpia de Au muestra un valor de ángulo de contacto de 67°, debido a su carácter hidrofílico, en presencia de las EGn-SAMs se obtienen valores más bajos.

La EG7-SAM muestra un incremento del carácter hidrofóbico conforme aumenta el tiempo de modificación hasta 1h momento en que se consigue un valor máximo en torno a 63° que se mantiene a tiempos de modificación superiores. Esto coincide con el aumento del orden en la estructura de la monocapa, ya que implica que un mayor número de grupos metilo terminales quedan expuestos a la superficie.

Los resultados observados en las EG18-SAM, a diferencia del caso anterior, parecen ser constantes en el tiempo, tomando un valor medio de 39°. Los valores obtenidos podrían explicarse si se asume que la SAM no adquiere una estructura bien definida y, en cualquiera de las circunstancias, hay una mayor exposición de la parte hidrofílica de la molécula a la superficie.

Para el caso de EG45-SAM, la evolución con el tiempo de formación también se refleja en un crecimiento en el valor del ángulo de contacto, indicativo de una

mayor exposición de grupos hidrofóbicos terminales a la superficie y, por tanto, tendencia al ordenamiento de la cadena.

6. Conclusiones

1. Las moléculas EGn ($n = 7, 18$ y 45) forman monocapas autoensambladas sobre sustratos de Au a través de la unión S-Au. A tiempos de modificación cortos, EGn reconoce las diferentes facetas de un sustrato poliorientado como cabe deducir de la existencia de estructura fina en los VCs del proceso de DR de las SAMs y de la coincidencia de los potenciales de pico con los que se obtienen en sustratos monocristalinos. Al aumentar la longitud de la cadena, los fenómenos de organización en función del tiempo de modificación dependen del valor de n .
2. Los procesos de oxidación de la monocapa a altos potenciales solo se observan de forma significativa en EG18 y EG45. Este efecto es una medida indirecta de las interacciones inter-cadena que perduran después de la DR y provocan que al alcanzarse estos potenciales se observe la oxidación de los grupos S⁻ desorbidos.
3. Las áreas moleculares determinadas a partir del proceso DR son 33, 60 y 43 Å² para EG7, EG18 y EG45 respectivamente. Estas áreas, aunque mayores que las correspondientes a alcanotioles, están de acuerdo con una cierta compacidad en las películas y la posibilidad de existencia de interacciones intermoleculares.
4. La inhibición de la transferencia electrónica de la sonda $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ es completa en presencia de la EG7-SAM. En cambio, las EG18- y EG45-SAMs no alcanzan este grado de inhibición, lo que podría estar relacionado con la menor organización de estas cadenas de mayor longitud en comparación con EG7 y con el diferente grado de hidratación de las mismas. Por otra parte, las EGn-SAMs son completamente permeables a las sondas rédox $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{2+/3+}$ y ferrocenometanol.
5. Los estudios sobre la integridad de las EGn-SAMs ponen de manifiesto que la presencia de la película sobre el sustrato de oro le confiere cierto carácter

“ideal”, no permitiendo la conducción iónica de manera significativa en la región de potenciales de estabilidad de la SAM.

6. El grado de orden de las EGN-SAMs se puede describir mediante Espectroscopia FT-IRRAS. Así, la EG7-SAM alcanza un grado de organización en forma de hélice 7/2 cuando se forma en un tiempo de modificación de 1 h. El grado de orden va aumentando hasta este tiempo, pero disminuye de manera importante para tiempos de modificación mayores. En el caso de EG18- y EG45-SAMs la organización mejora con el tiempo de modificación, pero no se llega a obtener un ordenamiento único y se concluye que conviven regiones helicoidales con otros tipos de estructura.
7. La presencia de EGN en las SAMs se ha analizado mediante Espectroscopia XPS poniéndose de manifiesto que las moléculas de EGN se unen al sustrato mediante el enlace S-Au y que estas capas atenúan la señal del Au en proporción a la longitud de su cadena.
8. Las EGN-SAMs experimentan un aumento de hidrofobicidad al aumentar el tiempo de modificación. Al poseer estas moléculas grupos con cierta polaridad en la cadena, pero un extremo terminal apolar, cabe concluir que a tiempos más largos aumenta la probabilidad de que las SAMs expongan estos grupos terminales al exterior.

7. Bibliografía

- (1) Prime, K. L.; Whitesides, G. M. Adsorption of Proteins onto Surfaces containing end-attached Oligo(Ethylene Oxide) - A model system Using Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10714-10721.
- (2) Prime, K. L.; Whitesides, G. M. Self-Assembled organic Monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces. *Science* **1991**, *252*, 1164.
- (3) Fick, J.; Steitz, R.; Leiner, V.; Tokumitsu, S.; Himmelhaus, M.; Grunze, M. Swelling. Behavior of Self-Assembled Monolayers of alkanethiol-terminated poly(ethylene glycol): A neutron reflectometry study. *Langmuir* **2004**, *20*, 3848-3853.
- (4) Jeon, S. I.; Lee, J. H.; Andrade, J. D.; Degennes, P. G. Protein surface interactions in the presence of polyethylene oxide. *J. Coll. Interf. Sci.* **1991**, *142*, 149-158.
- (5) Palegrosdemange, C.; Simon, E. S.; Prime, K. L.; Whitesides, G. M. Formation of Self-Assembled Monolayers by chemisorption of derivatives of Oligo(Ethylene Glycol) of structure HS(CH₂)₁₁(OCH₂CH₂)Meta-OH on gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 12-20.
- (6) Harder, P.; Grunze, M.; Dahint, R.; Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. Molecular conformation in oligo(ethylene glycol)-terminated Self-Assembled Monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 426-436.
- (7) Feldman, K.; Hahner, G.; Spencer, N. D.; Harder, P.; Grunze, M. Probing resistance to protein adsorption of oligo(ethylene glycol)-terminated Self-Assembled Monolayers by scanning force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10134-10141.
- (8) Pertsin, A. J.; Grunze, M. Computer simulation of water near the surface of oligo(ethylene glycol)-terminated alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2000**, *16*, 8829-8841.
- (9) Herrwerth, S.; Eck, W.; Reinhardt, S.; Grunze, M. Factors that determine the protein resistance of oligoether Self-Assembled Monolayers - Internal hydrophilicity, terminal hydrophilicity, and lateral packing density. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9359-9366.
- (10) Skoda, M. W. A.; Schreiber, F.; Jacobs, R. A. J.; Webster, J. R. P.; Wolff, M.; Dahint, R.; Schwendel, D.; Grunze, M. Protein Density Profile at the interface of water with Oligo(ethylene glycol) Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2009**, *25*, 4056-4064.

- (11) Zolk, M.; Eisert, F.; Pipper, J.; Herrwerth, S.; Eck, W.; Buck, M.; Grunze, M. Solvation of Oligo(ethylene glycol)-terminated Self-Assembled Monolayers studied by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. *Langmuir* **2000**, *16*, 5849-5852.
- (12) Skoda, M. W. A.; Jacobs, R. M. J.; Willis, J.; Schreiber, F. Hydration of oligo(ethylene glycol) self-assembled monolayers studied using polarization modulation infrared spectroscopy. *Langmuir* **2007**, *23*, 970-974.
- (13) Zorn, S.; Martin, N.; Gerlach, A.; Schreiber, F. Real-time PMIRRAS studies of in situ growth of C(11)Eg(6)OMe on gold and immersion effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8986-8991.
- (14) Li, L. Y.; Chen, S. F.; Zheng, J.; Ratner, B. D.; Jiang, S. Y. Protein adsorption on oligo(ethylene glycol)-terminated alkanethiolate self-assembled monolayers: The molecular basis for nonfouling behavior. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2934-2941.
- (15) Wang, R. L. C.; Kreuzer, H. J.; Grunze, M. Molecular conformation and solvation of oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers and their resistance to protein adsorption. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9767-9773.
- (16) Wang, R. L. C.; Kreuzer, H. J.; Grunze, M. The interaction of oligo(ethylene oxide) with water: a quantum mechanical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3613-3622.
- (17) Valiokas, R.; Malysheva, L.; Onipko, A.; Lee, H. H.; Ruzele, Z.; Svedhem, S.; Svensson, S. C. T.; Gelius, U.; Liedberg, B. On the quality and structural characteristics of oligo(ethylene glycol) assemblies on gold: An experimental and theoretical study. *J. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 9-20.
- (18) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Copper, Silver, and Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152-7167.
- (19) Vanderah, D. J.; Arsenault, J.; La, H.; Gates, R. S.; Silin, V.; Meuse, C. W.; Valincius, G. Structural variations and ordering conditions for the self-assembled monolayers of HS(CH₂CH₂O)(3-6)CH₃. *Langmuir* **2003**, *19*, 3752-3756.
- (20) Vanderah, D. J.; La, H. L.; Naff, J.; Silin, V.; Rubinson, K. A. Control of protein adsorption: Molecular level structural and spatial variables. *JACS* **2004**, *126*, 13639-13641.
- (21) Doneux, T.; de Ghellinck, A.; Triffaux, E.; Brouette, N.; Sferrazza, M.; Buess-Herman, C. Electron Transfer Across an Antifouling Mercapto-

hepta(ethylene glycol) Self-Assembled Monolayer. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15915-15922.

(22) Hotchen, C. E.; Maybury, I. J.; Nelson, G. W.; Foord, J. S.; Holdway, P.; Marken, F. Amplified electron transfer at poly-ethylene-glycol (PEG) grafted electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11260-11268.

(23) Schlapak, R.; Caruana, D.; Armitage, D.; Howorka, S. Semipermeable poly(ethylene glycol) films: the relationship between permeability and molecular structure of polymer chains. *Soft Matter* **2009**, *5*, 4104-4112.

(24) Nekoueian, K.; Hotchen, C. E.; Amiri, M.; Sillanpää, M.; Nelson, G. W.; Foord, J. S.; Holdway, P.; Buchard, A.; Parker, S. C.; Marken, F. Interfacial Electron-Shuttling Processes across Monolayer Grafted Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 15458-15465.

(25) Doneux, T.; Yahia Cherif, L.; Buess-Herman, C. Controlled Tuning of the Ferri/Ferrocyanide Electron Transfer at Oligo(Ethylene Glycol)-Modified Electrodes. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 412-417.

(26) Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R. Preparation of Mono-Crystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the (111) and (110) Planes. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205-209.

(27) Dong, Y. Z.; Abaci, S.; Shannon, C.; Bozack, M. J. Self-assembly and electrochemical desorption of thioctic acid monolayers on gold surfaces. *Langmuir* **2003**, *19*, 8922-8926.

(28) Walczak, M. M.; Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Lamp, B. D.; Chung, C. K.; Porter, M. D. Reductive Desorption of Alkanethiolate Monolayers at Gold - A Measure of Surface Coverage. *Langmuir* **1991**, *7*, 2687-2693.

(29) Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D. The Electrochemical Desorption of n-alkanethiol Monolayers from Polycrystalline Au and Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 335-359.

(30) Madueno, R.; Sevilla, J. M.; Pineda, T.; Roman, A. J.; Blazquez, M. A voltammetric study of 6-mercaptapurine monolayers on polycrystalline gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *506*, 92-98.

(31) Yang, D. F.; Wilde, C. P.; Morin, M. Electrochemical desorption and adsorption of nonyl mercaptan at gold single crystal electrode surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 6570-6577.

(32) Boubour, E.; Lennox, R. B. Insulating Properties of Self-Assembled Monolayers Monitored by Impedance Spectroscopy. *Langmuir* **2000**, *16*, 4222-4228.

(33) Boubour, E.; Lennox, R. B. Potential-Induced Defects in n-alkanethiol Self-Assembled Monolayers monitored by Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9004-9010.

(34) Boubour, E.; Lennox, R. B. Stability of ω -Functionalized Self-Assembled Monolayers as a Function of Applied Potential. *Langmuir* **2000**, *16*, 7464-7470.

(35) Ulman, A.: *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-assembly*; Academic Press: New York, 1991.

(36) Janek, R. P.; Fawcett, W. R.; Ulman, A. Impedance spectroscopy of self-assembled monolayers on Au(111): Evidence for complex double-layer structure in aqueous NaClO₄ at the potential of zero charge. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8550-8558.

(37) Vanderah, D. J.; Valincius, G.; Meuse, C. W. Self-assembled monolayers of methyl 1-thiahexa(ethylene oxide) for the inhibition of protein adsorption. *Langmuir* **2002**, *18*, 4674-4680.

(38) Kobayashi, M.; Sakashita, M. Morphology dependent anomalous frequency-shifts of Infrared-Absorption bands of polymer crystals - Interpretation in terms of transition dipole dipole coupling theory. *J. Chem. Phys* **1992**, *96*, 748-760.

(39) Vanderah, D. J.; Pham, C. P.; Springer, S. K.; Silin, V.; Meuse, C. W. Characterization of a series of self-assembled monolayers of alkylated 1-thiaoligo (ethylene oxides)(4-8) on Gold. *Langmuir* **2000**, *16*, 6527-6532.

(40) Viudez, A. J.; Madueno, R.; Blazquez, M.; Pineda, T. Synthesis, Characterization, and Double Layer Capacitance Charging of Nanoclusters Protected by 6-Mercaptopurine. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5186-5192.