

Université de Montréal

**Agrégation de tensioactifs anioniques à une interface solide-aqueux  
induite par l'oxydation d'une monocouche auto-assemblée de  
ferrocenylalkanethiolates**

par

Kim-Ly Nguyen

Département de Chimie, Université de Montréal

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de  
l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Avril 2015

© Kim-Ly Nguyen, 2015

## RÉSUMÉ

L'oxydoréduction des monocouches auto-assemblées («Self-assembled monolayers ou SAMs) de ferrocenyldodecanethiolates sur une surface d'or ( $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ ) dans des solutions aqueuses de *n*-alkyle sulfate de sodium (6, 8, 10 et 12 atomes de carbone) est étudiée par spectroscopie de résonance des plasmons de surface («Surface Plasmons Resonance ou SPR) couplée avec de la voltampérométrie cyclique (VC). La technique SPR est utilisée pour suivre en temps réel l'adsorption des tensioactifs en fonction du potentiel appliqué. Elle permet de quantifier l'épaisseur et le recouvrement des molécules adsorbées pour déterminer l'organisation des tensioactifs anioniques sur la SAM. La VC est utilisée afin de caractériser l'oxydation du groupement ferrocène en présence des *n*-alkyle sulfate de sodium qui s'associent à la SAM grâce à l'appariement entre le ferrocénium et le groupement sulfate.

Des mélanges binaires d'alkylesulfates de différentes compositions sont utilisés dans le but de déterminer l'organisation induite par une réaction d'oxydoréduction. L'effet de la longueur de la chaîne d'hydrocarbures sur la quantité de tensioactifs anioniques adsorbés ainsi que les affinités relatives d'appariement des anions alkyle sulfate aux ferrocéniums sont rapportés dans ce mémoire. Ces surfaces électrosensibles permettront la détection de molécules amphiphiles et la compréhension du comportement de mélanges binaires de tensioactifs. Ainsi, ces travaux apporteront une avancée sur la modulation électrochimique de l'organisation de matériaux sur des substrats solides basée sur l'appariement d'ions.

**Mots clés** : Monocouche auto-assemblée, sulfate *n*-alkyle de sodium, voltampérométrie cyclique, spectroscopie de résonance des plasmons de surface, microscopie à force atomique.

## ABSTRACT

The redox-induced pairing from aqueous solution of a homologous series of sodium *n*-alkyl sulfate (6, 8, 10 and 12 carbon atoms) to self-assembled monolayers (SAMs) of ferrocenyldodecanethiolates on a gold surface (Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu) is investigated by spectroscopy of surface plasmon resonance (SPR) coupled with the cyclic voltammetry (CV). The SPR technique is used to monitor in real time the adsorption of surfactant in function of the applied potential. It quantifies the adsorbed layer thickness and surface coverage to determine the organization of anionic surfactants on SAM. CV is used to characterize the oxidation of ferrocene group in the presence of sodium *n*-alkyl sulfates that associate with SAM through matching between the ferrocenium and sulfate group.

Binary mixtures of alkylsulfates of different compositions are used to determine the structure induced by a redox reaction. The effect of the length of the hydrocarbon chain on the amount of anionic surfactants adsorbed and the relative affinities of matching the ferroceniums alkyl sulfate anions are reported in this thesis. These electro-sensitive surfaces allow the detection of amphiphilic molecules and the understanding the behavior of binary mixtures of surfactants. Thus, this work will result in progress on the electrochemical modulation organizing materials on solid substrates based on the ion-pairing.

**Keywords** : Self-assembled monolayers, sodium *n*-alkyl sulfate, cyclic voltammetry, surface plasmon resonance spectroscopy, atomic force microscopy.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	ii
ABSTRACT .....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xi
REMERCIEMENTS	
CHAPITRE I : INTRODUCTION	
1.1 <b>Motivation</b> .....	15
1.2 <b>Les monocouches auto-assemblées – Self-assembled monolayers (SAMs)</b> 16	
1.2 <b>Les monocouches de ferrocénylalkanethiolates auto-assemblées</b> .....	21
1.3 <b>Caractérisation électrochimique de SAMs de ferrocénylalkanethiolates</b> ... 24	
1.4 <b>La spectroscopie de résonance de plasmons de surface (SPR)</b> .....	32
1.5 <b>Microscopie à force atomique en mode <i>tapping</i></b> .....	40
1.5 <b>Les tensioactifs</b> .....	43
1.7 <b>Objectifs de recherche</b> .....	49
CHAPITRE II : REDOX-CONTROLLED ION-PAIRING ASSOCIATION OF ANIONIC SURFACTANT TO FERROCENE-TERMINATED SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS	
2.1 <b>Abstract</b> .....	52
2.2 <b>Introduction</b> .....	53
2.3 <b>Materials and Methods</b> .....	55
2.2.1 <b>Chemicals</b> .....	55
2.2.2 <b>Preparation of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAMs</b> .....	55
2.4.1 <b>Characterization of the FcC<sub>12</sub>SAu SAM</b> .....	61
2.4.3 <b>Quantification of Surfactant Anion Association to the Fc<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAM</b> .....	68

2.4.4 Competitive Anion Association from Mixed $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4/\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ Solution .....	73
2.5 Conclusions .....	81

CHAPITRE III : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES

ANNEXE

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Fresnel Layer Model and Optical Parameters Used to Calculate the Change in Resonance Angle with Adsorbed Layer Thickness ( $\partial\Theta_{\min}/\partial d$ ) .....	58
2.2	Refractive Index of the Surfactant Solution at the CMC ( $n_{\text{solution}}$ ), Refractive Index of a Layer of Pure Surfactant ( $n_{\text{adsorbate}}$ ), Change in Refractive Index with Surfactant Concentration in Aqueous Solution ( $\partial n/\partial c$ ), and Change in Resonance Angle with Adsorbed Layer Thickness ( $\partial\Theta_{\min}/\partial d$ ).....	59
2.3	Redox Properties of Fc(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> SAu SAMs in Aqueous Solutions of NaC <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> and Surfactant Anion Coverages Measured by SPR ( $\Gamma_{\text{SPR}}$ ) and Electrochemistry ( $\Gamma_{\text{Fc}^+}$ ) at the cmc <sup>a</sup> .....	64
2.4	Relative Ion-Pair Formation Constants and Half Maximal Inhibitory Concentrations .....	66
S.1	Surfactant Anion Layer Thickness ( $d$ ) and Surface Coverage ( $\Gamma$ ) determined by SPR at the CMC as a function of the surfactant refractive index ( $n_{\text{adsorbate}}$ ). .	94
S.2	Calculated critical micelle concentrations for NaC <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> / NaC <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> mixtures in which the total sodium alkyl sulfate concentration in aqueous solution was fixed at 32 mM. The critical micelle concentrations (CMC <sub>mix</sub> ) of the mixtures were calculated by using the equation shown below.....	94
S.3	Calculated critical micelle concentration versus added NaC <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> in a background of 0.200 M NaC <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> . The critical micelle concentrations (CMC <sub>mix</sub> ) of the NaC <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> /NaC <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> mixtures were calculated by using the equation shown below. The grey data depicts the upper and lower molar concentrations of alkyl sulfate in region 2 of Figure 6A. The data in bold represents the molar concentrations around the IC50's determined by SPR and CV (Table 4). ....	96

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1 Illustration d'une monocouche autoassemblée d'un dérivé $\omega$ -alkanethiolate sur un substrat d'or. <sup>5</sup> .....	17
Figure 1.2 Illustration d'une préparation de SAM d'alkanethiolates sur un substrat en verre recouvert d'un film d'or.....	19
Figure 1.3 Représentation des différents types de défauts et leurs conséquences sur une monocouche auto-assemblée d'alkanethiolates. Figure modifiée de la référence <sup>1</sup> .....	20
Figure 1.4 Schéma montrant les trois mécanismes de transfert d'électrons possibles pour l'oxydation des ferrocènes de la SAM. 1) Transfert d'électron par effet tunnel à travers une couche diélectrique, 2) transfert direct d'électron du ferrocène à la surface d'or chargée positivement dans des régions de défauts et 3) transfert d'électron à un ferrocénium voisin dans des régions compactes. Figure reproduite de la référence <sup>28</sup> .....	23
Figure 1.5 Cas idéal d'un voltampérogramme cyclique pour une monocouche d'espèces rédox adsorbée à une électrode.....	26
Figure 1.6 Schéma définissant l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles ( $\varphi_1$ ) dans des SAMs de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SAu}$ (à gauche) et $\text{FcC}_9\text{SAu}$ (à droite) et l'orientation du ferrocène ( $\varphi_2$ ) par rapport à la normale de la surface. Figure reproduite de la référence <sup>36</sup> .....	29
Figure 1.7 A) Illustration des deux types de population possible. B) Représentation d'un voltampérogramme cyclique pour une SAM pure de $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ dans 1 M $\text{NaClO}_4$ / 10 mM $\text{HClO}_4$ à 10 mV/s.....	30
Figure 1.8 Illustration de l'excitation des plasmons de surface à un angle d'incidence $\Theta$ dans la configuration ATR-Krestchmann. Image reproduite de la référence <sup>57</sup> .....	34
Figure 1.9 Illustration du champ électromagnétique associé à la propagation des plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique. ....	35
Figure 1.10 Illustration d'une courbe SPR. <sup>56</sup> .....	36

Figure 1.11	Illustration du montage de la spectroscopie de résonance des plasmons de surface combinée avec l'électrochimie. Figure modifiée de la référence <sup>58</sup> . . .	39
Figure 1.12	Diagramme des forces de surface en fonction de la distance et leur relation aux modes d'opérations du SPM. <sup>66</sup> .....	41
Figure 1.13	Schéma montrant les composantes du microscope AFM avec le système de déflexion du faisceau optique. <sup>66</sup> .....	42
Figure 1.14	Illustration de la formation de micelles dans une solution aqueuse. ....	44
Figure 1.15	Présentation des parties hydrophobe et hydrophile du tensioactif dodécylsulfate de sodium. ....	45
Figure 1.16	Image de microscopie à force atomique de dodécylsulfate adsorbé sur une surface d'or durant une application de potentiel de 5 mV/s. À gauche de l'image b), l'organisation des tensioactifs est en stries hémicylindriques (a). Lorsque le potentiel appliqué devient positif, il y a une transition de phase vers une bicouche fluide (c). <sup>62,63</sup> .....	46
Figure 2.1	Current density $i$ versus time $t$ (top) and resonance angle change $\Delta\Theta_{\min}$ versus time $t$ (bottom) recorded for potential cycling of a FcC <sub>12</sub> SAu SAM between 0 and +600 mV (vs Ag/AgCl) at 5 mVs <sup>-1</sup> in 130 mM Na(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SO <sub>4(aq)</sub> . $\Delta\Theta_{\min}$ : 1 pixel = 0.0506° .....	55
Figure 2.2	AFM topography images in air. (A) Bare Au substrate and (B) FcC <sub>12</sub> SAu SAM. The root mean square roughness of the boxed area is (A) 0.35 nm and (B) 0.58 nm. ....	61
Figure 2.3	CVs of Fc(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> SAu SAMs recorded in aqueous solutions of sodium $n$ -alkyl sulfates (Na(CH <sub>2</sub> ) <sub><math>n</math></sub> SO <sub>4</sub> ) at concentrations equal to the cmc: 420 mM Na(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> , 130 mM Na(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> , 33.2 mM Na(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> , and 8.1 mM Na(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> . Current density-potential ( $i$ - $E$ ) data for three successive oxidation-reduction sweeps at a scan rate of 5 mV s <sup>-1</sup> are shown for each surfactant.....	63
Figure 2.4	EC-SPR data as a function of the number of carbons (CH <sub>2</sub> ) <sub><math>n</math></sub> in the alkyl chain of the surfactant anion. (A) Resonance angle change $\Delta\Theta_{\min}$ recorded at the anodic potential limit. (B) Effective layer thickness $d$ of the surfactant anion adsorbate. (C) Surface concentration/coverage of the surfactant anion adsorbate $\Gamma$ . Data points and error bars are the average and standard deviation of 5 to 15 different Fc(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> SAu SAMs. Lines are linear regressions and $R^2$ is the coefficient of determination.....	69
Figure 2.5	Possible Alkyl Sulfate Adsorbate Structures at the Solid/Aqueous Solution Interface. (A) Hemicylindrical Micelles, (B) Interdigitated Monolayer, and (C) Liquid-Crystalline Bilayer. ....	71



Figure 2.6 Binary mixtures of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  of total concentration of 32 mM. CV as a function of the mole fraction  $\chi$  of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . CVs determined in  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4/\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  are compared to those obtained in  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  solutions of the same concentrations found in the mixtures. .... 75

Figure 2.7 Competitive anion pairing association. (A) Resonance angle  $\Delta\Theta_{\min}$ , recorded at the anodic potential limit, versus logarithm of the  $\text{NaC}_n\text{SO}_4$  molar concentration, where  $n = 8, 10,$  and  $12$ .  $\Delta\Theta_{\min}$  was measured in solutions containing 200 mM of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$  or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . The data for a single series of experiments is presented for each chain length. The filled symbols indicate the  $\Delta\Theta_{\min}$  values recorded in solutions containing only 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  (points arbitrarily placed at the lowest  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration) or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  (no added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ ) at the concentration indicated in the graph. Inset is a plot of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  data indicating the three regions of interest. (B) Surface mole fraction of adsorbed  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$   $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}$ , calculated from  $\Delta\Theta_{\min}$  using eq 8, versus logarithm of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  molar concentration. Data from multiple EC-SPR experiments are shown for each chain length. Curves are fits of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 2.9). .... 77

Figure 2.8 Competitive anion pairing association. Apparent  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  redox potential  $E^{\circ'}$  versus logarithm of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  molar concentration.  $E^{\circ'}$  of  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAMs was measured in solutions containing 200 mM of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . Curve is a fit of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 9). Selected CVs recorded in regions 1 to 3 of the  $E^{\circ'} - \log([\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4])$  plot are compared with those obtained in pure  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  solutions. .... 79

Figure S.1  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAM in 8.1 mM  $\text{NaC}_{12}\text{SO}_{4(\text{aq})}$ . (A) CV (scan rate =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ). (B) Baseline determination (red line) of the anodic segment of the CV in (A) using OriginPro V 8.0 software (Origin Lab Corp.). (C) Anodic segment corrected for the charging current using the baseline shown in (B). (D) Plot of the ferrocenium charge density as a function of the applied potential generated by numerical integration of the curve in (C). (E) Plot of the ferrocenium charge density versus applied potential determined by chronocoulometry. .... 97

Figure S.2 Competitive anion pairing association. Comparison between the resonance angle  $\Delta\Theta_{\min}$  (square symbols) and the refractive index  $n$  (circle symbols) measured at 589 nm and 20 °C versus logarithm of the  $\text{NaC}_{12}\text{SO}_4$  molar concentration. The filled triangle symbol indicates the refractive index of 200 mM of  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and was placed at an arbitrary concentration on the graph.  $\Delta\Theta_{\min}$  and  $n$  were measured for solutions containing 200 mM of  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{NaC}_{12}\text{SO}_4$ . There is a refractive index difference of

0.002 between the solutions of 200 mM NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> and 200 mM NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> / 64 mM NaC<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> (highest concentration of added NaC<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>). ..... 98

Figure S.3 Competitive anion pairing association. Comparison between the resonance angle  $\Delta\Theta_{\min}$  (square symbols) and the refractive index  $n$  (circle symbols) measured at 589 nm and 20 °C versus logarithm of the NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub> molar concentration. The filled triangle symbol indicates the refractive index of 200 mM of NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> and was placed at an arbitrary concentration on the graph.  $\Delta\Theta_{\min}$  and  $n$  were measured for solutions containing 200 mM of NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> and varying concentrations of NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub>. There is a refractive index difference of 0.006 between the solutions of 200 mM NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> and 200 mM NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> / 250 mM NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub> (highest concentration of added NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub>). ..... 99

Figure S.4 Competitive anion pairing association. Apparent Fc/Fc<sup>+</sup> redox potential  $E^{\circ'}$  versus logarithm of the NaC<sub>10</sub>SO<sub>4</sub> molar concentration.  $E^{\circ'}$  of FcC<sub>12</sub>SAu SAMs was measured in solutions containing 200 mM of NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> and varying concentrations of NaC<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>. Curve is a fit of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 9). Selected CVs recorded in regions 1-3 of the  $E^{\circ'}$  - log([NaC<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>]) plot are compared with those obtained in pure NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> or NaC<sub>10</sub>SO<sub>4</sub> solutions. .... 100

Figure S.5 Competitive anion pairing association. Apparent Fc/Fc<sup>+</sup> redox potential  $E^{\circ'}$  versus logarithm of the NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub> molar concentration.  $E^{\circ'}$  of FcC<sub>12</sub>SAu SAMs was measured in solutions containing 200 mM of NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> and varying concentrations of NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub>. Curve is a fit of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 9). Selected CVs recorded in regions 1-3 of the  $E^{\circ'}$  - log([NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub>]) plot are compared with those obtained in pure NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> or NaC<sub>8</sub>SO<sub>4</sub> solutions. .... 101

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

3D	Trois dimensions
$a_{X^-}$	Activité de l'anion
A	Aire de l'électrode
ATR	Réflexion totale atténuée
CCD	Détecteur à barrettes de diode
$C_nSO_4^-$	Alkyle sulfate
CMC	Concentration micellaire critique
$\partial n_{\text{adsorbé}}/\partial c$	Changement de concentration
$\Delta\Theta_{\text{min}}$	Angle de résonance des plasmons de surface
$\Delta d_{\text{film}}$	Changement d'épaisseur
$\Delta E_{fwhm}$	Largeur à mi-hauteur du pic anodique ou cathodique
$\Delta E_p$	Pic splitting
$d_p$	Profondeur de pénétration
$\epsilon_d$	Constante diélectrique du diélectrique
$\epsilon_m$	Constante diélectrique du métal
$\epsilon'_d$	$\epsilon$ réelle du diélectrique
$\epsilon'_m$	$\epsilon$ réelle du métal
$E$	Champ électrique
EC-SPR	Spectroscopie de résonance des plasmons de surface couplée avec l'électrochimie
$e^-$	Électron
$E_i$	Potentiel initial
$E_f$	Potentiel final
$E_{pa}$	Pic anodique
$E_{pc}$	Pic cathodique
$F$	Constante de Faraday
$Fc/Fc^+$	Couple rédox Ferrocène / Ferrocénium
$Fc(CH_2)_{12}SAu$	Ferrocényldodécane-thiolate adsorbé sur un substrat d'or
$\Gamma$	Densité de recouvrement
$\Gamma_{Fc^+}$	Concentration de surface des ferrocéniums électrogénérés
$H$	Champs magnétique

$i$	Courant
$i_a$	Courant anodique
$i_c$	Courant cathodique
$k_{ph}$	Vecteur d'onde du photon
$k_{sp}$	Vecteur d'onde du plasmon
$k_{zm}$	Vecteurs d'onde sur l'axe z dans les milieux métalliques
$k_{zd}$	Vecteurs d'onde sur l'axe z dans les milieux diélectriques
$K$	Constante de formation de la paire ionique
$\lambda$	Longueur d'onde
$v$	Vitesse de balayage
$n_1$	Indice de réfraction du milieu 1
$n_2$	Indice de réfraction du milieu 2
$n$	Nombre d'électron échangé
$Na(CH_2)_nSO_4$	$n$ -alkyle sulfate de sodium
$\Theta$	Angle d'incidence
$\Theta_c$	Angle d'incidence critique
$Q$	Charge associée à l'oxydoréduction
$Q_{Fc^+}$	Charge associée à l'oxydation du ferrocène
QCM	Microbalance de cristal quartz (Cf. Quartz crystal microbalance)
$R$	Constante des gaz parfait
$RS^-$	Thiolate
RSH	Alcanethiol
RSSR	Alkyldisulfide
SAM	Monocouche autoassemblée (Cf. Self-Assembled Monolayer)
SPM	Microscopie à sonde locale (Cf. Scanning probe microscopy)
SPR	Résonance des plasmons de surface (Cf. surface plasmon resonance)
$t$	Temps
T	Température
VC	Voltampérométrie cyclique

*À ma famille,*

*À mon grand Amour,*

## REMERCIEMENTS

Je souhaite commencer ces quelques lignes par exprimer toute ma reconnaissance envers la professeure Badia. Antonella, un immense merci pour m'avoir offert cette grande opportunité d'apprendre et de grandir. Vous êtes une incroyable directrice de recherche, vous m'avez constamment encouragé et épaulé et surtout, vous avez toujours été compréhensive. Vous avez non seulement forgé mes compétences scientifiques, vous avez aussi contribué à l'amélioration de ma personne. Merci pour votre confiance, votre support et vos encouragements tout au long de mon parcours.

Je veux remercier mes collègues avec qui j'ai eu l'immense plaisir de travailler. Merci à vous : Éric pour ta disponibilité, ta patience et toutes tes explications depuis mon arrivée dans le groupe. Catherine, ma complice pour les organisations, pour ta gentillesse et ta fiabilité. Olga, pour ta bonne humeur et ton sourire contagieux. Natyvella, ma grande conseillère, pour ton écoute attentive et ta sagesse. Patricia, notre *Queen AFM*, pour tes conseils et ton incroyable énergie. Je tiens particulièrement à remercier Adeline et Souryvanh. Vous êtes deux personnes formidables avec une joie sans fin, un énorme cœur et une grande générosité. Toutes les deux, vous avez les qualités pour transformer ces journées de laboratoire en véritable moment de bonheur.

Je tiens aussi à remercier mon ancien superviseur Jean-François Masson pour m'avoir donné la chance de m'initier dans le monde de la recherche. Un merci particulier à Ludovic pour m'avoir donné si souvent son fameux commentaire constructif qui m'a aidé à être plus rigoureuse et ordonnée dans mon travail. Je remercie spécialement ma professeure de chimie organique du Collège Jean-de-Brébeuf, Danielle Lapierre, pour m'avoir fait découvrir cette passion pour la chimie.

Je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui m'ont épaulé depuis toujours: mon grand frère Minh, ma cousine Van, mes bonnes amies Vi, Betty, Jacqueline et Annie, et mes amis depuis le baccalauréat, Marie-Christine, Nicolas et JP. Je vous suis extrêmement reconnaissante.

Je tiens absolument à remercier mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour leurs enfants. C'est grâce à vos nombreux sacrifices qu'aujourd'hui, je possède tous les outils nécessaires pour réussir. Votre amour, votre support, votre temps et votre patience m'ont permis de devenir celle que je suis maintenant. J'ai une chance extraordinaire d'avoir des parents comme vous. Merci pour tout.

Finalement, je souhaite remercier du fond du cœur mon grand Amour, ma petite licorne adorée, mon prince charmant, mon fiancé Ken. Merci d'être toujours présent à mes côtés, de prendre soin de moi, de m'encourager à m'améliorer et me donner le meilleur support inimaginable. À travers tous les hauts et les bas possibles, ma vie sera toujours belle auprès de toi. Merci pour toutes tes petites et tes grandes attentions qui font de moi la femme la plus chanceuse, heureuse et comblée du monde.

## CHAPITRE I : INTRODUCTION

### 1.1 Motivation

L'intérêt pour le domaine de l'ingénierie des surfaces nanostructurées est en plein essor depuis deux décennies. Des recherches se concentrent sur les monocouches auto-assemblées (SAMs)<sup>1</sup>. Les SAMs intriguent les chercheurs dans le domaine de la nanochimie, particulièrement celles constituées d'alcanethiols puisqu'elles permettent une vaste chimie de surface avec les métaux nobles, tel que l'or. La stabilité chimique intrinsèque de ces SAMs permet la fabrication bien définie, flexible et simple d'interfaces organiques avec un contrôle important sur les propriétés des matériaux (métal, oxyde métallique et semi-conducteur)<sup>1</sup>. De plus, il est possible de fonctionnaliser ces alcanethiols afin d'obtenir des groupements spécifiques en bout de chaîne, tel un alcool, un acide carboxylique, un ferrocène, un oligonucléotide, un récepteur biologique.

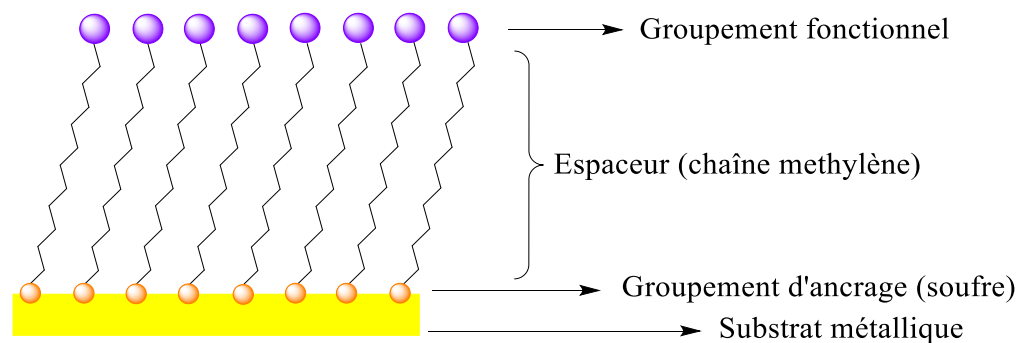
La recherche présentée dans ce mémoire se concentre sur les SAMs électroactives, où les molécules peuvent être activées par le phénomène d'oxydoréduction en appliquant un potentiel électrique. La nature robuste de ces SAMs leur permet de garder leur structure intégralement lorsque la plage de potentiel de stabilité de la SAM est respectée. Avec ce type de système, il est possible de contrôler avec précision l'état rédox des molécules sur la surface du métal selon le potentiel appliqué. Ce grand avantage facilite l'étude des phénomènes de transfert d'électrons à l'interface de l'or<sup>2</sup>. Les interactions d'appariement d'anions suite à l'oxydation du ferrocène en ferrocénium seront exploitées pour organiser des tensioactifs anioniques à l'interface SAM/solution aqueuse.

## 1.2 Les monocouches auto-assemblées – Self-assembled monolayers (SAMs)

L'étude fondamentale sur les phénomènes de surface se penche régulièrement sur les monocouches auto-assemblées<sup>1</sup>. Les SAMs sont des assemblages de molécules organiques qui se forment spontanément en s'adsorbant sur une surface solide. Elles sont ultraminces (1–3 nm) et leur organisation se crée par l'adsorption spontanée de molécules organiques sur un substrat métallique ou semi-conducteur en une structure cristalline ou semi-cristalline<sup>1</sup>. L'auto-assemblage est possible grâce aux interactions entre les molécules et le substrat en plus des forces intermoléculaires qui se créent entre elles. Ce concept a été introduit en 1946 par Zisman et ses collaborateurs en préparant une SAM par adsorption d'un agent tensioactif sur un substrat de platine<sup>3</sup>. D'autres systèmes de SAMs ont été élaborés : des organo-silanes sur de l'oxyde de silicium, des alcanes avec des fonctionnalisations acides sur des oxydes métalliques (ex : AlO, AgO, etc.) et des organosulfures sur des métaux nobles (Ag, Au, Cu, Pd ou Pt)<sup>4</sup>.

Toutes les composantes d'une SAM jouent un rôle essentiel, notamment pour son arrangement sur la surface, sa densité moléculaire de surface et sa réactivité par rapport à son groupement fonctionnel. Les molécules utilisées pour former une SAM comportent trois parties distinctes (Figure 1.1) : 1) une fonctionnalité chimique en bout de tête qui a une affinité avec la surface et qui sert d'ancrage, 2) un groupe espaceur qui sert à définir l'épaisseur de la monocouche et l'organisation moléculaire, et 3) un groupement terminal qui caractérise le fonctionnement de la monocouche.



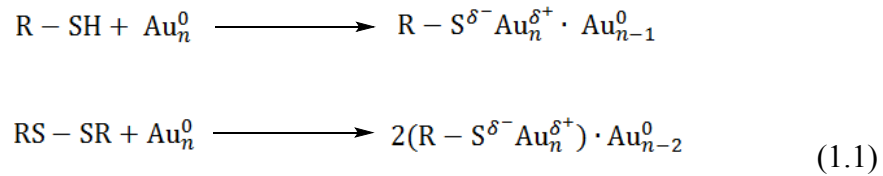


**Figure 1.1** Illustration d'une monocouche autoassemblée d'un dérivé  $\omega$ -alkanethiolate sur un substrat d'or.<sup>5</sup>

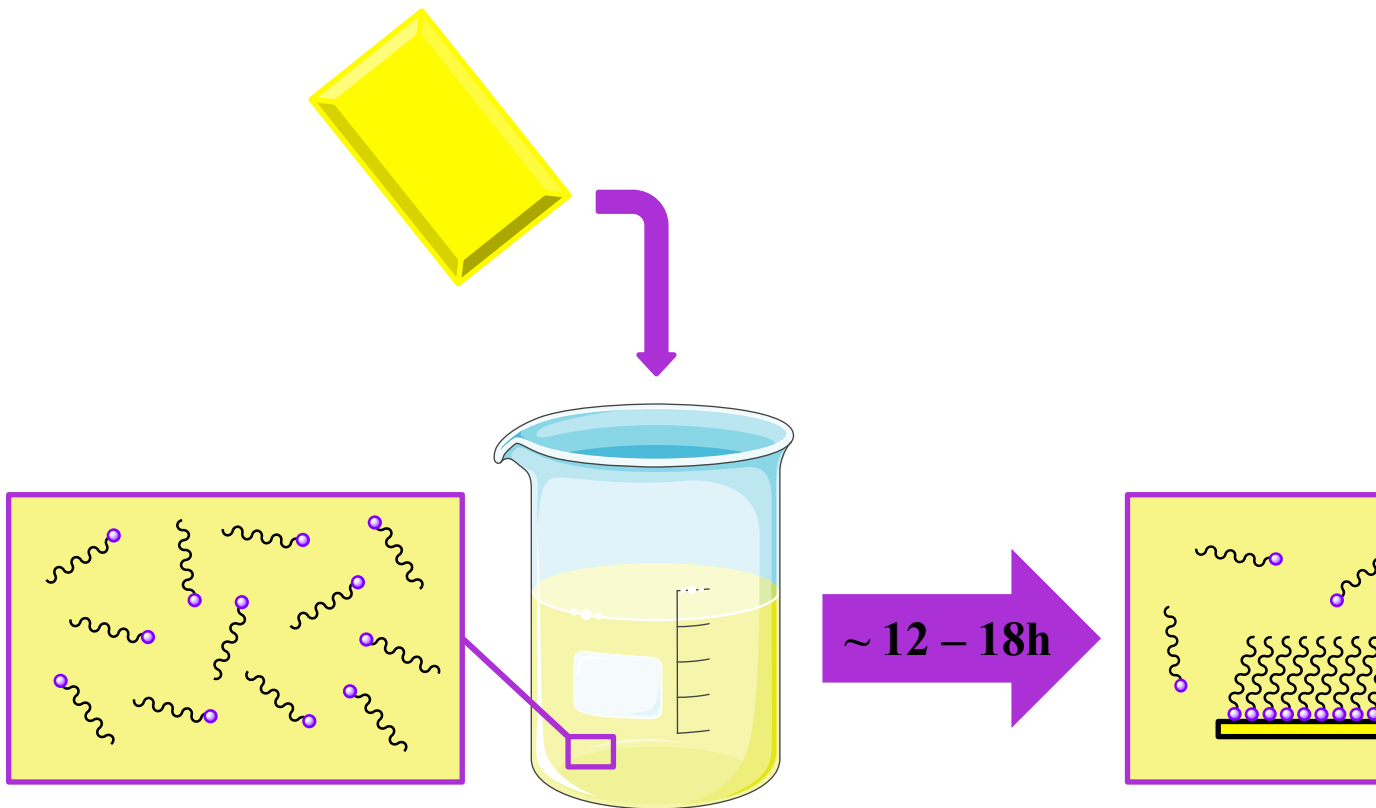
La densité de paquetage de la SAM et la séparation intermoléculaire dépend de la densité ou de la cristallographie des sites de liaisons de surfaces et des domaines moléculaires des groupes espaceurs et des terminaisons de groupe<sup>1</sup>. L'ordre et l'orientation moléculaire dépendent de plusieurs types d'interactions intermoléculaire : van der Waals, forces électrostatiques, liaisons hydrogènes. Les propriétés interfaciales (ex : hydrophobicité/hydrophilicité, réactivité chimique, une activité/reconnaissance biologique, une réaction d'oxydoréduction) dépendent du groupe terminal, ce qui permet une grande versatilité quant à son choix<sup>6,7</sup>. En sélectionnant l'espaceur et le groupement terminal approprié, il est possible de générer des surfaces organiques bien définies avec les fonctionnalités désirées.

Les SAMs les plus étudiées sont celles dérivées de la chimisorption d'alkanethiols (RSH) ou d'alkyldisulfides (RSSR) à une surface d'un métal noble<sup>1</sup>. Parmi ces métaux, l'or est le substrat le plus utilisé pour la fabrication d'un film<sup>4</sup> puisqu'il est relativement inerte, ce qui facilite les manipulations sous conditions atmosphériques<sup>8</sup>. Les recherches réalisées par Nuzzo et Allara effectuées en 1983 ont démontré la formation spontanée du groupement thiolate (RS<sup>-</sup>) des organosulfures lorsqu'ils entrent en contact avec l'or<sup>9</sup>.

La chimisorption est résumée par ces deux équations<sup>10</sup>:



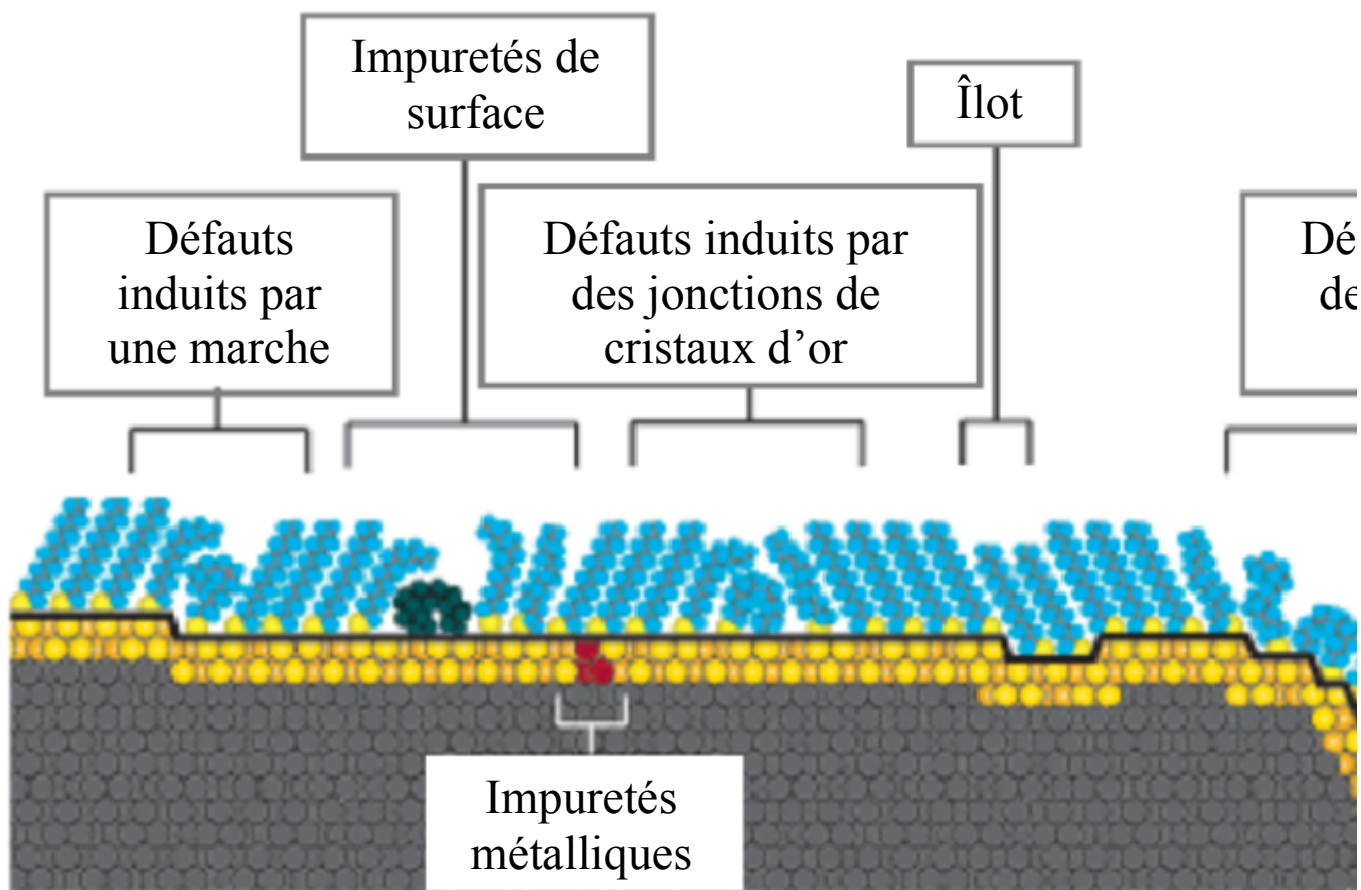
Des études spectroscopiques IR<sup>9,11-13</sup> et Raman<sup>14,15</sup> ont montré la rupture du lien S-H et S-S par la disparition de leurs bandes d'élongation. Les thiols ont la caractéristique spécifique de se lier à l'or avec une forte affinité en formant une liaison covalente Au-S ayant une force d'environ 40-50 kcal/mol<sup>6,8,16,17</sup>. Des expériences en spectroscopie de photoélectrons confirment ce caractère covalent en prouvant que l'atome de soufre du thiol subit une réduction pour devenir un thiolate<sup>18</sup>. Étant très robuste, cette liaison chimique a la capacité de supporter différentes conditions (température, solvant, pH et potentiel appliqué)<sup>1</sup>.



**Figure 1.2** Illustration d'une préparation de SAM d'alcanethiolates sur un substrat en verre recouvert d'un film d'or.

La préparation de ces monocouches est très simple (Figure 1.2). La surface d'un substrat (par exemple du verre, du silicium ou du mica) est recouverte d'un mince film d'or déposé par évaporation ohmique, par déposition physique en phase vapeur, par pulvérisation cathodique, par électrodéposition ou par faisceau électronique<sup>1</sup>. Le substrat est incubé dans une solution d'alcanethiols diluée (~1 à 10 mM) durant 12 à 18 heures à température ambiante. Le substrat est ensuite rincé avec le solvant d'incubation pour éliminer les molécules physisorbées. Finalement, le substrat est séché par un gaz inerte (azote ou argon).

Ces substrats sont compatibles avec plusieurs techniques analytiques telles que la résonance des plasmons de surface (SPR), la microbalance à cristal quartz (QCM), la microscopie à sonde local (SPM) et en électrochimie<sup>1</sup>.



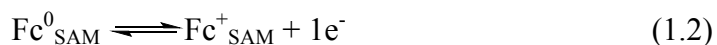
**Figure 1.3** Représentation des différents types de défauts et leurs conséquences sur une monocouche auto-assemblée d'alkanethiolates. Figure modifiée de la référence<sup>1</sup>.

L'auto-assemblage est un processus de chimisorption et physisorption complexe dirigé par la thermodynamique. L'arrangement des molécules adsorbées est toutefois imparfait puisqu'une SAM contient toujours des défauts intrinsèque (induits par les jonctions de cristaux d'or) et extrinsèque (facteurs externes)<sup>1</sup> (Figure 1.3). Plusieurs facteurs sont en cause de ces défauts de surface: la propreté du substrats, le mode de préparation, la pureté de la solution d'incubation. Pour assurer une bonne reproductibilité de la SAM, il y a plusieurs paramètres à prendre en compte tels que la méthode de fabrication du substrat, la concentration du thiol, le temps d'incubation et la pureté du substrat<sup>1</sup>.

## 1.2 Les monocouches de ferrocénylalkanethiolates auto-assemblées

L'étude sur le développement de surfaces réagissant à des stimulus externes fait l'objet de plusieurs recherches<sup>19</sup>. L'intérêt est de rendre ces surfaces sensibles à la réponse d'un stimulus environnemental et de construire des surfaces à propriétés commutables («switchable surfaces»). En appliquant un potentiel électrique, il est possible de permettre aux constituants d'une SAM rédox d'être dans deux états discrets : l'état oxydé et l'état réduit. Plusieurs groupes de recherche utilisent des techniques électrochimiques afin de développer des stratégies permettant un contrôle dynamique des propriétés interfaciales. Par exemple, l'équipe de Whitesides a prouvé qu'il est possible de modifier la mouillabilité d'une SAM de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  suite à l'application d'un potentiel<sup>7,20</sup>. L'électrode possède une surface hydrophobe et lorsque les ferrocènes sont oxydés, la surface devient hydrophile et permet l'écoulement de la solution aqueuse. Cette différence de mouillabilité peut servir à contrôler le transport de liquide dans des dispositifs électroanalytiques<sup>7</sup>.

Les monocouches électroactives les plus étudiées sont celles ayant une terminaison ferrocène<sup>5</sup>. La SAM est fonctionnalisée avec un ferrocène en bout de chaîne, ce qui permet une réaction rédox en surface donc une bonne électrochimie reproductible. Il est un bon candidat puisqu'il possède une cinétique de transfert électronique réversible, un potentiel d'oxydation bas et un couple d'oxydant-réducteur ferrocène/ferrocénium stable lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode<sup>21</sup>. Ce couple possède un processus électrochimique qui consiste à une réaction d'oxydoréduction réversible à un électron<sup>2,22,23</sup> :



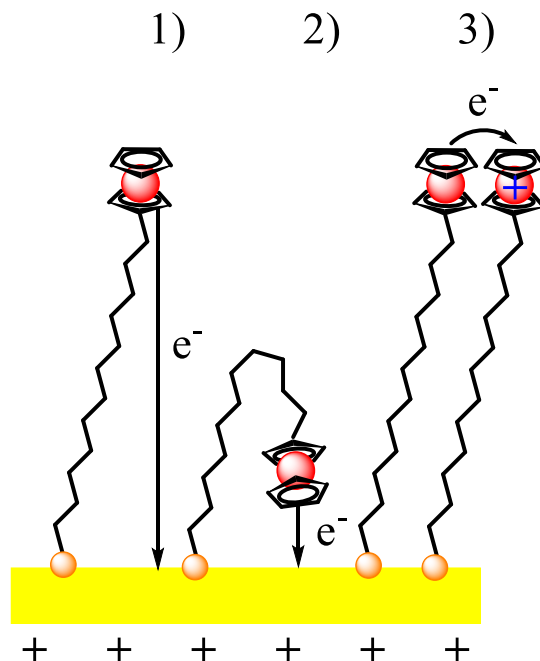
Cette étape est un transfert électronique qui crée l'espèce  $\text{Fc}^+_{\text{SAM}}$ . Pour que la réaction se produise, la présence de l'anion est nécessaire. L'adsorption des anions à la surface de la SAM est initiée par cette réaction d'appariement d'ions:



$$K = \Gamma_{\text{Fc}^+\text{X}^-} / \Gamma_{\text{Fc}^+} a_{\text{X}^-} \quad (1.4)$$

L'équation 1.4 représente la constante d'équilibre du mécanisme de la réaction 1.3 où  $K$  est la constante de formation de la paire  $\text{Fc}^+\text{X}^-$  et  $a_{\text{X}^-}$  est l'activité de l'anion en solution. L'appariement 1:1 du contre-anion avec le  $\text{Fc}^+$  neutralise l'excès de charge créée à l'interface de la SAM/solution aqueuse durant le processus d'oxydoréduction<sup>24,25</sup>. Les interactions d'appariement d'ions entre les ferrocéniums et les contre-anions ne sont pas simplement gouvernées par un phénomène électrostatique. En effet, certains anions peuvent être plus efficacement jumelés que d'autres, dépendamment de leur caractère hydrophobe<sup>26</sup>. Cette efficacité provient de la capacité du contre-anion à stabiliser l'environnement créé par le couple hydrophobe ferrocène/ferrocenium<sup>23</sup>.

Le transfert d'électrons entre la surface de l'électrode d'or et le groupement ferrocène terminal se fait généralement par effet tunnel à travers le milieu diélectrique constitué de chaînes alkyles de la SAM et à travers les défauts<sup>27</sup>. Il existe aussi d'autres possibilités de transfert: des ferrocènes dans les sites défauts peuvent échanger des électrons avec la surface d'or, un ferrocène peut échanger son électron à un autre ferrocène pour se transformer en ferrocénium et un saut électronique est possible (Figure 1.4). Peu importe le type d'interaction, il y a un échange direct d'électron.



**Figure 1.4** Schéma montrant les trois mécanismes de transfert d'électrons possibles pour l'oxydation des ferrocènes de la SAM. 1) Transfert d'électron par effet tunnel à travers une couche diélectrique, 2) transfert direct d'électron du ferrocène à la surface d'or chargée positivement dans des régions de défauts et 3) transfert d'électron à un ferrocénium voisin dans des régions compactes. Figure reproduite de la référence<sup>28</sup>.

L'électrochimie du ferrocène en surface diffère de celle en solution puisqu'il est nécessaire de neutraliser la charge positive en excès générée à l'interface de la solution SAM/électrolyte lors de l'oxydation du Fc en Fc<sup>+</sup>. De plus, le ferrocénium sous forme de SAM occasionne un encombrement stérique créée par le groupement en tête<sup>29</sup>. Des changements structuraux peuvent survenir lorsque la monocouche est sous sa forme oxydée (par rapport à l'état réduit) par le pairage d'ion au ferrocénium<sup>22</sup>. La nature de l'anion influence l'allure du voltampérogramme dépendamment du nombre de ferrocènes en surface oxydés, du courant du pic anodique, de la largeur à mi-hauteur du pic anodique, de la séparation entre les pics anodique et cathodique.

Les groupements ferrocènes sont connus pour être encombrant sur la surface. L'introduction d'un espaceur inerte en électrochimie permettra de réduire les interactions directes entre le ferrocène et la surface d'or. L'or est une bonne plateforme pour des processus d'oxydoréduction puisque le lien S-Au est robuste sur une grande plage de potentiel (entre -0.1 et 0.9 V vs Ag/AgCl)<sup>2,23,29-31</sup>. Dans le cadre des travaux pour ce mémoire, les ferrocényldodécane-thiols chimisorbés sur des surfaces d'or (FcC<sub>12</sub>SAu) sont exploités.

Ce modèle est utilisé dans le cadre de ce projet de maîtrise pour une étude sur le contrôle de l'assemblage/l'agrégation sur une surface. Une organisation peut survenir grâce à des interactions de van der Waals, de ponts hydrogène, électrostatiques, biologiques. Chaque groupement spécifique ont leur propre interactions, mais lorsqu'ils sont mélangés, ils sont généralement aléatoire. Un avantage à utiliser un potentiel comme stimulus externe est le contrôle de la charge formée par une réaction d'oxydoréduction. Il est alors possible de contrôler le nombre de molécules adsorbées et leurs états d'organisation.

### 1.3 Caractérisation électrochimique de SAMs de ferrocénylalkanethiols

La caractérisation électrochimique est une méthode d'électroanalyse simple d'utilisation et accessible pour mesurer les réactions faradiques de SAMs électroactives<sup>32</sup>. L'avantage de cette méthode est la possibilité de contrôler électroniquement les interactions électrostatiques des molécules à la surface de l'électrode soit en réglant l'orientation, le recouvrement de la surface et l'organisation de l'adsorbat.

Cette technique se fait dans une cellule fermée contenant trois électrodes connectées à un potentiostat: 1) de travail, 2) de référence et 3) auxiliaire. L'électrode de travail est le support sur lesquelles les réactions électrochimiques ont lieu sous les conditions nécessaires. L'électrode de référence possède un potentiel interne connu et



fixe. Le courant circule entre l'électrode de travail et auxiliaire. Cette technique mesure le courant généré à l'électrode de travail suite à l'application d'un potentiel à une plage de potentiel et une vitesse constante définies. Ces électrodes se retrouvent dans une solution dite électrolyte de support (ions non-électroactifs). Son rôle consiste à réduire la résistance interne de la solution et de diminuer la migration des espèces rédox.

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique électrochimique utilisée pour caractériser les réactions faradiques de monocouches électroactives. Le courant ( $i$ ) généré à l'électrode de travail est mesuré en fonction du potentiel appliqué balayé entre deux potentiels ( $E_i$  et  $E_f$ ) à une vitesse linéaire fixe<sup>2</sup>. Plus le potentiel augmente, le nombre d'espèces oxydées augmente. Les espèces à l'état réduit sont transformées à l'état oxydé.

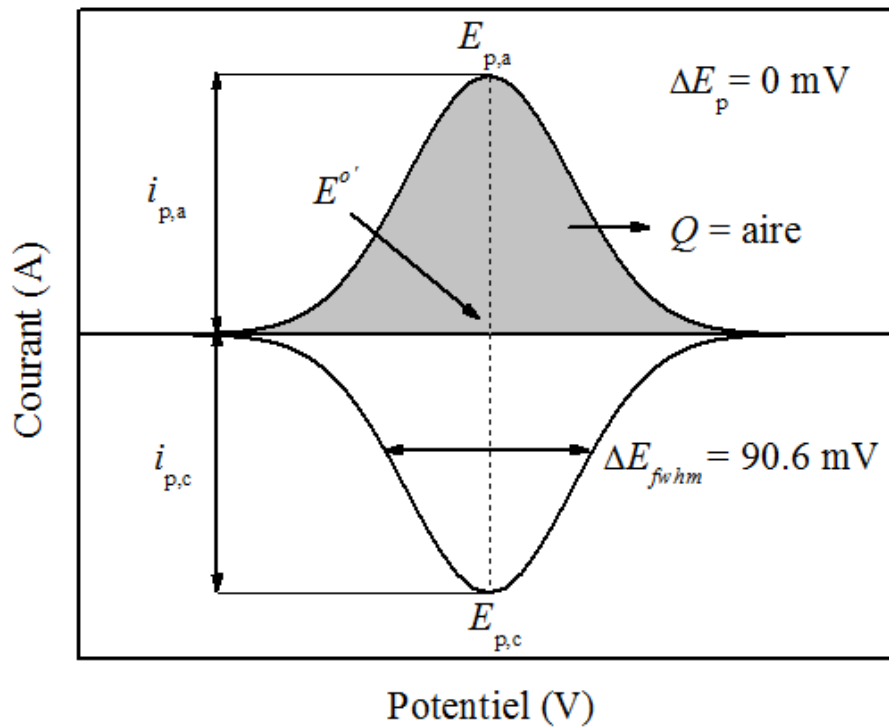
Les paramètres électrochimiques du processus d'oxydoréduction (équation 1.5) sont les courants anodique ( $i_a$ ), cathodique ( $i_c$ ), les potentiels des pics anodique ( $E_{p,a}$ ) et cathodique ( $E_{p,c}$ ) et le potentiel rédox apparent ( $E^{o'}$ ).

$$E^{o'} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (1.5)$$

Le potentiel d'oxydoréduction décrit par l'équation 1.5 permet d'évaluer le niveau d'énergie d'un groupement électroactif immobilisé sur une surface. Dans le cas du couple Fc/Fc<sup>+</sup>, le  $E^{o'}$  est sensible à la densité moléculaire et l'organisation des FcC<sub>n</sub>SAu dans la SAM, et du degré d'hydratation et de sa concentration de l'anion de la solution électrolytique. Un déplacement vers les potentiels plus négatifs signifie que le processus d'oxydoréduction est favorable, tandis que le contraire signifie qu'il nécessite plus d'énergie pour oxyder le groupement terminal de la surface puisqu'il est plus difficile de lui faire céder son électron. Le courant de pic dans un système immobilisé est défini par l'équation suivante<sup>32</sup>:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A v}{4RT} = \frac{nFQv}{4RT} \quad (1.6)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  est la constante de Faraday,  $A$  est l'aire de l'électrode de travail,  $\Gamma$  est la densité de recouvrement de surface du groupement électroactif,  $Q$  est la charge associée à l'oxydation ou la réduction,  $v$  est la vitesse de balayage,  $R$  est la constante des gaz parfait et  $T$  est la température absolue. Le courant du pic anodique  $i_a$  ou cathodique  $i_c$  est linéairement proportionnel à la vitesse de balayage  $v$  pour les espèces rédox confinée sur une surface. La charge  $Q$  est calculée en intégrant l'aire sous le pic anodique ou cathodique suite à une correction du courant de charge.



**Figure 1.5** Cas idéal d'un voltampérogramme cyclique pour une monocouche d'espèces rédox adsorbée à une électrode.

Le VC idéal (Figure 1.5) d'une monocouche d'espèces rédox adsorbées sur la surface d'une électrode suit la relation de Nernst et tous les sites électroactifs sont équivalents (isotherme de Langmuir) donc il n'y a pas d'interactions entre eux. Pour une

réaction idéale Nernstienne, les espèces confinées à la surface vont suivre la relation suivante<sup>32</sup>:

$$\Delta E_{fwhm} = 3.53 \frac{RT}{nF} = \frac{90.6}{n} mV \text{ à } 25^\circ C \quad (1.7)$$

où  $\Delta E_{fwhm}$  est la largeur à mi-hauteur du pic anodique ou cathodique. Si le VC a l'allure d'une gaussienne, elle a un  $\Delta E_{fwhm}$  de 90,6 mV lorsqu'il y a un électron d'échangé. Ce paramètre permet de quantifier expérimentalement les interactions des sites rédox subit à la surface de l'électrode.

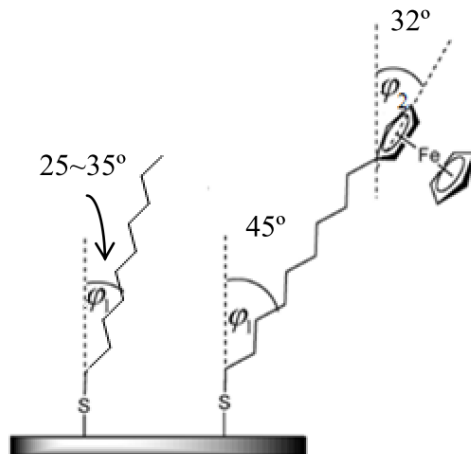
Le pic «splitting» ( $\Delta E_p$ ) est la différence entre le potentiel du pic anodique et cathodique. Un VC idéal ne devrait pas avoir de séparation entre ces deux pics, donc valoir 0. Expérimentalement, il est difficile d'obtenir un profil idéal et l'isotherme de Langmuir. Lorsque le  $\Delta E_p$  est supérieur à 0 et que le  $\Delta E_{fwhm}$  n'est pas 90,6 mV, cela signifie qu'il y a des interactions attractive ou répulsive entre les groupements électroactifs. Ils provoquent un changement structural au sein de la SAM ayant un ferrocène en bout de chaîne, par exemple une réorientation des espèces adsorbées et l'expansion du volume de la SAM lors de la formation de pairage d'ions<sup>22</sup>. Ils changent en fonction de la couverture de l'espèce rédox sur la surface et leurs pics de courant qui ne dépendent pas directement de la vitesse de balayage sont typiquement associés aux interactions latérales des groupements rédox. La présence de plusieurs vagues voltampérométriques est attribuée à l'existence de micro-environnements électrochimiques distincts des terminaisons rédox<sup>33</sup>.

Un VC idéal indique que tous les sites rédox sont équivalents et n'ont pas d'interactions entre eux. Cependant, une SAM pure ne montre jamais ce type de VC puisqu'il y a toujours une hétérogénéité des sites rédox agrégés, dans les frontières et dans les sites défauts du substrat. Les SAMs de  $FcC_nSAu$  en sont de bons exemples puisque les groupements ferrocènes sont encombrants, leurs VCs sont typiquement non-idéaux. Il existe deux types de population au sein de la SAM tel que présenté à la figure 1.7A. Ces

défauts morphologiques mènent à l'apparition de différents environnements rédox. Il y a donc l'apparition de pics rédox supplémentaires<sup>33</sup>.

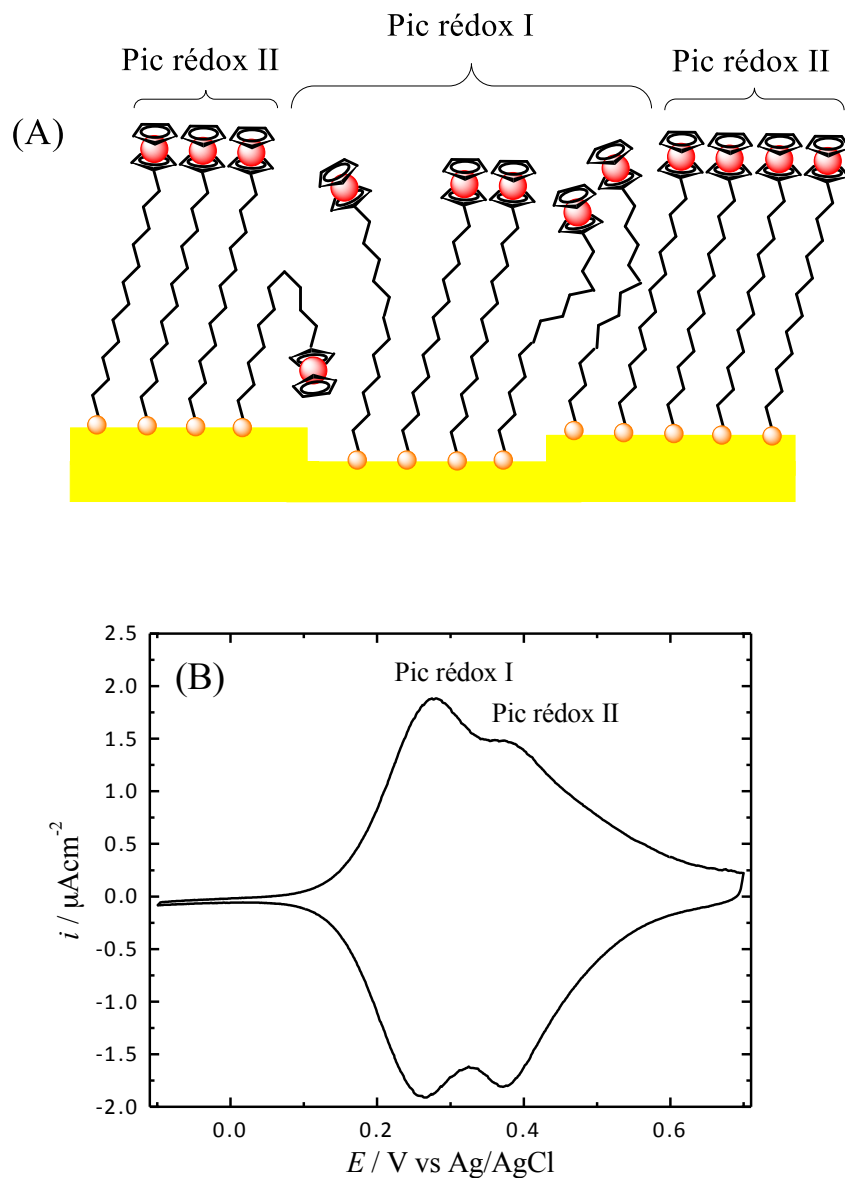
Lorsque la taille de la sphère d'hydratation est petite, l'appariement d'anions avec le ferrocénium est plus efficace dans un environnement non-polaire de la SAM. Ce phénomène est inverse lorsque les ferrocènes sont en solution. En effet, lorsque ces derniers sont greffés sur une surface, ils sont physiquement plus proches les uns des autres. Ils nécessitent donc des potentiels plus élevés qu'en solution dus aux interactions électrostatiques répulsives<sup>32</sup>. L'effet contraire est observé en solution puisqu'il n'y a pas de préférences pour des anions hydrophobes.

Les chaînes alkyles adoptent une inclinaison ( $\varphi$ ) de 30° par rapport à la normale et sont espacées de 0.424 nm pour maximiser les interactions latérales de van der Waals<sup>34</sup> (Figure 1.6). Il en résulte une densité de recouvrement ( $\Gamma$ ) de  $7.8 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup><sup>28,35</sup>. La tête du ferrocène de la SAM possède un diamètre de 0.66 nm, ce qui lui confère une plus petite densité de recouvrement ( $\Gamma = 4.6 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>)<sup>28</sup>. Il y a moins de molécules qui recouvrent la surface, donc plus d'espace entre elles ce qui entraîne une diminution des forces de van der Waals. Cette SAM est donc moins organisée par rapport à une SAM d'alcanethiols. Des analyses en spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X («Near-edge X-ray absorption fine structure» ou NEXAFS) montrent une plus grande inclinaison des chaînes d'alcanethiols à cause des groupements terminaux volumineux. En effet, il a été démontré que les chaînes sont inclinées de 45° par rapport à la normale pour justement minimiser les interactions intermoléculaires<sup>36</sup>.



**Figure 1.6** Schéma définissant l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles ( $\phi_1$ ) dans des SAMs de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SAu}$  (à gauche) et  $\text{FcC}_9\text{SAu}$  (à droite) et l'orientation du ferrocène ( $\phi_2$ ) par rapport à la normale de la surface. Figure reproduite de la référence<sup>36</sup>.

La figure 1.7B montre un CV typique d'une SAM pure de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  ayant comme solution électrolyte 1 M  $\text{NaClO}_4$  / 10 mM  $\text{HClO}_4$  à 10 mV/s. Le  $\text{ClO}_4^-$  est un anion hydrophobe qui se paire très bien aux groupements ferrocénium avec une stoechiométrie 1:1<sup>42,43</sup>. Le premier pic représente les groupements ferrocéniums adsorbés aux défauts de surface. Ils sont plus éloignés les uns des autres alors il y a moins d'interactions latérales entre les têtes, d'où son potentiel plus bas que l'autre pic représentant une partie de la SAM plus ordonnée.



**Figure 1.5** A) Illustration des deux types de population possible. B) Représentation d'un voltampérogramme cyclique pour une SAM pure de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  dans 1 M  $\text{NaClO}_4 / 10 \text{ mM HClO}_4$  à 10 mV/s.

Le transfert d'électrons et l'appariement d'anions mènent à un changement de structure de la SAM à cause de la contrainte stérique générée. Son recouvrement s'étend de 10 à 20  $\text{cm}^3/\text{mol}$  lorsque le ferrocène est transformé en ferrocénium<sup>29</sup>. Des études en

SPR et ellipsométrie ont démontré la variation d'épaisseur entre la couche réduite et oxydée est de 0.09 à 0.3 nm selon plusieurs auteurs<sup>37-40</sup>. D'autres études en spectroscopie infrarouge ont suggéré que ce changement d'épaisseur était relié à une réorientation des molécules sur la surface dû à l'encombrement stérique des ferrocènes<sup>41</sup>.

Si le potentiel rédox standard ( $E^\circ$ ) des groupements ferrocène dans la SAM  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  était connu, la constante de la formation ( $K$ ) de la paire d'ions  $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  (éq 1.8) pourrait être quantitativement déterminée en utilisant l'équation de Nernst pour les réactions de transfert d'électrons et d'appariement d'ions:

$$E^{\circ'} = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{\Gamma_{\text{Fc}}}{\Gamma_{\text{Fc}^+\text{X}^-}} K - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{X}^-} \quad (1.8)$$

où  $\Gamma_{\text{Fc}}$  and  $\Gamma_{\text{Fc}^+\text{X}^-}$  représentent le recouvrement de ferrocène en surface et de ferrocénium appariée à l'ion à la  $E^{\circ'}$  et  $a_{\text{X}^-}$  est l'activité de l'anion  $\text{X}^-$  en solution.

La concentration de surface des ferrocéniums électrogénérés ( $\Gamma_{\text{Fc}}$ ) est déterminée en utilisant l'équation 1.9 :

$$\Gamma_{\text{Fc}^+} = \frac{Q_{\text{Fc}^+}}{nFA} \quad (1.9)$$

Le  $Q_{\text{Fc}^+}$  est la charge associée avec le ferrocène oxydé déterminée par l'intégration du pic faradique anodique corrigée (charge non faradique),  $n$  représente le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique ( $n = 1$  pour l'oxydation du ferrocène en ferrocénium),  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ mol}^{-1}$ ) et  $A$  est l'aire de la surface de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  exposé à la solution électrolytique<sup>44</sup>.

Il est possible de suivre le changement de propriétés physico-chimiques de la surface électroactive en fonction du stimulus externe. Les SAMs de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  ont des propriétés interchangeable intéressantes pour la microélectromécanique, pour la cinétique de transferts électroniques<sup>19</sup> d'où l'étude de l'appariement d'anions aux ferrocéniums dans le cadre de ce mémoire. L'avantage d'utiliser cette SAM est qu'elle est

à la fois sensible à son environnement rédox local et à la taille de l'électrolyte anionique<sup>28,45,46</sup>.

#### 1.4 La spectroscopie de résonance de plasmons de surface (SPR)

Durant les vingt dernières années, plusieurs recherches ont été menées afin de développer des capteurs optiques utiles pour mesurer des réponses chimiques et biologiques<sup>47</sup>. Il existe une large gamme de méthodes dont l'ellipsométrie, la spectroscopie, l'interférométrie, l'électrochimie et la spectroscopie de résonance des plasmons de surface<sup>48</sup>. Elles ont un grand potentiel pour la caractérisation de couches minces<sup>49</sup> et pour le suivi des processus aux interfaces métalliques<sup>50</sup>. La plupart des articles scientifiques exploitent les biocapteurs optiques par la SPR afin d'étudier les interactions biomoléculaires. La SPR est devenue populaire puisqu'elle a un grand potentiel pour l'analyse *in situ* des interactions biologiques spécifiques en surface sans avoir recours à un marquage de molécules.

Les plasmons de surface ont été découverts par Ritchie en 1957<sup>51</sup>. En 1968, Otto démontre qu'il est possible de les générer à partir de la lumière<sup>52</sup>. La spectroscopie SPR est une technique extrêmement sensible sert à observer des phénomènes moléculaires et des interactions biologiques spécifiques en surface en temps réel. Par exemple, il est possible d'étudier l'adsorption et la désorption interfaciale de molécules ou les changements physico-chimiques (la réorientation moléculaire, protonation/déprotonation) se produisant à l'interface d'un métal et d'un milieu diélectrique (eau, air, solvant)<sup>53-55</sup>. Les conditions nécessaires pour obtenir cette résonance sont très sensibles aux variations d'indice de réfraction du milieu adjacent au métal, d'où son utilisation comme sonde pour étudier les phénomènes moléculaires.

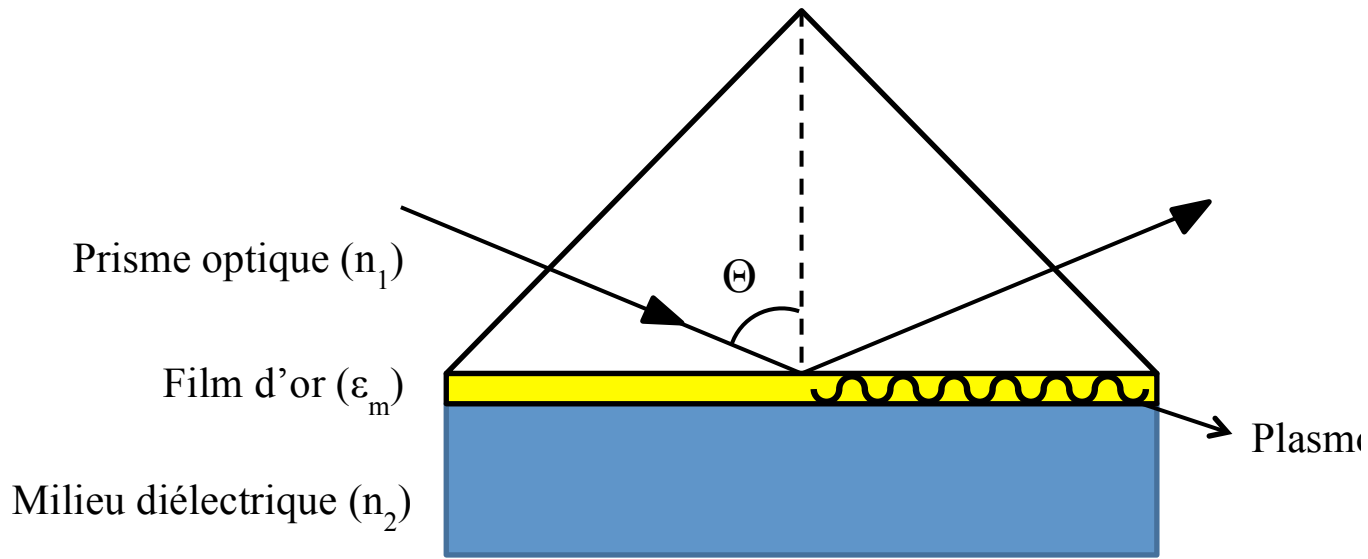
Le principe de détection repose sur un phénomène physique qui découle de l'oscillation collective de densité de charge des électrons libres du métal<sup>47</sup>. La



spectroscopie SPR est basée sur les propriétés optiques des films métalliques où la résonance des plasmons de surface est une oscillation de la densité de charge. Celle-ci existe à l'interface de deux milieux ayant des constantes électriques de signes opposés (un métal et un milieu diélectrique).

Pour exciter le plasmon de surface, la lumière incidente doit être polarisée perpendiculairement au plan du substrat. Une composante de la lumière polarisée correspondant à l'énergie du plasmon va interagir et exciter les électrons libres du métal. Puis à un angle précis, elle est absorbée et induit une oscillation ondulatoire des électrons libres (la résonance des plasmons). L'onde polarisée P est le vecteur magnétique perpendiculaire à la direction de la propagation de l'onde polarisée S et est parallèle à l'interface<sup>47</sup>. Il y a une création d'onde évanescente électromagnétique lorsque la fréquence optique des photons est en accord avec celle des électrons à la surface du métal. Au bon angle d'incidence du faisceau lumineux, le champ électromagnétique de la lumière incidente polarisée-p pénètre dans la couche métallique. Son énergie est alors transférée aux électrons du métal, ce qui produit des plasmons de surface à l'interface. Suite au transfert d'énergie, l'intensité de la lumière réfléchie est diminuée.

Les plasmons de surfaces sont des ondes électromagnétiques de surface qui se propagent parallèlement à l'interface métal/diélectrique ( $\sim 10-100 \mu\text{m}$ ) en  $x$  et  $y$  de la lumière à l'interface des deux milieux (Figure 1.8). Cette onde électromagnétique possède un champ vectoriel qui est à son maximum à l'interface des milieux. La décadence de l'onde évanescente se fait de façon exponentielle dans le milieu diélectrique ( $n$  le plus bas) (axe  $z$ ).



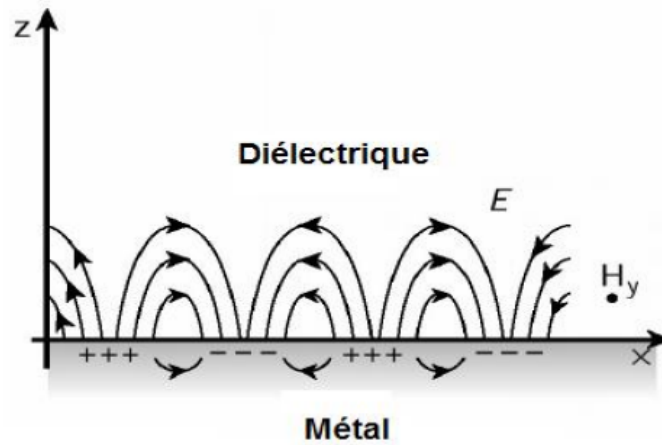
**Figure 1.8** Illustration de l'excitation des plasmons de surface à un angle d'incidence  $\Theta$  dans la configuration ATR-Kretschmann. Image reproduite de la référence<sup>57</sup>.

L'équation simplifiée de Maxwell (éq. 1.10) explique la relation entre le champ et la charge électrique, et le courant électrique (Figure 1.9). L'excitation des plasmons de surface nécessite la conservation de l'énergie et du moment quantique des particules lorsque le photon se transforme en plasmon. Elle décrit les conditions convenables pour la génération et la dispersion des plasmons de surface qui peuvent seulement exister à l'interface des deux matériaux de constantes diélectriques opposées :

$$\frac{k_{zm}}{k_{zd}} = -\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} \quad (1.10)$$

où  $k_{zm}$  et  $k_{zd}$  représentent les vecteurs d'onde sur l'axe  $z$  dans les milieux métalliques (m) et diélectriques (d) à l'interface.  $\epsilon_m$  et  $\epsilon_d$  sont leurs constantes diélectriques.

Lorsque l'amplitude et la direction du vecteur d'onde du photon  $k_{ph}$  sont de valeurs égales à ceux du plasmon  $k_{sp}$  pour les mêmes fréquences d'ondes, les conditions de résonance sont satisfaites<sup>56</sup>.



**Figure 1.9** Illustration du champ électromagnétique associé à la propagation des plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique.

Les plasmons de surfaces obéissent à la relation de dispersion suivante :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_d \epsilon'_m}{\epsilon'_d + \epsilon'_m}} \quad (1.11)$$

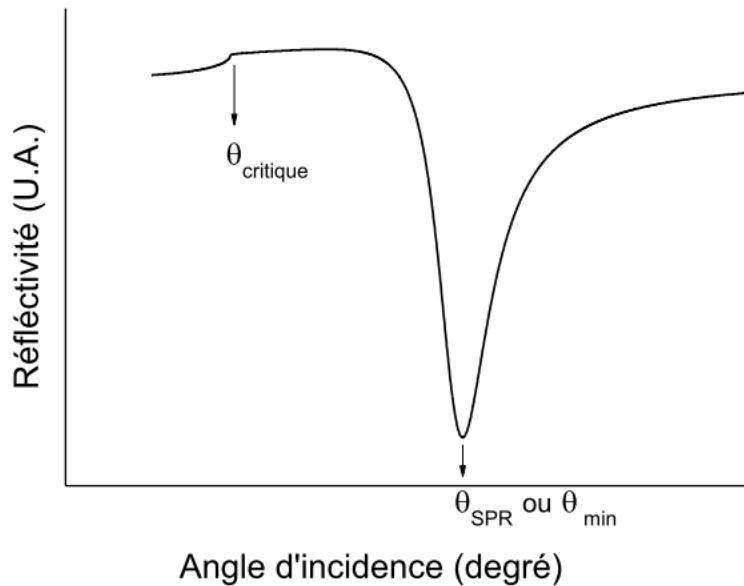
où  $\epsilon'_d$  est le  $\epsilon$  réel de la diélectrique et le  $\epsilon'_m$  est le  $\epsilon$  réel du métal. Pour les créer, plusieurs conditions doivent être satisfaites : le  $\epsilon'_m$  est négatif et sa valeur absolue est supérieure à la  $\epsilon'_d$ .

Les plasmons de surface sont excités selon un angle précis. Au delà de cet angle d'incidence critique ( $\Theta_c$ ), la lumière est totalement réfléchi. L'intensité de la lumière réfléchi est mesurée en fonction de l'angle d'incidence  $\Theta$ . L'angle de réflexion totale interne  $\Theta_{critique}$  est donné par la relation suivante :

$$\Theta_{critique} = \sin^{-1} \left( \sqrt{\epsilon'_{diélectrique} / \epsilon'_{prisme}} \right) \quad (1.12)$$

Tel qu'illustré à la figure 1.10, après l'angle critique, il y a une diminution de la réflectivité puisqu'il y a une absorption de l'énergie du faisceau lumineux au sein de la

surface métallique. Un minimum, l'angle d'incidence, est atteint où l'énergie lumineuse est transformée en plasmons de surface.



**Figure 1.10** Illustration d'une courbe SPR.<sup>56</sup>

L'onde évanescente se retrouve dans le milieu ayant le plus faible indice de réfraction et possède une distance de pénétration bien définie selon ses caractéristiques de surface. La profondeur de pénétration est définie par l'équation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(\epsilon'_{\text{prisme}} \sin^2 \theta - \epsilon'_{\text{diélectrique}})^{1/2}} \quad (1.12)$$

L'excitation optique des plasmons de surface par la méthode de réflexion totale atténuée a été démontrée par Kretschmann et Otto<sup>52</sup> en 1968. La sensibilité des capteurs SPR peut être améliorée lorsque celle-ci est couplée au prisme à réflexion totale atténuée (ATR)<sup>47</sup> connue sous le nom de configuration ATR/Kretschmann (Figure 1.10). Le prisme doit posséder un indice de réfraction élevé (BK7, saphir, LaSFN9, SF10). Il est couplé à l'endos de la surface métallique. Cette configuration suit la loi de Snell où  $n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2$ . La lumière se propage dans un milieu d'indice de réfraction  $n_1$  et frappe l'interface du deuxième milieu ayant un indice de réfraction  $n_2$  plus petite. Il

pénètre alors à nouveau dans le milieu ayant l'indice de réfraction  $n_1$ . Une réflexion totale interne est possible lorsque l'angle d'incidence  $\Theta$  est plus grand que l'angle critique  $\Theta_{\text{critique}}$  (où  $n_1 > n_2$ ). La couche métallique doit avoir une épaisseur de 45 à 50 nm pour que le couplage soit efficace afin de générer des plasmons de surface<sup>57</sup>. Si elle est trop épaisse, l'onde évanescente créée à l'interface prisme/métal ne pourra pas atteindre l'interface métal/diélectrique.

Le système SPR utilisé excite les plasmons de surface en variant l'angle d'incidence avec un faisceau lumineux monochromatique. La source lumineuse est une lumière incidente (un laser avec une longueur d'onde fixée à  $780 \pm 10$  nm). Le faisceau est focalisé sur la base du prisme pour mesurer simultanément des angles d'incidence de 48 à 66°. <sup>57</sup> La courbe de réflexion est enregistrée en utilisant un faisceau monochromatique focalisé et un détecteur à barrettes de diode (CCD). Chaque cellule de l'analyseur CCD est assignée une valeur d'angle d'incidence avec une distribution de 15 degrés. Une relation angulaire entre la position de la lumière réfléchi sur le CCD et son angle d'incidence a été définie par le groupe de recherche<sup>58</sup>. Une calibration est effectuée en mesurant les positions correspondant à la réflexion totale interne ( $\Theta_{\text{critique}}$ ) et à la résonance des plasmons de surface ( $\Theta_{\text{min}}$ ) pour une surface d'or dans des solutions d'éthylène glycol et eau de différents indices de réfraction. Par la suite, en utilisant le modèle de multiples couches de Fresnel, les valeurs expérimentales de  $\Theta_{\text{critique}}$  exprimées en nombre de pixels du CCD sont converties en angles d'incidences. La relation pixel-angle d'incidence obtenue avec  $\Theta_{\text{critique}}$  est comparée avec celle pour  $\Theta_{\text{min}}$  ce qui permet les analyses quantitatives dont le calcul de la densité moléculaire de surface de la couche.

La lumière incidente est absorbée selon un angle précis qui est sensible à l'indice de réfraction de la solution en contact avec le film métallique. Une augmentation de l'indice de réfraction cause un changement de l'angle de résonance, ce qui va induire un déplacement de l'angle de résonance. La spectroscopie SPR est assez sensible pour détecter de très petits changements d'indice de réfraction en solution. Les avantages de cette méthode sont la haute sensibilité pour permettre la détection de changement

d'épaisseur subtil ( $\Delta d_{\text{film}}$  de  $\sim 1-2 \text{ \AA}$  ou ng de matière adsorbée) ainsi que la possibilité de travailler avec des échantillons non-homogènes (opaques ou turbides)<sup>44</sup>.

Les propriétés des couches moléculaires sont étudiées par l'analyse de Fresnel de multicouches pour déterminer l'épaisseur de la couche de la matière adsorbée. La concentration de la matière adsorbée ( $\Gamma / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) est calculée selon l'équation suivante:

$$\Gamma = d(n_{\text{couche}} - n_{\text{eau}}) \frac{1}{\partial n_{\text{adsorbat}} / \partial c} \quad (1.14)$$

où l'épaisseur de la couche adsorbée est représentée par  $d$ , le  $n$  est l'indice de réfraction des couches hydrocarbonées et le changement de l'indice de réfraction de la couche du tensioactif pur,  $\partial n_{\text{adsorbat}} / \partial c$  est la variation incrémentielle de l'indice de réfraction en solution. Cette dernière est la valeur de la pente de la droite obtenue selon l'indice de réfraction de l'adsorbat en fonction de sa concentration.

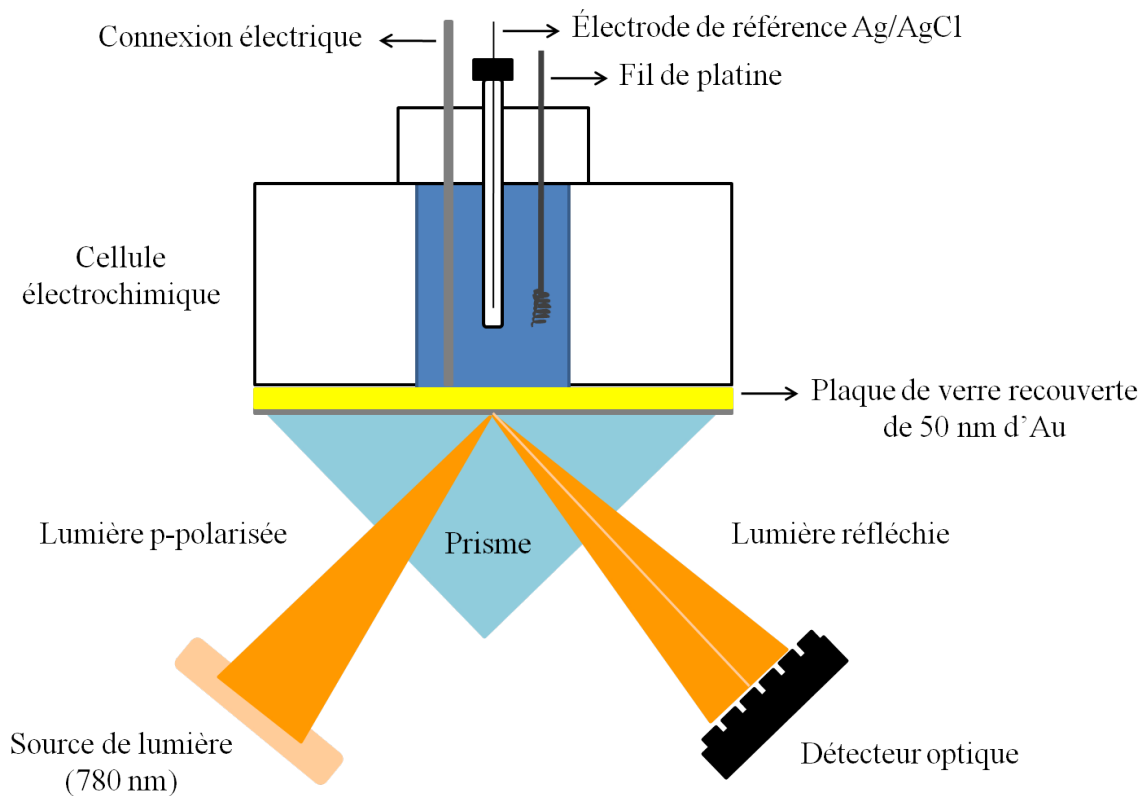
Le recouvrement massique de la matière adsorbée en surface est quantifié à partir de l'angle de résonance des plasmons de surface ( $\Delta \Theta_{\text{min}}$ ). Le  $\Delta \Theta_{\text{min}}$  est proportionnel à la masse de la matière adsorbée. Le changement d'indice de réfraction à la surface est similaire au changement de la concentration massique. La déduction du changement est rendue possible à partir de l'angle de résonance. L'épaisseur de la couche adsorbée ( $d$ ) est déterminée à partir de la valeur du  $\Delta \Theta_{\text{min}}$  mesurée au potentiel du pic anodique selon l'équation suivante:

$$d = \Delta \Theta_{\text{min}} \left( \frac{\partial \Theta_{\text{min}}}{\partial d} \right)^{-1}$$

où  $\partial \Theta_{\text{min}} / \partial d$  est la variation du  $\Theta_{\text{min}}$  avec l'épaisseur de la couche adsorbée calculée pour une couche constituée de 100% d'agent tensioactif en utilisant le modèle de Fresnel.

Pour étudier des phénomènes physico-chimiques, il est possible de coupler la technique de la SPR avec l'électrochimie pour permettre le suivi en temps réel les phénomènes qui accompagnent le transfert d'électrons aux interfaces solide-liquide<sup>59</sup>

(Figure 1.11). Il existe plusieurs processus qui peuvent être étudiés à partir de cette combinaison tels que la protonation/déprotonation, adsorption/désorption moléculaire induit par le transfert de charge, changement d'orientation d'un adsorbat, électrodéposition moléculaire, électropolymérisation, redissolution anodique<sup>7</sup>. Grâce à la combinaison des deux techniques d'analyse, l'étude des interfaces électrochimiques et la mesure des changements dans les propriétés optiques de la surface de l'électrode est possible simplement en appliquant du potentiel<sup>38</sup>. Les processus électrochimiques peuvent être analysés en fonction du courant et du signal SPR.



**Figure 1.6** Illustration du montage de la spectroscopie de résonance des plasmons de surface combinée avec l'électrochimie. Figure modifiée de la référence<sup>58</sup>.

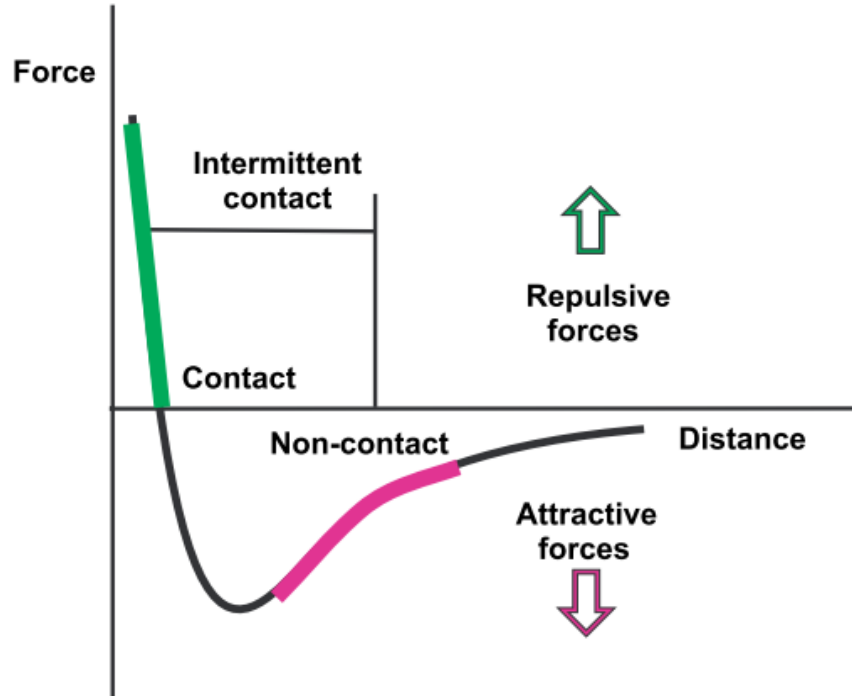
Cette technique est utilisée pour étudier le changement d'épaisseur à la surface suite à une transformation structurale induite par une réaction d'oxydoréduction<sup>60</sup>. En mesurant

le  $\Delta\Theta_{\min}$ , il est possible de déduire le changement de conformation et d'orientation de la tête  $\text{Fc}^+$  lorsqu'il se complexe avec les contre-anions en solution lors de l'oxydation en comparant le recouvrement de la matière adsorbée par SPR et par VC.

### 1.5 Microscopie à force atomique en mode *tapping*

La microscopie à force atomique est un type de microscopie à sonde locale à très haute résolution qui permet la visualisation de la topographie de la surface d'un échantillon. Une pointe très fine (rayon de courbure de l'ordre de 5 à 10 nm) balaie la surface afin de cartographier directement et localement des grandeurs physiques caractéristiques de l'échantillon à une résolution latérale du nanomètre.<sup>64</sup> Il existe trois modes pour ce système : non-contact, contact et *tapping*. Le mode contact est un mode statique qui implique le contact avec l'échantillon tout au long de l'analyse de la surface. Le mode *tapping* a été développé afin d'éviter les dommages subis en mode contact sur les échantillons mous. En effet, la sonde oscille très rapidement pour imager la surface, ce qui minimise la déformation élastique de celle-ci en réduisant le temps de contact entre la pointe et l'échantillon.<sup>65</sup>

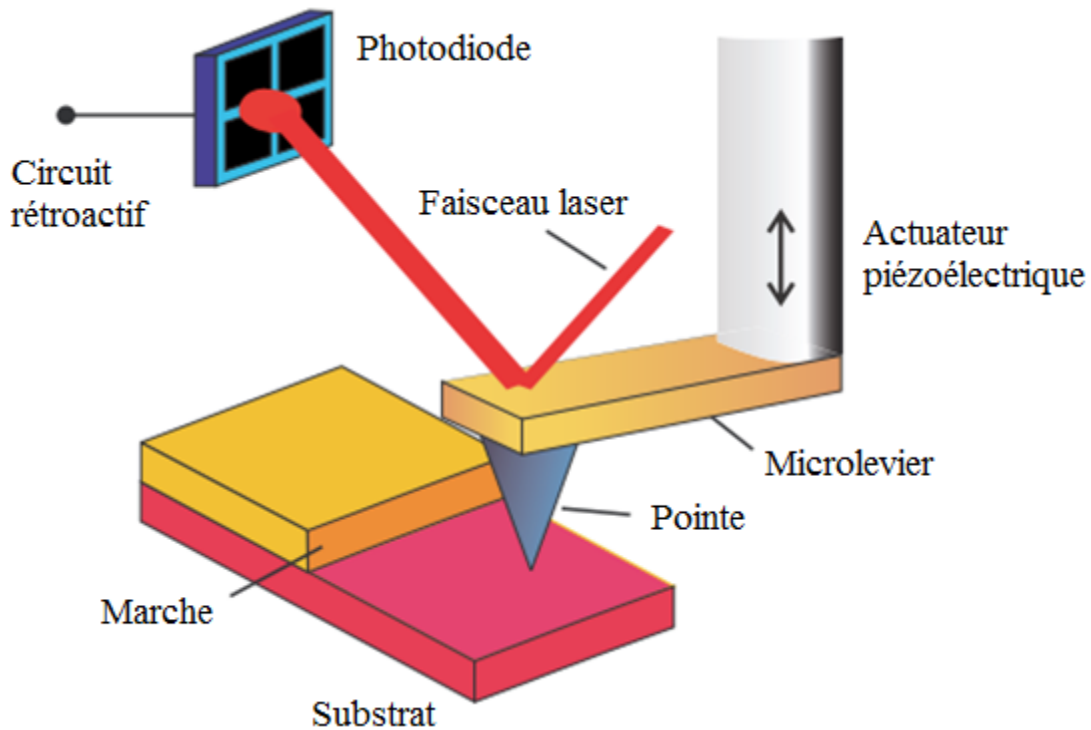




**Figure 1.7** Diagramme des forces de surface en fonction de la distance et leur relation aux modes d'opérations du SPM.<sup>66</sup>

Cette figure 1.16 montre la force entre les atomes au bout de la pointe et la surface en fonction de la distance entre eux-ci. Lorsqu'ils sont près l'un de l'autre, il y a une force attractive (van der Waals) qui est à son maximum puis diminue graduellement jusqu'à ce que les forces deviennent répulsive (Pauli)<sup>67</sup>.

En AFM *tapping*, le microlevier a une amplitude d'oscillation et une fréquence de résonance qui est propre au matériel de celui-ci. La fréquence 300 KHz utilisée est celle de sa résonance, généralement d'une amplitude de 20 à 100 nm. La pointe touche peu la surface puisque le *feedback* lui impose une amplitude constante.



**Figure 1.8** Schéma montrant les composantes du microscope AFM avec le système de déflexion du faisceau optique.<sup>66</sup>

Tel que montré sur la figure 1.13, le système de l'AFM se compose d'une sonde microlevier supportant une pointe (habituellement du silicium) montés sur un actionneur piézoélectrique et d'une photodiode. Un laser illumine le microlevier et son faisceau est réfléchi vers le détecteur. En mode tapping, les changements d'amplitude de vibration sont mesurés par rapport à la fréquence de résonance de la pointe. En effet, ces changements surviennent lorsqu'il y a une différence de topographie (présence de bosses ou de trous). Cela occasionne donc une diminution ou une augmentation de l'amplitude détectée par le détecteur senseur de position optique du laser. Ce changement d'amplitude de vibration va illuminer un endroit différent sur le détecteur ce qui mène à une représentation topographique de la surface. Le photodétecteur est relié à un circuit rétroactif *feedback* qui sert d'actuateur piézoélectrique au fur et à mesure que la pointe détecte une variation de surface. La calibration effectuée permet la conversion du signal

électrique créée par le mouvement du laser en coordonnées spatiales. Lors du balayage sur le plan  $x$  et  $y$ , les changements  $z$  sont enregistrés. Il est alors possible d'obtenir une cartographie en 3D de la surface analysée.

La microscopie à force atomique est très utile pour la caractérisation de la morphologie de la couche mince d'or évaporée sur une lame de verre utilisée pour la EC-SPR afin de vérifier l'uniformité de la SAM.

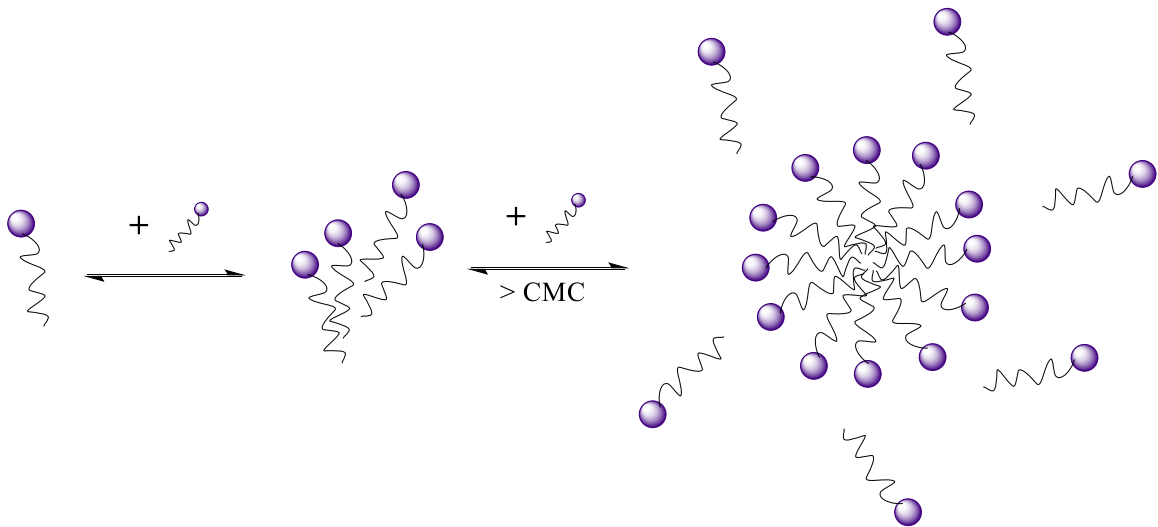
### 1.5 Les tensioactifs

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, trois couples différents de tensioactifs sont utilisés pour déterminer à partir de quelle concentration le tensioactif le plus hydrophobe serait moins majoritaire à l'interface de la SAM tout en maintenant la concentration du  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  constant. L'étude se concentre sur l'influence de la longueur de la chaîne d'hydrocarbure sur les quantités de ferrocénium appariées (mesurée par électrochimie) et des anions de tensio-actif adsorbés (déterminée par spectroscopie de résonance plasmonique de surface électrochimique), ainsi que la capacité d'appariement d'ions.

Un tensioactif est une molécule amphiphile composée de deux parties ayant une polarité différente: une tête polaire et une queue apolaire. Dépendamment de leur concentration en solution, ces molécules amphiphiles s'auto-assemblent de manière à réduire la répulsion entre les chaînes hydrophobes par rapport aux molécules d'eau de la solution. La tête polaire, hydrophile, préfère quant à elle, être exposée à la solution aqueuse. À une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les monomères de tensioactifs vont s'agréger spontanément selon un processus dynamique pour former des micelles. La formation de micelle est un processus endothermique. En bas de la CMC, les monomères ont des cages d'eau autour d'eux contrairement à la CMC où il y en a moins autour de la micelle pour structurer une cage. La présence du solvant explique donc l'augmentation du désordre.

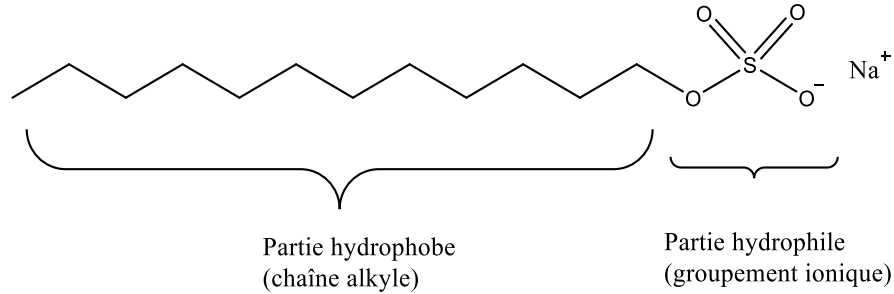
Il existe quatre types de tensioactifs catégorisés selon la nature de la partie hydrophile : 1) anioniques, tête hydrophile chargée négativement; 2) cationiques, tête hydrophile chargée positivement; 3) zwitterioniques : tête hydrophile ayant une charge positive et négative, donc une charge globale nulle et 4) non ioniques: molécules n'ayant aucune charge.

La nature des micelles (sphérique ou sphérocyllindrique) dépende de la concentration, de la force ionique et de la nature du contre-ion<sup>60</sup>. Les têtes hydrophiles sont situées à la surface de la micelle et sont orientées vers la phase aqueuse (Figure 1.12). Les chaînes alkyles vont se retrouver au coeur de celle-ci. En dessous de la CMC, l'activité des monomères ou la concentration effective résulte d'un équilibre chimique entre les monomères du surfactant anionique, du contre-ion et des micelles<sup>61</sup>. Elle se comporte donc comme une solution idéale. Au fur et à mesure que la concentration augmente, les molécules vont avoir tendance à se rapprocher pour former des agrégats et peuvent s'organiser à l'interface eau/air.



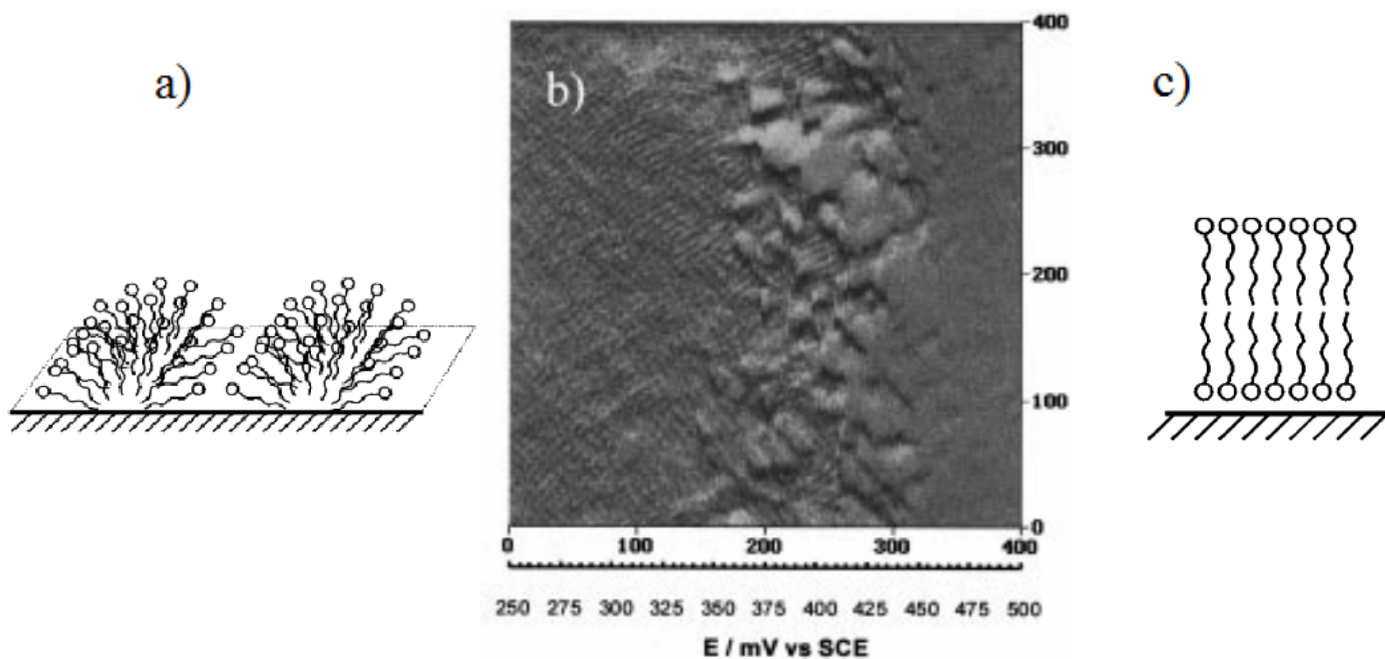
**Figure 1.9** Illustration de la formation de micelles dans une solution aqueuse.

Un tensioactif ayant une longue chaîne alkyle possède une plus petite CMC par rapport à une chaîne plus courte. En effet, une micelle se forme plus facilement avec de longues chaînes alkyle puisqu'elles minimisent plus efficacement leurs interactions hydrophobes entre elles créées par des forces de van der Waals. Par exemple, la valeur de la CMC du sulfate d'hexyle de sodium ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ ) dans l'eau est de 420 mM tandis que le sulfate de dodécylsulfate de sodium ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ ) est de 8,1 mM (Figure 1.13).



**Figure 1.10** Présentation des parties hydrophobe et hydrophile du tensioactif dodécylsulfate de sodium.

Plusieurs études portent sur l'adsorption de tensioactifs ioniques sur des surfaces chargées. Le groupe de recherche de Lipkowski a étudié le comportement du dodécylsulfate de sodium sur une surface d'électrode d'or (Figure 1.14). En appliquant un courant électrique, les tensioactifs adsorbés sur l'électrode adoptant une configuration demi-cylindrique se ré-organisent pour former un film condensé. Ce phénomène résulte de la tendance des tensioactifs à s'organiser pour minimiser les interactions défavorables avec la surface devenue chargée<sup>62</sup>.



**Figure 1.11** Image de microscopie à force atomique de dodécylsulfate adsorbé sur une surface d'or durant une application de potentiel de 5 mV/s. À gauche de l'image b), l'organisation des tensioactifs est en stries hémicylindriques (a). Lorsque le potentiel appliqué devient positif, il y a une transition de phase vers une bicouche fluide (c).<sup>62,63</sup>

Dans le groupe de recherche du Professeur Badia, l'étude porte sur l'effet de l'oxydation des SAMs de ferrocénylalkanethiolates avec des tensioactifs anioniques. Les tensioactifs anioniques ont tendance à s'agréger aux interfaces solide/liquide<sup>60</sup>, particulièrement les anions lipophiliques qui ont une bonne affinité avec les SAMs de ferrocéniums<sup>23</sup>. Les *n*-alkyle sulfates de sodium ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ ) sont des prototypes idéaux puisqu'ils sont des bons électrolytes qui ne s'oxydent et ne se réduisent pas, donc ont une très bonne réversibilité durant le processus d'oxydoréduction. Ces sels sont solubles dans l'eau à des températures supérieures à celle de Krafft et peuvent être complètement dissous à de faibles concentrations<sup>60</sup>. En effet, au dessus de la température de Krafft, il est possible de former des micelles. Dans le cas contraire, les tensioactifs ne seront pas solubles et vont donc se cristalliser.

Plusieurs études ont démontré qu'il est possible de suivre les changements des activités des monomères de sulfate *n*-alkyle de sodium. L'adsorption des tensioactifs anioniques sur la SAM oxydée peut être suivie et quantifiée en temps réel.<sup>60</sup> En effet, il est possible de contrôler électrochimiquement l'adsorption et la désorption interfaciale des tensioactifs lors des processus d'oxydoréduction. Un des travaux antérieurs du groupe de recherche consistait à évaluer le potentiel des monocouches Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu comme surface électrosensible pour la détection de l'état d'agrégation de molécules amphiphiles anioniques en milieu aqueux. Cette étude prouve qu'il est possible de déterminer les valeurs de CMC de façon reproductible. La réaction d'oxydoréduction de la SAM électroactive est extrêmement sensible à l'état d'agrégation de tensioactifs en solution. Au dessus de la CMC, les alkylsulfates de sodium se comportent de façon non idéale ce qui mène à une variation du potentiel d'oxydoréduction de la SAM qui dévie la relation de Nernst. Contrairement aux anions inorganiques (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), seulement la moitié des ferrocènes liés à la SAM sont oxydés en présence d'alkylsulfates<sup>60</sup>. Les tensioactifs s'adsorbent et s'assemblent à la surface de la SAM par des interactions de paires spécifiques entre la tête du sulfate (charge négative) et les espèces ferrocénium oxydés (charge positive).

Différentes longueurs de chaînes sont utilisées pour faire l'étude des propriétés hydrophobes des tensioactifs, en conservant la tête d'ion sulfate du tensioactif. Les tensioactifs utilisés dans le cadre de ce projet sont anioniques: des alkyles sulfate de sodium (Na(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>) où n = 6, 8, 10 et 12. Une caractérisation de différents types de tensioactifs utilisés comme solution électrolytique a permis l'étude fondamentale des phénomènes de surface.

Pour approfondir cette étude, des mélanges binaires sont utilisés pour évaluer la compétition entre les composantes de la solution pour l'appariement qu'il peut y avoir au sein de la solution. Les résultats indiquent que dans le mélange Na(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> et Na(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>, le dernier va interagir avec la SAM peu importe la fraction molaire du hexylesulfate de sodium. Il a été prouvé que le tensioactif le plus hydrophobe a une plus grande facilité à s'assembler à l'interface de la SAM. Ainsi, plus la chaîne alkyle est

longue, plus l'oxydation des ferrocènes en surface se produit à des potentiels d'oxydation plus bas dû à l'augmentation de l'hydrophobicité du tensioactif<sup>60</sup>. Finalement, il est possible de calculer le pourcentage représentant le recouvrement des ferrocènes oxydés en utilisant les formules mathématiques appropriées mentionnées dans les sections précédentes (équation 1.9 et 1.13).



## 1.6 Objectifs de recherche

L'objectif de ce mémoire est la caractérisation de l'organisation au niveau de la SAM de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  lors des processus d'oxydoréduction en utilisant l'électrochimie couplée à la SPR. Cette étude sur les phénomènes de surface de l'or permettra de mieux comprendre les propriétés interfaciales de SAM électroactive ayant des propriétés interchangeables lors de processus électrochimiques. Le début du projet consiste à élaborer une relation entre la concentration des alkyles sulfates et ses propriétés rédox. L'effet de la longueur de la chaîne des tensioactifs sur l'appariement avec les ferrocéniums est par la suite étudié. Ensuite, la quantité adsorbée sur la SAM est quantifiée en fonction de l'effet de la longueur de leur chaîne. Finalement, trois différents couples de tensioactifs sont utilisés pour déterminer à partir de quelle concentration le tensioactif le plus hydrophobe serait moins majoritaire sur la surface.

Ce mémoire contient trois chapitres. Le premier porte sur l'introduction générale du sujet de recherche. Il souligne les théories sur les monocouches autoassemblées, la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie de résonance des plasmons de surface ainsi que les tensioactifs et la microscopie à force atomique.

Le chapitre 2 porte sur l'étude de l'agrégation de tensioactifs anioniques (*n*-alkyle sulfate de sodium) induite par une oxydoréduction des ferrocènes en ferrocénium de la SAM de ferrocenyldodecanethiolates ( $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ ) par spectroscopie de résonance des plasmons de surface électrochimique. Des mélanges binaires sont utilisés comme solution électrolytique pour comprendre le caractère hydrophobe par rapport à un mélange pur de tensioactifs. La spectroscopie de résonance des plasmons de surface permettra de déterminer le type d'assemblage produit à l'interface électrode/électrolyte.

Le chapitre 3 présente des conclusions générales des travaux présentés dans ce mémoire de recherche et des suggestions pour des travaux futurs y sont proposées.

## CHAPITRE II : REDOX-CONTROLLED ION-PAIRING ASSOCIATION OF ANIONIC SURFACTANT TO FERROCENE-TERMINATED SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS

Ce chapitre présente l'étude portée sur l'organisation de tensioactifs anioniques (*n*-alkyle sulfate de sodium) induite par l'oxydoréduction des ferrocènes de la SAM de ferrocenyldodecanethiolates par spectroscopie de résonance de plasmon de surface électrochimique. Les travaux pour l'élaboration de cet article consistaient aux préparations d'échantillons et des solutions, les mesures par spectroscopie SPR, la caractérisation par voltampérométrie cyclique et microscopie à force atomique. L'effet de la longueur de la chaîne d'hydrocarbures du tensioactif d'anions sur les quantités d'ions appariés à la SAM et de tensioactifs anioniques adsorbés ainsi que les affinités relatives d'appariement d'ions sont rapportés dans cet article. Le traitement des données expérimentales a permis la réalisation des tableaux, des figures et des schémas pour la rédaction de l'article et du *supporting information*. Le co-auteur, Dr. Éric Dionne, a collaboré aux mesures électrochimiques et aux manipulations pour la chronocoulométrie qui ont mené à la figure S1 de cet article.

# **Redox-Controlled Ion-Pairing Association of Anionic Surfactant to Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers**

Kim-Ly Nguyen, Eric R. Dionne and Antonella Badia

Department of Chemistry, FRQNT Centre for Self-Assembled Chemical Structures and  
Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, Université de Montréal, C.P. 6128  
succursale Centre-ville, Montréal, QC H3C 3J7, Canada

Published in : Langmuir on May 27, 2015

DOI: [10.1021/acs.langmuir.5b01196](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01196)

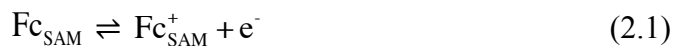
## 2.1 Abstract

The redox-induced pairing from aqueous solution of a homologous series of sodium *n*-alkyl sulfate ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ ) surfactants of 6, 8, 10, and 12 carbons with gold-tethered self-assembled monolayers (SAMs) of ferrocenyldodecanethiolate ( $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ ) is investigated by cyclic voltammetry combined with surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy. The adsorbed layer thicknesses and surface coverages are consistent with the formation of a monolayer of  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  at the oxidized  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM/aqueous solution interface. A comparison of the anodic charge density with the SPR data indicates that approximately 60% of the adsorbed surfactant anions are paired with SAM-bound ferroceniums, suggesting an interdigitated layer structure. The ion-pairing capabilities of the longer-chain  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$ , and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$  relative to the short-chain  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  are compared using the relative ion-pair formation constants calculated from the apparent SAM redox potentials and IC50 values obtained from competitive association experiments. A longer alkyl chain increases the overall hydrophobicity of the  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  anion, thereby increasing its ability to pair with and stabilize the ferrocenium in the nonpolar environment of the SAM. Binary mixtures of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  of different compositions are used to demonstrate that the differences in ion-pairing abilities can be exploited to selectively pair and adsorb  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$ .

## 2.2 Introduction

The advantage of using an applied voltage, and resulting electric field, to drive the assembly of charged (macro-)molecules at a solid electrode/liquid interface is the ability to tune electronically the electrostatic interaction of the molecules with the electrode surface and potentially exert control over the orientation, surface coverage, and organization of the adsorbate. For example, Lipkowski and coworkers have shown, using sodium dodecyl sulfate ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ ), a model anionic surfactant, that they can switch *in situ* between hemicylindrical micelles adsorbed on a gold surface at small charge densities (low applied voltage) and a condensed film at high positive charge densities.<sup>62,68</sup> While electrostatic interactions are reversible, they are generally chemically nonspecific. Redox-induced ion pairing and charge-transfer (electron donor-acceptor) complexation present significant advantages over conventional electrostatic interactions. Certain physicochemical requirements must be met for ion pair or complex formation, hence the potential for the selective assembly of soft condensed matter. For instance, ferroceniums tethered to the surface of hydrophobic self-assembled monolayers (SAMs) of alkanethiolates on metal surfaces show a strong preference for pairing with weakly hydrated anions.<sup>2,30</sup> In the case of organic charge-transfer complex formation, low donor ionization energy and high acceptor electron affinity are required.<sup>69</sup> Moreover, these interactions can be electrochemically modulated or broken, thereby making it possible for materials to be reversibly assembled at solid/liquid interfaces in a controlled fashion. In this regard, we have investigated the redox-controlled association of surface-active sodium *n*-alkyl sulfates ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ ) to SAMs of ferrocenyldodecanethiolate on gold ( $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ , Scheme 1) and shown the feasibility of using the electrochemically-induced pairing of counterions with surface-tethered redox moieties to drive the interfacial aggregation of ionic surfactants and surfactant-like molecules via an electrical stimulus.<sup>60</sup>

Oxidation of the SAM-bound ferrocene (Fc) to ferrocenium (Fc<sup>+</sup>) involves coupled electron-transfer and ion-pairing reactions<sup>2,23,30</sup>:



The apparent Fc/Fc<sup>+</sup> redox potential ( $E^{\circ'}$ ) is sensitive to the molecular density and order of the ferrocenylalkanethiolates in the SAM, as well as the degree of hydration of the electrolyte anion and its solution concentration.<sup>2,24,28,30,33,45,46,70</sup> Adsorption of the alkyl sulfate anions to the SAM surface is initiated by the ion-pairing reaction (eq 2.2). A 1:1 pairing of a monovalent counteranion X<sup>-</sup> with the Fc<sup>+</sup> neutralizes the excess charge that builds up at the SAM/aqueous solution interface upon ferrocene oxidation and stabilizes the oxidized cation.<sup>24,25</sup> The ability of the anion to pair with the Fc<sup>+</sup> in the typically nonpolar and sterically-crowded environment of the SAM determines the SAM redox response: number of surface-available ferrocenes oxidized, apparent redox potential, voltammetric peak currents, and redox stability upon repeated oxidation and reduction.<sup>2,23,30,71</sup> Investigations of the effects of inorganic anions on the electrochemical oxidation of ferrocene-terminated SAMs show that poorly hydrated anions (e.g., PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) pair more effectively with the SAM-bound ferroceniums than hydrophilic ones, (e.g., Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and F<sup>-</sup>).<sup>2,30</sup> In these experiments, one has to change electrolyte to alter the degree of anion hydration and the ion-pairing interaction. In the case of the amphiphatic Na(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>, the hydrophilic ion-pairing sulfate headgroup is kept fixed, and varying the hydrocarbon chain length varies the overall hydrophobicity of the surfactant anion.

An earlier investigation focused on the effects of the micellization of Na(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub> in aqueous solution and surfactant chain length (6, 8, 10, and 12 carbons) on the redox electrochemistry of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAMs.<sup>60</sup> We demonstrated that alkyl sulfate anions pair with SAM-bound ferroceniums and  $E^{\circ'}$  shifts to lower potential with

increasing chain length.<sup>60</sup> We concentrate here on the influence of the hydrocarbon chain length on the quantities of ferrocenium-paired (measured by electrochemistry) and adsorbed surfactant anion (determined by electrochemical surface plasmon resonance spectroscopy) as well as the ion-pairing capability.

## 2.3 Materials and Methods

### 2.2.1 Chemicals

12-Ferrocenyl-1-dodecanethiol ( $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SH}$ ) was available from a previous study and synthesized as described in ref<sup>60</sup>. The following reagents were purchased and used without further purification: sodium *n*-hexyl sulfate ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ , 99%, Research Plus), sodium *n*-octyl sulfate ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ ,  $\geq 99\%$ , Fluka or 99%, Alfa Aesar), sodium *n*-decyl sulfate ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$ , 99%, Research Plus), sodium *n*-dodecyl sulfate ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ , 99%, Sigma-Aldrich), sodium perchlorate (99+%, Acros Organics), perchloric acid (70%, American Chemicals Ltd.), and anhydrous ethanol (Commercial Alcohols). All aqueous electrolyte solutions were prepared with ultrapure water ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  and  $\gamma = 72.1 \text{ mN m}^{-1}$  at 22 °C) obtained by passing water purified by reverse osmosis through a Milli-Q Gradient system (EMD Millipore).

### 2.2.2 Preparation of $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ SAMs

B270 glass slides (Esco Products Inc.),  $21.0 \times 12.5 \times 0.93 \text{ mm}$ , were cleaned by immersion in piranha solution (3:1 v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4/30\% \text{H}_2\text{O}_2$ ) for 5 min at room temperature. The glass slides were rinsed copiously with ultrapure water, sonicated thrice in ultrapure

water to completely remove traces of sulfuric acid, sonicated once in ethanol, and dried under a stream of nitrogen gas. A 2 nm layer of Ti (99.99%, Alfa Aesar) followed by a 50 nm layer of Au (99.99%, Kitco Metals, Inc.) were deposited onto the clean glass by thermal evaporation at rates of 0.01 nm s<sup>-1</sup> and 0.02 nm s<sup>-1</sup>, respectively.

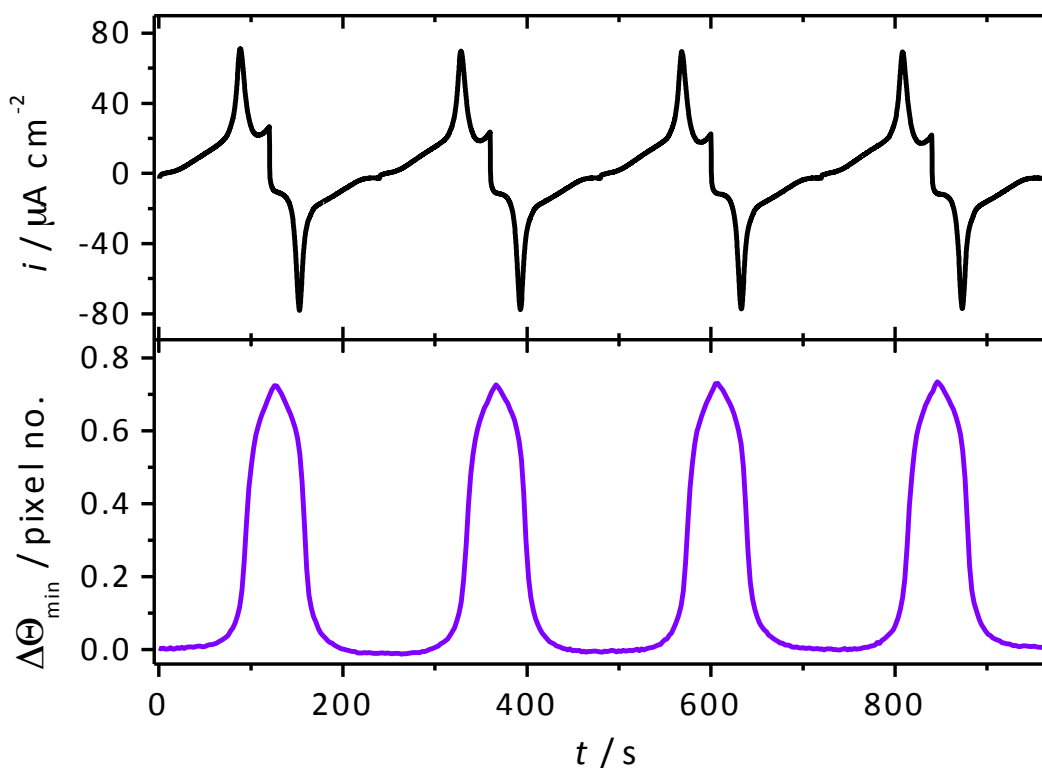
The gold-coated slides were immersed for a minimum of 12 h in a 0.2 mM solution of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SH in ethanol at room temperature and the incubation vials were kept in the dark. Prior to use, a Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAM-modified substrate was removed from the Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SH incubation solution, rinsed copiously with ethanol, and blown dry with nitrogen.

### 2.2.3 Electrochemical surface plasmon resonance spectroscopy (EC-SPR)

SPR spectroscopy was combined with cyclic voltammetry. SPR measurements were carried out in the Kretschmann-type attenuated ATR configuration with a computer-controlled SR7000 single channel instrument (Reichert Inc.). The instrument uses stationary optics and a divergent, fan-shaped light beam from a LED source of finite spectral bandwidth ( $\lambda = 780 \pm 10$  nm) to simultaneously interrogate a range of incident angles ( $\Theta = 48^\circ$  to  $66^\circ$ ). The intensity of the reflected light is measured using a 3696-pixel linear CCD array. The temperature at the gold/liquid interface is controlled to within  $\pm 0.015$  °C by a Peltier device. A custom-built electrochemical cell fitted with reference (Ag/AgCl, 3 M NaCl electrode inserted in a double junction chamber, BASi) and counter (Pt wire, 99.99%, Kitco Metals, Inc.) electrodes was mounted onto the gold-coated surface of the B270 glass slide (working electrode) in optical contact with the prism. The pixel position of minimum reflected light intensity and current were simultaneously recorded under stationary solution conditions as the applied potential was cycled at a rate of 5 mV s<sup>-1</sup> using an Epsilon (BASi) potentiostat (Figure 2.1). Experiments were carried out at 25.0 °C. The surfactant solutions were prepared



immediately before use with ultrapure water that had been purged for at least 30 min with nitrogen gas.



**Figure 2.1** Current density  $i$  versus time  $t$  (top) and resonance angle change  $\Delta\Theta_{\min}$  versus time  $t$  (bottom) recorded for potential cycling of a  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAM between 0 and +600 mV (vs Ag/AgCl) at  $5 \text{ mVs}^{-1}$  in 130 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_{4(\text{aq})}$ .  $\Delta\Theta_{\min}$ : 1 pixel =  $0.0506^\circ$ .

The shift in the pixel position of minimum reflected light intensity was converted to a resonance angle change ( $\Delta\Theta_{\min}$ ) using the pixel-to-angle relation of 1 pixel =  $0.0506^\circ$  determined by calibration of the SR7000 instrument using binary mixtures of ethylene glycol and water of different refractive index.<sup>58</sup>

**Tableau 2.1** Fresnel Layer Model and Optical Parameters Used to Calculate the Change in Resonance Angle with Adsorbed Layer Thickness ( $\partial\Theta_{\min}/\partial d$ )

Layer	Medium	$n$	$k$	$d / \text{nm}$
1	Hemicylindrical sapphire prism	1.76074 <sup>a</sup>	0	$\infty^b$
2	Ti	2.7683 <sup>c</sup>	3.3065 <sup>c</sup>	2.0 <sup>d</sup>
3	Au	0.178 <sup>c</sup>	4.8906 <sup>c</sup>	50.0 <sup>d</sup>
4	-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> Fc SAM	1.464 <sup>e</sup>	0	2.02 <sup>f</sup>
5	Alkyl sulfate adsorbate	1.4320-1.4396 <sup>g</sup>	0	Varied from 0 to 5 nm
6	Na(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SO <sub>4(aq)</sub>	1.3284-1.3369 <sup>g</sup>	0	$\infty^b$

<sup>a</sup>Refractive index at 780 nm and 24 °C from ref 49 <sup>b</sup>Medium of infinite thickness. <sup>c</sup>Complex refractive index at 780 nm from ref 50. <sup>d</sup>Mass thickness given by the quartz crystal microbalance at the end of the metal evaporation. <sup>e</sup>Refractive index from ref 51. <sup>f</sup>Thickness determined by spectroscopic ellipsometry in air. <sup>g</sup>Values given in Table 2.2.

The effective adsorbed layer thickness ( $d$ ) was determined as follows from the  $\Delta\Theta_{\min}$  value measured at the most anodic potential:

$$d = \Delta\Theta_{\min} \left( \frac{\partial\Theta_{\min}}{\partial d} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

where  $\partial\Theta_{\min}/\partial d$  (Table 2.2) is the variation of  $\Theta_{\min}$  with the adsorbed layer thickness calculated for a layer consisting of 100% surfactant using the Fresnel multilayer model given in Table 2.1.

**Tableau 2.2** Refractive Index of the Surfactant Solution at the CMC ( $n_{\text{solution}}$ ), Refractive Index of a Layer of Pure Surfactant ( $n_{\text{adsorbate}}$ ), Change in Refractive Index with Surfactant Concentration in Aqueous Solution ( $\partial n/\partial c$ ), and Change in Resonance Angle with Adsorbed Layer Thickness ( $\partial\Theta_{\text{min}}/\partial d$ )

$\text{NaC}_n\text{SO}_4$ $n =$	cmc / mM	$n_{\text{solution}}^a$	$\partial n/\partial c / \text{mM}^{-1a}$	$n_{\text{adsorbate}}^{a,b}$	$\partial\Theta_{\text{min}}/\partial d^c$ / degree nm <sup>-1</sup>
12	8.1 <sup>32</sup>	1.3284	$3.12 \times 10^{-5}$ ( $3.1 \times 10^{-5}$ ) <sup>20</sup>	1.4396 (1.46 @ 589.3 nm) <sup>19</sup>	0.03700
10	33.2 <sup>32</sup>	1.3292	$2.82 \times 10^{-5}$	1.4367	0.03598
8	130 <sup>32, 46</sup>	1.3310	$2.40 \times 10^{-5}$	1.4343	0.03500
6	420 <sup>46</sup>	1.3369	$2.09 \times 10^{-5}$	1.4320	0.03283

<sup>a</sup>Value determined by critical angle reflectance measurements at 780 nm and 25.0 °C.

<sup>b</sup>Value determined by measuring the refractive index of aqueous solutions containing different mass percentages of sodium alkyl sulfate and extrapolating the linear relationship to 100 mass%. <sup>c</sup> $\partial\Theta_{\text{min}}/\partial d$  was calculated using the Fresnel multilayer model given in Table 1.

The surface concentration or coverage ( $\Gamma$ ) of adsorbed alkyl sulfate was obtained from the effective layer thickness using the relation proposed by de Feijter et al.<sup>72</sup>:

$$\Gamma = \frac{d(n_{\text{adsorbate}} - n_{\text{water}})}{\partial n / \partial c} \quad (2.4)$$

where  $n_{\text{adsorbate}}$  is the refractive index of a layer of pure surfactant (Table 2.2),  $n_{\text{water}} = 1.3281$  at 780 nm and 25.0 °C,<sup>18</sup> and  $\partial n/\partial c$  is the incremental change in refractive index with increasing surfactant concentration (Table 2.2). The advantages of using eq 4 to

calculate  $\Gamma$  are that it does not assume a uniform molecular coverage, and for  $n_{\text{adsorbate}}$  between 1.440 and 1.460 (i.e., range that encompasses the refractive index values determined by critical angle reflectance at 780 nm and those used for  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  in the literature<sup>63,73,74</sup>),  $d(n_{\text{adsorbate}} \square n_{\text{water}})$  remains nearly constant, unlike  $d$  which depends on the  $n_{\text{adsorbate}}$  value used to calculate  $\partial\Theta_{\text{min}}/\partial d$  (Table S1, Supporting Information).

The surface concentration of electrogenerated ferrocenium ( $\Gamma_{\text{Fc}^+}$ ) was calculated from the charge associated with ferrocene oxidation ( $Q_{\text{anodic}}$ ) measured by cyclic voltammetry and chronocoulometry using eq 2.5:

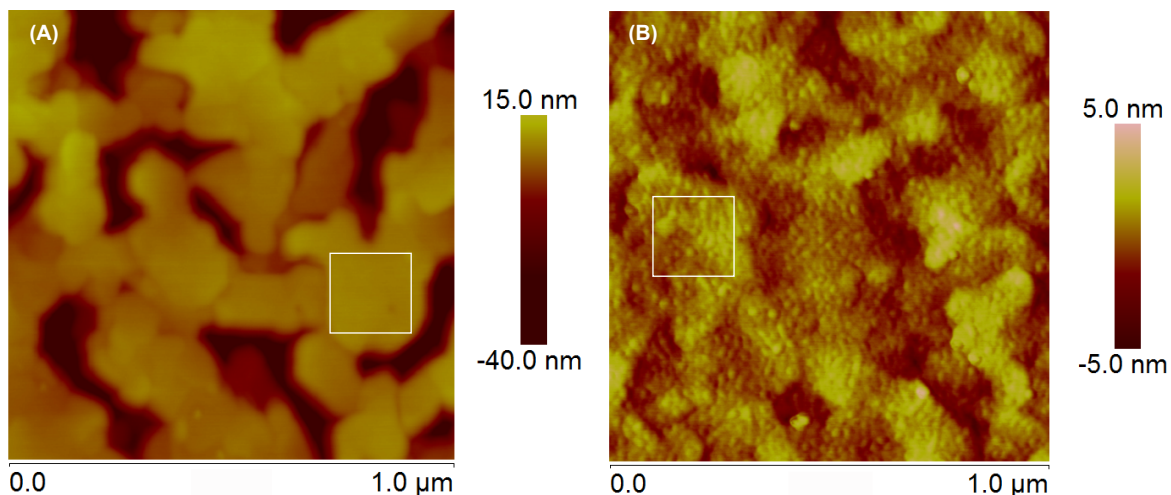
$$\Gamma_{\text{Fc}^+} = Q_{\text{anodic}} / nFA \quad (2.5)$$

where  $n$  represents the number of electrons transferred ( $n = 1$  for the oxidation of Fc to  $\text{Fc}^+$ ),  $F$  is the Faraday constant ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ), and  $A$  is the area of the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM exposed to the electrolyte solution ( $0.46 \text{ cm}^2$ ).<sup>22</sup> The anodic sweeps of the cyclic voltammograms were corrected for the charging/capacitive current and integrated to give  $Q_{\text{anodic}}$  (Figure S1, Supporting Information). Chronocoulometry measurements were carried out using a double potential step. The initial potential ( $E_{\text{initial}}$ ) was set  $\sim 125 \text{ mV}$  positive of  $E^{\circ'}$ . The potential was then stepped in increments of  $10 \text{ mV}$  from  $E_{\text{initial}}$  to more negative potentials ( $E_{\text{variable}}$ ) and  $E_{\text{variable}}$  was held for  $10 \text{ s}$  to achieve the fraction of reduction dictated by the Nernst equation. The system was then stepped back to  $E_{\text{initial}}$ , and the resulting current transient measured for  $5 \text{ s}$ . The quantity of charge ( $\Delta Q$ ) generated between  $E_{\text{initial}}$  and  $E_{\text{variable}}$  ( $\Delta E$ ) was determined using an Anson plot.<sup>75</sup> The total charge is the sum of the charges associated with charging and redox processes. At potentials  $< 200 \text{ mV}$  (charging process),  $\Delta Q$  varies linearly with potential with a constant slope, allowing the  $\Delta Q$  value at  $E^{\circ'} + 125 \text{ mV}$  to be accurately corrected for charging/capacitive contributions (Figure S1).

## 2.4 Results and Discussion

### 2.4.1 Characterization of the FcC<sub>12</sub>SAu SAM

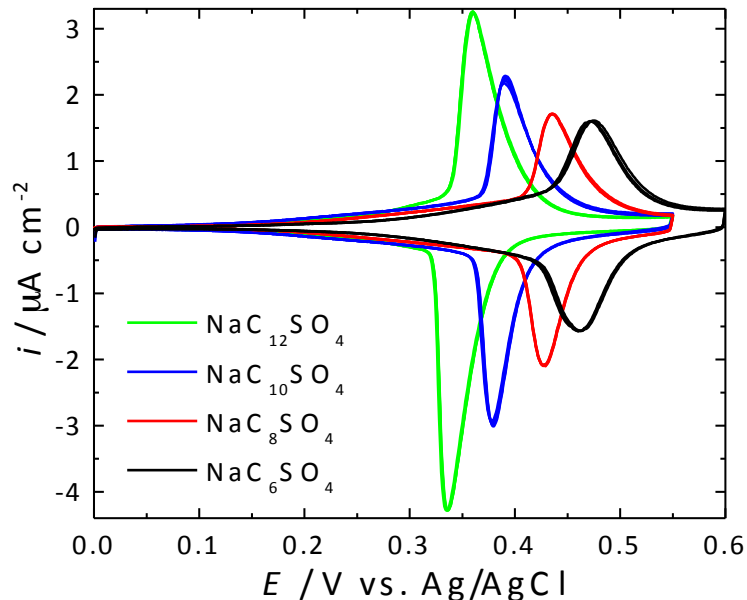
The morphology of the gold thin film evaporated on glass slide required for EC-SPR was characterized by atomic force microscopy (AFM) and is shown in Figure 2.2A. The grain size is 100 to 200 nm and the ratio of the topographic to geometric surface area gives a surface roughness factor of  $1.07 \pm 0.02$  over 1.0 to 4.0  $\mu\text{m}^2$  areas. Following incubation in Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SH solution, the gold surface appears to be uniformly covered with spherical clusters of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu (Figure 2.2B). The charge density associated with the oxidation of the SAM-bound ferrocenes in 1.0 M NaClO<sub>4</sub>/0.010 M HClO<sub>4</sub> gives a ferrocene surface coverage of  $5.0(\pm 0.1) \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> ( $n = 13$  Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAMs).<sup>19</sup> This value is comparable to the surface coverage of  $4.5 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> estimated from the close packing of ferrocene spheres of 0.66 nm diameter.<sup>76</sup>



**Figure 2.2** AFM topography images in air. (A) Bare Au substrate and (B) FcC<sub>12</sub>SAu SAM. The root mean square roughness of the boxed area is (A) 0.35 nm and (B) 0.58 nm.

#### 2.4.2 Cyclic Voltammetry of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAMs in Alkyl Sulfate Solution

Figure 2.3 shows the cyclic voltammograms (CVs) of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAMs recorded in solutions of Na(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub> homologues of 6, 8, 10, and 12 carbons in ultrapure water at concentrations equal to the critical micelle concentration (CMC). All CVs were run at 25.0 °C, which is well above the Krafft temperature of the longest-chain Na(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> (16 °C)<sup>77</sup>, and in the absence of background electrolyte so that the (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions are the only ion-pairing species in solution. CVs were recorded at the cmc because potentiometric measurements show that the activity of the (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion is at its maximum at the cmc and equal to the molar concentration of Na(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub> (i.e., CMC is the upper concentration limit of ideal solution behavior).<sup>61</sup> Above the CMC, there is coexistence of micelles and free surfactant anion monomers in solution. Well-defined redox peaks with tailing on the negative potential side are observed. No significant variations in the voltammetric peaks are observed over at least six consecutive oxidation-reduction cycles.<sup>60</sup> The reversibility of the electron transfer reaction indicates that the (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions pair with the electrogenerated ferrocenium cations.



**Figure 2.3** CVs of  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAMs recorded in aqueous solutions of sodium  $n$ -alkyl sulfates ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ ) at concentrations equal to the cmc: 420 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ , 130 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ , 33.2 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$ , and 8.1 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . Current density-potential ( $i$ - $E$ ) data for three successive oxidation-reduction sweeps at a scan rate of  $5 \text{ mV s}^{-1}$  are shown for each surfactant.

The average of the anodic and cathodic peak potentials is used as the apparent redox potential  $E^{\circ'}$  of the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM.  $E^{\circ'}$  decreases with increasing chain length (Table 2.3) as per our previous report.<sup>60</sup>  $E^{\circ'}$  reflects the ability of the anion to pair with and stabilize the SAM-bound ferrocenium.<sup>2,22</sup> Weakly hydrated anions pair more effectively with the ferrocenium than hydrophilic anions, resulting in lower  $E^{\circ'}$  values.<sup>2,22</sup> If the standard redox potential ( $E^\circ$ ) of the ferrocene moieties in the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM was known, the formation constant ( $K$ ) of the  $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  ion pair (eq 2.2) could be quantitatively determined using the Nernst equation for the electron-transfer and ion-pairing reactions:

$$E^{o'} = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{\Gamma_{\text{Fc}}}{\Gamma_{\text{Fc}^+\text{X}^-}} K - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{X}^-} \quad (2.6)$$

where  $\Gamma_{\text{Fc}}$  and  $\Gamma_{\text{Fc}^+\text{X}^-}$  are the surface coverages of ferrocene and ion-paired ferrocenium at  $E^{o'}$  and  $a_{\text{X}^-}$  is the activity of the anion  $\text{X}^-$  in solution.<sup>2,23</sup> Since  $E^{\circ}$  is not known, we calculate the relative ion-pair formation constants (i.e., relative ion-pairing tendencies or abilities) of the longer-chain  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$ , and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$  versus the shorter-chain  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  (reference anion) using eq 2.7<sup>2</sup>

$$\frac{K_{\text{C}_n\text{SO}_4^-}}{K_{\text{C}_6\text{SO}_4^-}} = \frac{a_{\text{C}_6\text{SO}_4^-}}{a_{\text{C}_n\text{SO}_4^-}} \exp \left[ \frac{F(E^{o'}_{\text{C}_6\text{SO}_4^-} - E^{o'}_{\text{C}_n\text{SO}_4^-})}{RT} \right] \quad (2.7)$$

and the redox potentials measured at the cmc.

**Tableau 2.3** Redox Properties of Fc(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SAu SAMs in Aqueous Solutions of Na(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub> and Surfactant Anion Coverages Measured by SPR ( $\Gamma_{\text{SPR}}$ ) and Electrochemistry ( $\Gamma_{\text{Fc}^+}$ ) at the cmc<sup>a</sup>

Anion	$E^{o'}$ / mV <sup>b</sup>	$\Gamma_{\text{SPR}} /$ ( $\times 10^{-10}$ ) mol cm <sup>-2</sup>	$Q_{\text{anodic}}^{c,d} /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	$\Gamma_{\text{Fc}^+}^e /$ ( $\times 10^{-10}$ ) mol cm <sup>-2</sup>	$\Gamma_{\text{SPR}} / \Gamma_{\text{echem}}$
$(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$	347 ± 3	5.02 ± 0.12	29 ± 4	3.0 ± 0.4	1.67 ± 0.23
$(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$	388 ± 2	4.88 ± 0.08	27 ± 5	2.8 ± 0.5	1.74 ± 0.31
$(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$	440 ± 6	4.48 ± 0.07	25 ± 5	2.6 ± 0.5	1.72 ± 0.33
$(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$	464 ± 4	4.12 ± 0.07	26 ± 4	2.7 ± 0.4	1.53 ± 0.23

<sup>a</sup> $E^{o'}$ ,  $\Gamma_{\text{SPR}}$ , and  $Q_{\text{anodic}}$  are the average values obtained from 5 to 15 different FcC<sub>12</sub>SAu SAMs with standard deviation. <sup>b</sup> $E^{o'}$  is the average of the anodic and cathodic potentials. <sup>c</sup>Average of cyclic voltammetry and chronocoulometry measurements. <sup>d</sup> $Q_{\text{anodic}} = 48 \pm 1$



$\mu\text{C cm}^{-2}$  in 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ /0.010 M  $\text{HClO}_4$ . <sup>e</sup>Surface coverage of ion-paired  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  calculated by dividing  $Q_{\text{anodic}}$  by  $F$  and assuming 1:1  $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  ion pair.

In our previous report, the relative ion-pair formation constants were calculated from  $E^{\circ'}$  values obtained at a fixed  $\text{NaC}_n\text{SO}_4$  concentration of 8.0 mM, which is equal to the cmc of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  but is 4 $\times$ , 16 $\times$ , and 50 $\times$  lower than the CMC of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ , and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ , respectively.<sup>60</sup> We also showed that at  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentrations less than the CMC, there are an increase in  $E^{\circ'}$ , a broadening of the voltammetric peaks, an increase in the anodic-to-cathodic peak separation, and a decrease in the peak currents with decreasing  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration.<sup>60</sup> The origin of these changes remains unknown. We have recalculated the relative ion-pair formation constants using  $E^{\circ'}$  values obtained at the CMC of each  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ , where the activity of the anion monomer is at its maximum,<sup>61</sup> to minimize the effect of the surfactant concentration on  $E^{\circ'}$ . CVs obtained with and without Ohmic drop compensation were compared to verify that the redox potentials obtained at the CMC are not affected by uncompensated solution resistance. The data given in Table 2.4 shows that the relative ion-pair formation constant  $K_{\text{C}_n\text{SO}_4^-} / K_{\text{C}_6\text{SO}_4^-}$  of the surfactant anion increases with chain length. The greater hydrophobic character imparted to the surfactant anion by the longer alkyl chain enhances its ability to pair with the SAM-bound ferrocenium. The apparent redox potentials of the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM suggest that there is a difference of  $\sim 4900$  in the ion-pairing abilities of  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  whose hydrocarbon chains differ by six methylenes. By comparison, the  $E^{\circ'}$  values reported in the literature for ferrocene-terminated SAMs in aqueous solutions of inorganic sodium salts suggest a difference of 67 to 1024 in the ion-pair formation constant of the more hydrophobic  $\text{ClO}_4^-$ , which forms contact ion pairs with the SAM-bound ferroceniums, relative to the hydrophilic  $\text{F}^-$ , which has one of the poorest ion-pairing abilities.<sup>2,22</sup>

**Tableau 2.4** Relative Ion-Pair Formation Constants and Half Maximal Inhibitory Concentrations

Anion	$K_{C_nSO_4^-} / K_{C_6SO_4^-}$ <sup>a</sup>	IC50 <sup>b</sup> / M	
		SPR <sup>c</sup>	CV <sup>d</sup>
C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4937	3.1(± 0.2) × 10 <sup>-4</sup>	2.1(± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	244	1.2(± 0.2) × 10 <sup>-3</sup>	1.9(± 0.2) × 10 <sup>-3</sup>
C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8	1.6(± 0.2) × 10 <sup>-2</sup>	3.8(± 0.6) × 10 <sup>-2</sup>
C <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	-	-

<sup>a</sup>Relative ion-pair formation constants calculated using  $E^{\circ'}$  measured at the CMC and eq 2.5. <sup>b</sup>Uncertainties in IC50 values are the uncertainties associated with the fits of the data. <sup>c</sup>IC50 obtained from fitting  $\chi_{C_6SO_4^-}^{surf} - \log[Na(CH_2)_nSO_4]$  data to eq 2.9. <sup>d</sup>IC50 obtained from fitting  $E^{\circ'} - \log[Na(CH_2)_nSO_4]$  data to eq 2.9.

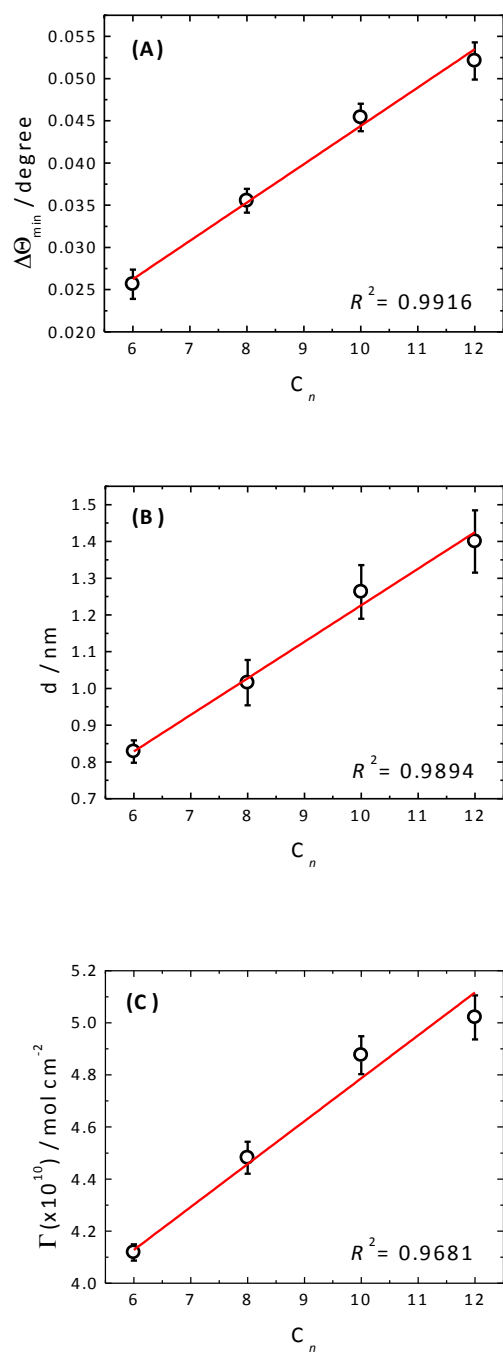
This large spread in  $K_{ClO_4^-} / K_{F^-}$  is due to differences in the ferrocene-terminated SAMs and experimental conditions used in the cited studies. For example, a difference of only 20 mV in the  $(E^{\circ'}_{C_6SO_4^-} - E^{\circ'}_{C_nSO_4^-})$  term in eq 2.7 leads to a doubling of the relative ion-pair formation constant due to the exponential relation. We previously obtained a *ca.* 10-fold greater relative ion-pair formation constant ( $K_{C_{12}SO_4^-} / K_{C_6SO_4^-} = 45\,000$ ) using the  $E^{\circ'}$  values determined at 8.0 mM for Na(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> (339 mV) and Na(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> (614 mV).<sup>60</sup> Because of the strong dependence of the relative ion-pair formation constant calculated using eq 2.7 on the experimental conditions, we investigated the competitive pairing and adsorption of the longer-chain (CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions and short-chain (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> to the oxidized SAM by EC-SPR at a fixed concentration of Na(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>. These competitive association experiments demonstrate how the relative ion-pairing formation constants determined from redox potentials correlate with the

effectiveness of the longer-chain  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$ , and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$  at inhibiting the pairing of the short-chain  $\text{C}_6\text{SO}_4^-$  with the electrogenerated ferrocenium. The results are presented in the last section.

The anodic charge densities (i.e., charge densities associated with ferrocene oxidation) determined at the CMC for the different chain lengths are summarized in Table 2.3. In agreement with our previous findings,<sup>59,60</sup>  $Q_{\text{anodic}}$  determined in the presence of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  is 52% to 60% of  $Q_{\text{anodic}}$  obtained for the same SAM in 1.0 M  $\text{NaClO}_4/0.010$  M  $\text{HClO}_4$  electrolyte, where all of the surface-available ferrocenes are oxidized, and is quasi-constant for  $\text{NaC}_n\text{SO}_4$  concentrations ranging from  $0.125\times\text{CMC}$  to  $8\times\text{CMC}$ .<sup>59,60</sup> The interfacial SAM electrochemistry is sensitive to both the local redox environment and size of the electrolyte anion.<sup>28,45,46,78,79</sup> Even though a sufficient oxidizing potential is applied to the  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAM, not all of the available ferrocenes are oxidized in  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_{4(\text{aq})}$  because of physical crowding of the SAM-bound ferrocenes and the steric constraints associated with the oxidation and ion pairing of every ferrocene with surfactant anions.<sup>59,60</sup> Consistent with the observation that not all of the ferrocenes are oxidized in the presence of  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  anions are the formal widths at half-maximum of the anodic peaks of 45–60 mV (Figure 3), which are significantly less than the ideal value of 90.6 mV,<sup>22</sup> indicating that the attractive interactions present between the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  molecules in the reduced SAM (i.e., chain-chain van der Waals and ferrocene-ferrocene interactions) are preserved in the oxidized SAM (the reader is referred to the seminal work of E. Laviron<sup>31-32</sup> on the effect of lateral intermolecular interactions between surface-adsorbed redox moieties on the CV). As reported previously, this is not the case when all of the SAM-bound ferrocenes are oxidized in the presence of  $\text{ClO}_4^-$  anions.<sup>60</sup> The formal widths at half-maximum are larger than 90.6 mV due to repulsive interactions between ferroceniums.<sup>60</sup>

### 2.4.3 Quantification of Surfactant Anion Association to the $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ SAM

The resonance angle change  $\Delta\Theta_{\min}$  was measured versus time during four consecutive cyclic voltammetric sweeps of the  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAM in aqueous solutions of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$ , and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . The EC-SPR experiments were performed at the CMC because adsorption isotherms reported for  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ , chain length commonly utilized, on the surface of cationic and neutral (hydrophobic)  $\omega$ -terminated alkanethiolate SAMs show that maximum surfactant adsorption is reached at the CMC.<sup>63,73,74,80</sup> The  $\Delta\Theta_{\min}$  – time profile for  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_{4(\text{aq})}$  is given as an example in Figure 2.1. There is no change in  $\Theta_{\min}$  prior to the generation of a Faradaic current. The resonance angle increases upon oxidation of the SAM-bound Fc to  $\text{Fc}^+$  (anodic sweep) and decreases by the same magnitude upon reduction (cathodic sweep). The resonance angle changes are fully reversible over multiple oxidation-reduction cycles. The shift in resonance angle is not due to a difference in the refractive index  $n$  of the Fc- versus  $\text{Fc}^+$ -terminated SAM (Table 1).<sup>38,40</sup> Moreover, neither Fc or  $\text{Fc}^+$  absorb at the SPR excitation wavelength ( $k = 0$  at  $\lambda = 780$  nm, Table 1).<sup>38</sup>  $\Delta\Theta_{\min}$  measured at the maximum applied anodic potential increases linearly with the number of carbons  $(\text{CH}_2)_n$  in the hydrocarbon chain of the surfactant anion (Figure 2.4A). Effective layer thicknesses and surface coverages of adsorbed surfactant were calculated from  $\Delta\Theta_{\min}$  using the Fresnel layer model (Table 2.1), refractive index values (Table 2.2), and equations given in the Materials and Methods section. As in the case of  $\Delta\Theta_{\min}$ , the effective layer thickness increases linearly with  $(\text{CH}_2)_n$  (Figure 2.4B). The Fresnel layer model used to calculate the adsorbed alkyl sulfate layer thickness (Table 2.1) assumes that the surfactant anions are confined at the oxidized SAM/aqueous solution interface. It is unlikely that the surfactant alkyl chains penetrate into the SAM and interdigitate with the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  chains.<sup>81</sup>

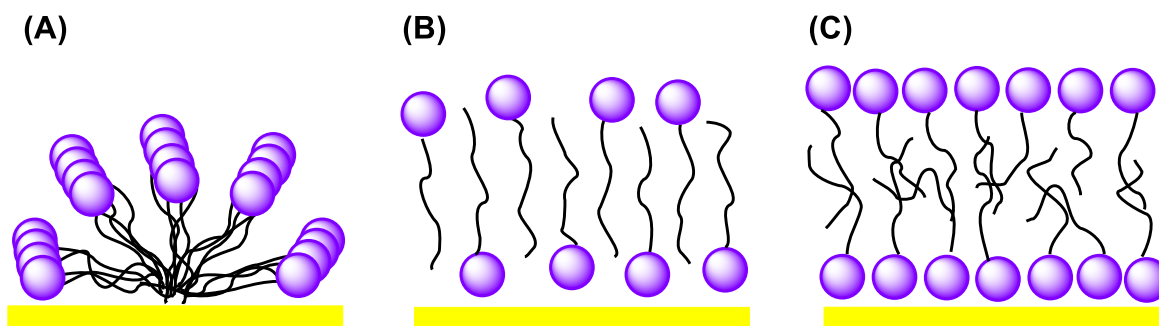


**Figure 2.4** EC-SPR data as a function of the number of carbons  $(\text{CH}_2)_n$  in the alkyl chain of the surfactant anion. (A) Resonance angle change  $\Delta\Theta_{\min}$  recorded at the anodic potential limit. (B) Effective layer thickness  $d$  of the surfactant anion adsorbate. (C) Surface concentration/coverage of the surfactant anion adsorbate  $\Gamma$ . Data points and error bars are the average and standard deviation of 5 to 15 different  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAMs. Lines are linear regressions and  $R^2$  is the coefficient of determination.

First, there is insufficient space between  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  molecules in the SAM to accommodate the surfactant alkyl tails given that  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  occupies  $0.34 \text{ nm}^2$  and the minimum cross-sectional area of a saturated hydrocarbon chain is  $0.21 \text{ nm}^2$ .<sup>76,82</sup> Second, such a configuration is not expected to give a linear increase in  $\Delta\Theta_{\text{min}}$  with chain length considering that the length of the surfactant anion chain is less than or equal to that of  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ . The surface coverages ( $\Gamma_{\text{SPR}}$ ) are given in Table 2.3. The surface coverages determined for  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  are comparable to those reported previously.<sup>59,60</sup> There is a reasonably linear increase of the  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  surface coverage with  $(\text{CH}_2)_n$  (Figure 2.4C). Oxidation of the SAM-bound ferrocene in the presence of the longer-chain  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  also yields a higher average charge density ( $27 - 29 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) than the shorter-chain  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$  ( $25 - 26 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). It is well established that the hydrocarbon chain length affects the surfactant activity and amount of surfactant adsorbed at solid/aqueous solution interfaces (Traube's rule).<sup>83-86</sup> The amount adsorbed at saturation increases with increasing chain length due to increasing hydrophobic chain-chain interactions. Even though  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  adsorption to the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM is driven by redox and ion-pairing reactions, rather than conventional electrostatic<sup>62,74,87</sup> or hydrophobic<sup>19-20</sup> interactions with the underlying surface, the adsorbed amount depends on the surface activity of the anion.

The resonance angle change should reflect the total surface concentration of adsorbed surfactant while the anodic charge density reflects the quantity of ion-paired surfactant. For a given surfactant chain length, the surface coverage of surfactant anion obtained by SPR ( $\Gamma_{\text{SPR}}$ ) is 1.5 to 1.7 times the surface density of ion-paired surfactant ( $\Gamma_{\text{Fc}^+}$ ) (Table 2.3). Roughly 60% of the adsorbed surfactant is ion paired with ferrocenium. Depending on the charge density of the solid surface, its hydrophobicity/hydrophilicity, and the concentration in aqueous solution,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  adopts different structures at the solid/aqueous solution interface (Scheme 2.2). More specifically, hemicylindrical stripes,<sup>62,63</sup> a smooth liquid-crystalline bilayer<sup>62,73,88</sup> or distorted surfactant aggregates<sup>63</sup> have been observed by AFM. The surfactant anion

coverages measured by SPR do not support an adsorbed bilayer of  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$ . Studies on the electrostatic adsorption of  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  at the interface of an electrified Au (111) electrode or a cationic SAM show that a bilayer morphology yields an adsorbed surface coverage of  $7\text{--}8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , and its formation would require an electrogenerated ferrocenium charge density  $\geq 33 \mu\text{C cm}^{-2}$ , which is not the case here (i.e.,  $Q_{\text{anodic}} = 25\text{--}29 \mu\text{C cm}^{-2}$ ).<sup>74,87</sup> The redox-induced layer thickness changes of 0.8 nm ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ ) to 1.4 nm ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ ) and surface concentrations of  $4.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ ) to  $5.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  ( $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ ) are comparable to the thicknesses (1.3 – 1.6 nm) and/or surface concentrations reported for a close-packed monolayer of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  at the air/water interface ( $3.19 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ )<sup>89</sup> or a monolayer-thick array of stripe like hemicylindrical micelles of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  ( $3.5 - 4.0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ) adsorbed to hydrophobic alkanethiolate SAMs<sup>63,90</sup> and electrified Au (111) single crystals at low positive metal charge densities<sup>87</sup>. Our  $Q_{\text{anodic}}$  and  $\Gamma_{\text{SPR}}/\Gamma_{\text{Fc}^+}$  values are however not consistent with expectations for an adsorbed hemicylindrical micellar structure.



**Figure 2.5** Possible Alkyl Sulfate Adsorbate Structures at the Solid/Aqueous Solution Interface. (A) Hemicylindrical Micelles, (B) Interdigitated Monolayer, and (C) Liquid-Crystalline Bilayer.

The proposed hemicylindrical micelle structure (Scheme 2.2) consists of five  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  monomers in a unit cell area of  $2.2 \text{ nm}^2$ , corresponding to a total surface

coverage of  $3.8 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>.<sup>62</sup> Only two of the five monomers in the unit cell lie flat with their sulfate heads on the surface<sup>1</sup> and can therefore potentially ion pair with SAM-bound ferroceniums, suggesting a  $Q_{\text{anodic}}$  of 14.6  $\mu\text{C cm}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\text{Fc}^+}$  of  $1.5 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>, and  $\Gamma_{\text{SPR}}/\Gamma_{\text{Fc}^+}$  of 2.5. Another possible configuration is that of a condensed interdigitated monolayer (Scheme 2.2),<sup>87</sup> in which half of the  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  are paired with ferroceniums and half are oriented with their sulfate head groups towards the aqueous environment. Here, every second ferrocene is oxidized and paired with one  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  and the alkyl chains of additional  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  ions insert themselves between the ion-paired  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$ . The negative charge on the interdigitated alkyl sulfates (non  $\text{Fc}^+$  paired) could be compensated by the electronic charge of the underlying gold metal and by sodium counterions. Given that the cross-sectional area of  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  is 0.34 nm<sup>2</sup>,<sup>76</sup> while those of the sulfate headgroup and alkyl chain are 0.30 and 0.21 nm<sup>2</sup>, respectively,<sup>82,91</sup> there is space between the ion-paired alkyl sulfates to accommodate the alkyl chains of additional surfactant. A  $\Gamma_{\text{SPR}}/\Gamma_{\text{Fc}^+}$  of 2 is expected for such an idealized arrangement. For a SAM-bound ferrocene coverage of  $5.0 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> (experimentally-determined value), electrochemical oxidation of half of the ferrocenes yields  $Q_{\text{anodic}}$  of 24  $\mu\text{C cm}^{-2}$  and an ion-paired  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  surface concentration (i.e.,  $\Gamma_{\text{Fc}^+}$ ) of  $2.5 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> for a 1:1  $\text{Fc}^+:(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  stoichiometry.  $\Gamma_{\text{SPR}}$  is  $5.0 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>. The  $Q_{\text{anodic}}$  values and surface coverages of  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  are reasonably close to those calculated for an interdigitated monolayer of adsorbed surfactant anions. Differences can be attributed to the surface roughness of the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM (Figure 1B), compared to the atomically flat Au(111)<sup>87</sup> and alkanethiolate SAM<sup>63</sup> surfaces used in previous studies, which limits the formation of a condensed interdigitated monolayer. Moreover, the shorter-chain  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$  are expected to adopt a more disordered loosely-packed arrangement than the longer-chain  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$ . We cannot however rule out the adsorption of irregular surfactant aggregates or micelles onto the oxidized  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM surface. Attempts to follow the adsorption of  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  by

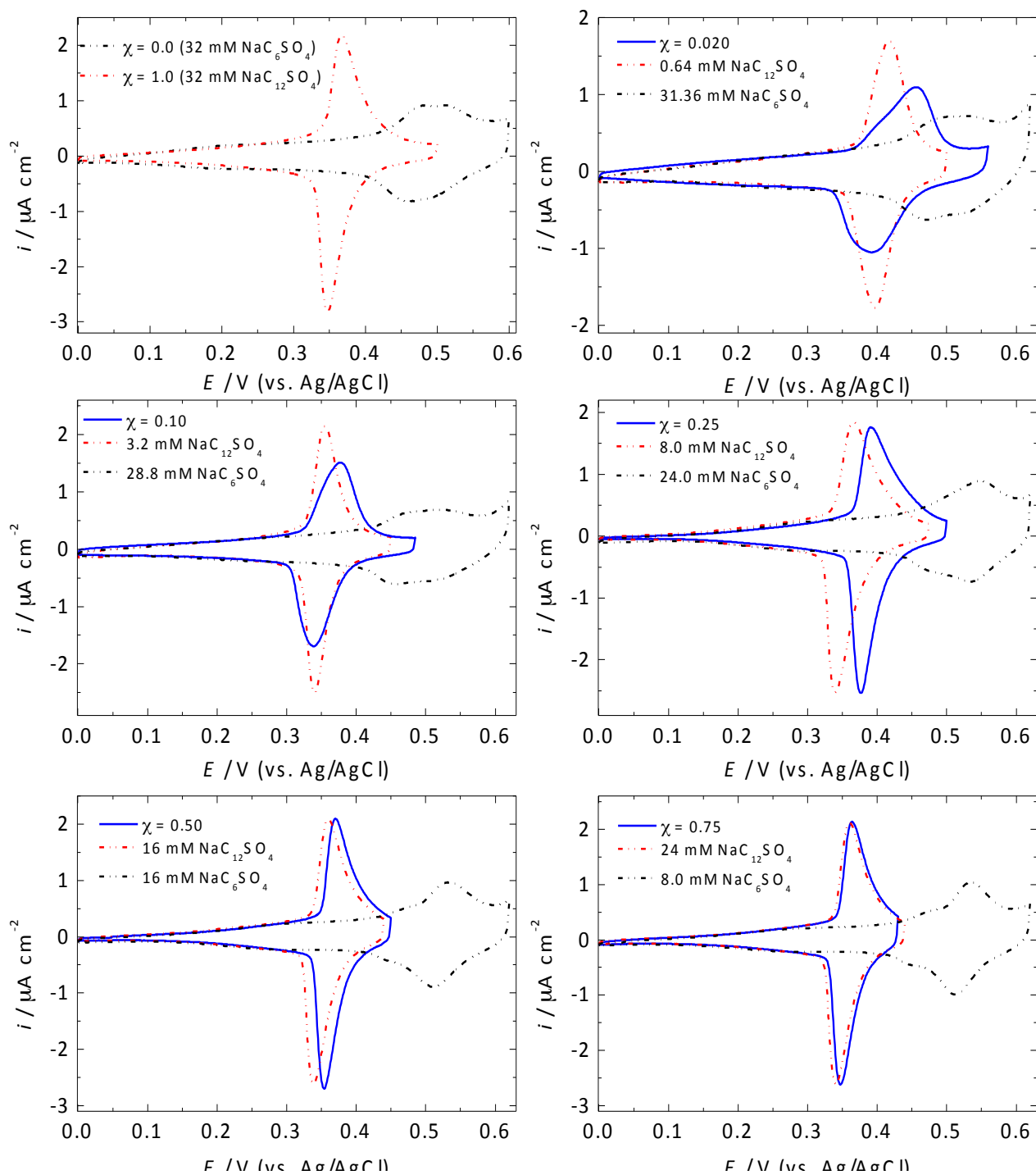


electrochemical AFM were inconclusive due to the roughness of the underlying  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM.

#### 2.4.4 Competitive Anion Association from Mixed $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4/\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ Solution

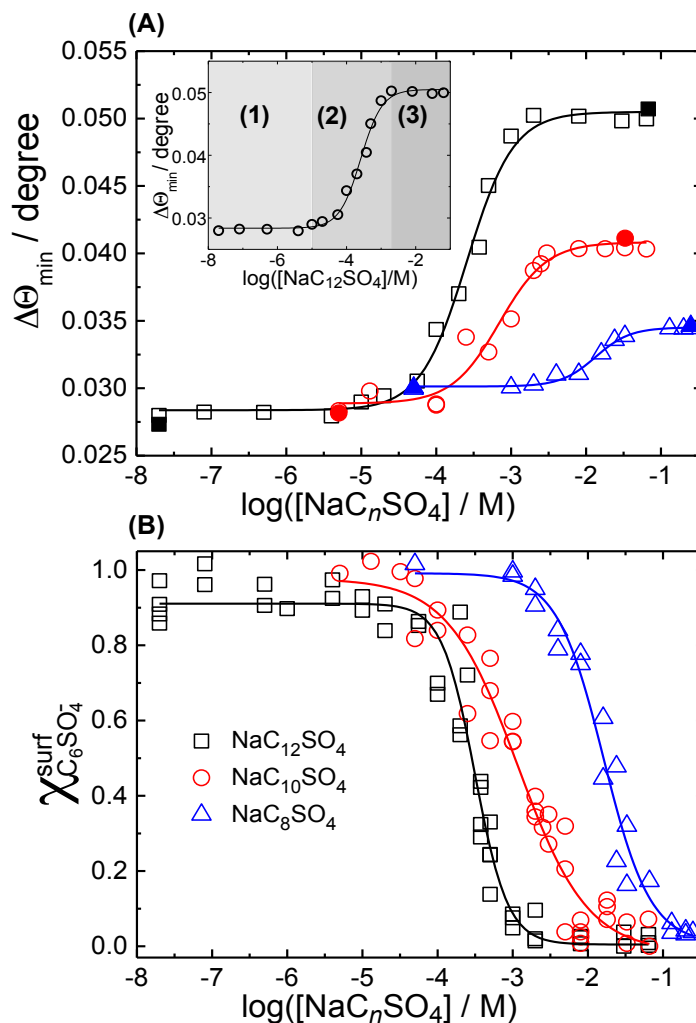
The 4900 times greater ion-pair formation constant of  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  relative to  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  (Table 4) suggests the preferential pairing of  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  to the SAM-bound ferroceniums in the presence of  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$ . To test this theory, we recorded CVs in binary solutions of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  of fixed concentration and varying composition, expressed as the mole fraction of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  ( $\chi_{\text{NaC}_{12}\text{SO}_4}$ ). A total concentration of 32 mM was chosen for these experiments to induce mixed micelle or micelle formation over a large range of solution compositions,  $0.10 \leq \chi_{\text{NaC}_{12}\text{SO}_4} \leq 1.0$  (Table S2)<sup>47</sup>, and minimize effects related to having a too low ionic conductivity.  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  ( $\chi_{\text{NaC}_{12}\text{SO}_4} = 0$ ) and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  ( $\chi_{\text{NaC}_{12}\text{SO}_4} = 1$ ) yield distinctive CVs (Figure 5) that should allow us to distinguish mixed  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-/(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  from  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  adsorption. The CVs recorded at  $\chi_{\text{NaC}_{12}\text{SO}_4}$  of 0.020 and 0.10 are significantly different from those of solutions of the surfactant anion constituents at the same concentrations found in the mixtures, suggesting that both  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  are paired to the SAM-bound ferroceniums. At  $\chi_{\text{NaC}_{12}\text{SO}_4} = 0.25 - 0.75$ , the CVs resemble those of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ , in terms of peak current densities and peaks widths, indicating that  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  is the predominantly paired surfactant anion. The shifts in the anodic and cathodic peak positions relative to  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  are attributable to differences in the total surfactant anion activity between the  $\text{NaC}_{12}\text{SO}_4$ -only solution and the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4/\text{NaC}_6\text{SO}_4$  mixture (eq 2.6). The evolution of the CVs with the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4/\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  composition point to the possibility of exploiting differences

in the formation constant of the  $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  ion pair to selectively adsorb the more hydrophobic (i.e., longer chain in this case) surfactant anion from a mixture. This can be interesting for the selective quantification of polysulfates, biological polyanions involved in many physiological and pathological processes, in aqueous solution or blood plasma as well as the redox-controlled binding and release of sulfated or sulfonated materials.<sup>92,93</sup>



**Figure 2.6** Binary mixtures of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  of total concentration of 32 mM. CV as a function of the mole fraction  $\chi$  of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . CVs determined in  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4/\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  are compared to those obtained in  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  solutions of the same concentrations found in the mixtures.

In light of these findings, the chain length dependence of the redox potential (Figure 2.3) and resonance angle change (Figure 2.4A) of the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM in the presence of  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  anions was used to perform competitive, redox-induced association experiments aimed at determining the relative surfactant ion-pairing abilities by a method other than the Nernst equation (eq 2.6 and 2.7). The competitive anion pairing and adsorption experiments carried out here are analogous to the single-site competitive binding experiments used to compare the relative affinities of several ligands for the same receptor under identical conditions.<sup>94,95</sup> The resonance angle changes and SAM redox potentials were measured in solutions containing a fixed concentration of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  ( $200 \text{ mM} = 0.48 \times \text{cmc}$ )<sup>96</sup> and varying concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$  or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . The concentration of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  is well below its CMC in water but high enough to cover a sufficiently large competitive binding range. The added  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$  or  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  competes with the  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  for pairing with the electrogenerated ferrocenium and adsorption onto the oxidized SAM.

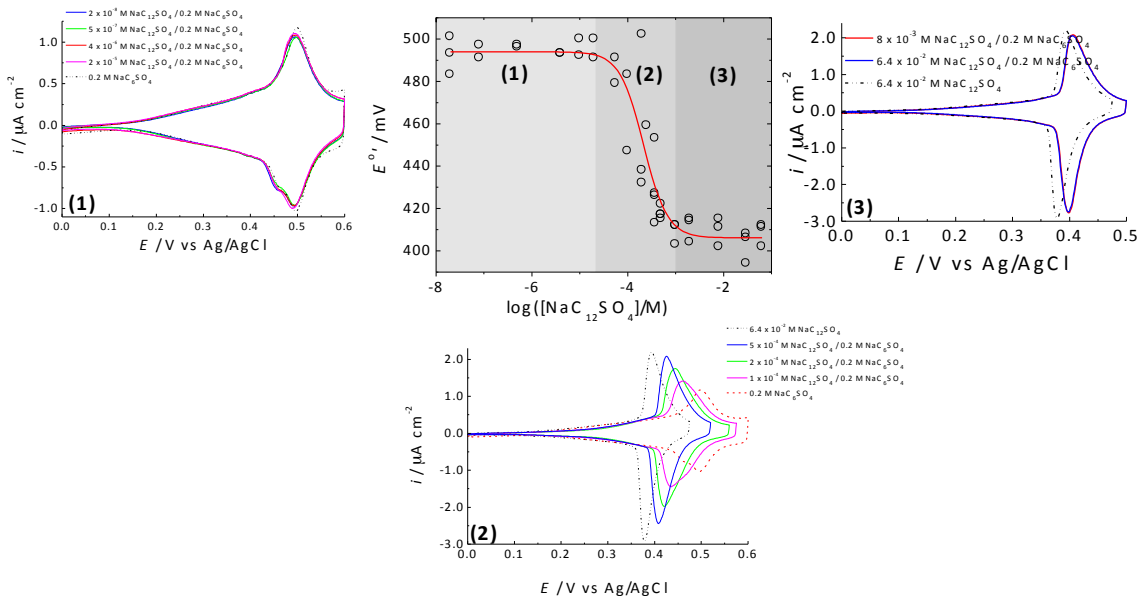


**Figure 2.7** Competitive anion pairing association. (A) Resonance angle  $\Delta\Theta_{\min}$ , recorded at the anodic potential limit, versus logarithm of the  $\text{NaC}_n\text{SO}_4$  molar concentration, where  $n = 8, 10,$  and  $12$ .  $\Delta\Theta_{\min}$  was measured in solutions containing  $200$  mM of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$  or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . The data for a single series of experiments is presented for each chain length. The filled symbols indicate the  $\Delta\Theta_{\min}$  values recorded in solutions containing only  $200$  mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  (points arbitrarily placed at the lowest  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration) or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  (no added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ ) at the concentration indicated in the graph. Inset is a plot of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  data indicating the three regions of interest. (B) Surface mole fraction of adsorbed  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$ ,  $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}$ , calculated from  $\Delta\Theta_{\min}$  using eq 8, versus logarithm of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  molar concentration. Data from multiple EC-SPR experiments are shown for each chain length. Curves are fits of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 2.9).

The resonance angle changes measured for the oxidation of the  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAM exhibit a sigmoidal dependence on the logarithm of the added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration (Figure 2.6A), akin to the sigmoidal response curves generated by competitive ligand binding experiments.<sup>94,95</sup> We verified that the increase in resonance angle observed with the added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  reflects changes in the adsorbed layer composition and is not directly related to an increase in the solution refractive index (Figures S2 and S3). Moreover, the total  $\text{NaC}_n\text{SO}_4$  concentrations at onsets of region 2 of the  $\Delta\Theta_{\min} - \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  (see inset of Figure 6A) and  $E^{\circ'} - \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  (Figure 2.7) plots, where the changes in  $\Delta\Theta_{\min}$  and  $E^{\circ'}$  occur, are situated well below the cmc's of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4/\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  mixtures so that the change in  $\Delta\Theta_{\min}$  or  $E^{\circ'}$  with increasing  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration is not due to the beginning of mixed micelle formation (Table S3).<sup>97</sup> At the lowest concentrations of the added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  (region 1 of the  $\Delta\Theta_{\min} - \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  plot, inset of Figure 6A),  $\Delta\Theta_{\min}$  is constant at a value equal to the adsorption of  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  in the absence of competing  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  (within experimental error). In the intermediate  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration range (region 2),  $\Delta\Theta_{\min}$  increases with concentration and plateaus at a value equal to the adsorption of  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  at the highest concentrations (region 3). The surface mole fraction of adsorbed  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  ( $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}$ ) was calculated from  $\Delta\Theta_{\min}$  using the ideal relation:

$$\Delta\Theta_{\min}^{\text{mix}} = \chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}} \Delta\Theta_{\min}^{\text{NaC}_6\text{SO}_4} + (1 - \chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}) \Delta\Theta_{\min}^{\text{NaC}_n\text{SO}_4} \quad (2.8)$$

where  $\Delta\Theta_{\min}^{\text{mix}}$ ,  $\Delta\Theta_{\min}^{\text{NaC}_6\text{SO}_4}$ , and  $\Delta\Theta_{\min}^{\text{NaC}_n\text{SO}_4}$  are the resonance angle changes measured in solutions containing respectively 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and different concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ , 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$ , and  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  only.  $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}$  tends towards 1 at the lowest added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentrations and approaches 0 at the highest concentrations  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  (Figure 2.6B).



**Figure 2.8** Competitive anion pairing association. Apparent  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  redox potential  $E^{\circ'}$  versus logarithm of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  molar concentration.  $E^{\circ'}$  of  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  SAMs was measured in solutions containing 200 mM of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ . Curve is a fit of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 9). Selected CVs recorded in regions 1 to 3 of the  $E^{\circ'}$  -  $\log([\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4])$  plot are compared with those obtained in pure  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  solutions.

The  $E^{\circ'}$  -  $\log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  plots obtained for the longer chain  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  in 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  also exhibit a sigmoidal dependence, in marked contrast to the  $E^{\circ'}$  -  $\log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  plots for aqueous solutions of pure  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ , which exhibit a minimum or break at the CMC due to a decrease in the  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  activity for  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentrations  $>$  CMC.<sup>60</sup> The results obtained using  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  as the competitor are presented in Figure 2.7. The CVs recorded at the lowest concentrations of added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  (i.e., region 1;  $-8 < \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4] \leq -4.7$ ) resemble those in the 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  solution and the  $E^{\circ'}$  values are the same as the  $E^{\circ'}$  in 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  solution, indicating formation of the  $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  ion pair. As the concentration of the added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  is increased (i.e., region 2;  $-4.7 <$

$\log[\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4] \leq -3$ ), the voltammetric peaks progressively narrow, peak currents increase, and  $E^{\circ'}$  decreases. At the highest added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  concentrations (region 3;  $-3 < \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4] < -1$ ), the CVs remain the same (i.e., constant  $E^{\circ'}$  value) and are similar in shape and peak current density to the ones in pure  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  solution, pointing to  $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  as the predominant ion pair. Although the CVs recorded in this region resemble those of the longer-chain  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ , the  $E^{\circ'}$  value obtained for a given concentration of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  in 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  is higher than  $E^{\circ'}$  of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$ -only solution of the same concentration (compare for example CV recorded in a solution containing 64 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$  and 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  with CV obtained in 64 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4$ ), probably due to differences in the anion activity in solution (eq 2.6), as mentioned earlier, assuming that the contributions of the liquid junction potential and uncompensated solution resistance are negligible. A similar progression is observed in the CVs of solutions containing 200 mM  $\text{Na}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4$  and different concentrations of  $\text{Na}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4$  (Figure S4) or  $\text{Na}(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4$  (Figure S5).

The redox-induced resonance angle changes and CV data strongly suggest that  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  is predominantly ion-paired/adsorbed to the oxidized SAM at the lowest added  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentrations while  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  is the primary adsorbate at the highest concentrations (i.e., plateau regions labelled 1 and 3 in the inset of Figure 2.6A). At intermediate  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentrations where both  $\Delta\Theta_{\min}$  and  $E^{\circ'}$  vary with concentration (i.e., region 2 in the inset of Figure 2.6A), both  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  and the longer-chain  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  are adsorbed.

The  $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}} - \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  and  $E^{\circ'} - \log[\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4]$  data were fit using a sigmoidal response with variable slope model:

$$y = y_{\min} + \frac{y_{\max} - y_{\min}}{1 + 10^{(\log \text{IC}_{50} - \log[\text{NaC}_n\text{SO}_4]) \cdot p}} \quad (2.9)$$



where  $y$  is either  $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}$  or  $E^\circ$ , respectively,  $y_{\text{min}}$  and  $y_{\text{max}}$  are the minimum and maximum  $y$ -values, IC50 is the half maximal inhibitory concentration (i.e.,  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentration which gives a  $y$ -value halfway between that of  $y_{\text{min}}$  and  $y_{\text{max}}$ ), and  $p$  is the slope of the curve at its midpoint.<sup>98</sup> Fits of the SPR and CV data give comparable IC50 values (Table 2.4). The total  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  concentrations corresponding to the IC50 values are situated below the cmc's of the  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4/\text{NaC}_6\text{SO}_4$  mixtures so that the IC50's do not reflect mixed micelle formation in solution (Table S3).<sup>97</sup> It is important to note that IC50 is not a direct measure of the ligand affinity. It is determined by both the affinity and efficacy of binding.<sup>94,95</sup> The IC50 concentrations obtained from the resonance angle (i.e.,  $\chi_{\text{C}_6\text{SO}_4}^{\text{surf}}$ ) data indicate that  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  is respectively  $\sim 4$  and  $\sim 50$  times more effective than  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$  at competing with  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  for the oxidized SAM surface. The IC50 values follow the relative ion-pair formation constants (Table 2.4). However, the relative formation constants calculated from the apparent redox potentials suggest larger differences in the ion-pairing tendencies:  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  has a 20 and 617 times larger tendency to pair with the SAM-bound ferroceniums than  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$ , respectively.

## 2.5 Conclusions

We showed that we can affect the interfacial electrochemistry of ferrocene-terminated alkanethiolate SAMs by varying the chain length of sodium  $n$ -alkyl sulfates. A longer alkyl chain increases the overall hydrophobicity of the amphiphilic anion, resulting in an increased ability of the alkyl sulfate to pair with the SAM-bound ferroceniums and electrochemical oxidation of the ferrocene at lower potential. The increased surface activity of the longer chain sodium alkyl sulfates leads to greater adsorption and a higher surfactant anion coverage. Approximately 50-60% of the available SAM-bound ferrocenes are reversibly oxidized in  $\text{Na}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4$  electrolyte due

to steric constraints. A comparison of the anodic charge density with the anion surface coverage determined by EC-SPR indicates that not all of the adsorbed surfactant anions are paired with SAM-bound ferroceniums. We propose that the non-paired  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  insert themselves among the ferrocenium-paired  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  with their sulfate heads facing the aqueous solution to form an interdigitated layer at the SAM/aqueous solution interface.

The chain length dependence of the ferrocene-oxidation-induced resonance angle change and apparent SAM redox potential were used to determine the ion-pairing abilities of the longer-chain  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_4^-$ , and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$  relative to  $(\text{CH}_2)_6\text{SO}_4^-$  in a competitive binding format. The resulting IC50 values suggest a fifty-fold difference in the relative ion-pairing abilities of  $(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^-$  and  $(\text{CH}_2)_8\text{SO}_4^-$ . This difference in ion-pairing ability (ion-pair formation constant) imparted by the alkyl chain length can be exploited to selectively adsorb the more hydrophobic anion from a mixture, suggesting the potential application of ferrocenylalkanethiolate SAMs as anion-selective membranes.

## 2.6 Acknowledgment

This work was supported by a NSERC Discovery grant, NSERC Discovery Accelerator supplement, and the Canada Research Chairs program.

### CHAPITRE III : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Grâce au couplage de la spectroscopie de résonance des plasmons de surface et de la voltampérométrie cyclique, il est possible de déterminer l'organisation à l'interface d'une SAM de ferrocényldodécane-thiolates en exploitant l'hydrophobicité des anions amphiphiles. L'utilisation de mélanges binaires confirme la capacité d'appariement sélective d'ions au sein d'un mélange de tensioactifs. Une chaîne alkyle plus longue augmente le caractère hydrophobe global de l'anion  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$ , ce qui augmente sa capacité à s'apparier sélectivement et s'adsorber pour se stabiliser avec le ferrocénium dans le milieu non polaire de la SAM. De plus, la technique EC-SPR a permis de déterminer le type d'organisation des tensioactifs à l'interface de l'électrode et de la solution électrolytique. L'organisation proposée est que les  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  s'adsorbent de façon interdigitée à l'interface solution aqueuse/SAM peu importe la longueur de la chaîne du tensioactif. En effet, des  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  non appariés vont s'insérer eux-mêmes entre le ferrocénium apparié aux  $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4^-$  en ayant la tête de sulfate face à la solution aqueuse.

Cette étude confirme encore une fois qu'une SAM de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  est une bonne plateforme électrosensible pour des études d'adsorption de surface. Elle apporte une avancée sur la compréhension et la modulation de l'organisation de matériaux sur des substrats solides basées sur l'appariement d'ions. Cette découverte permettra une progression sur le développement de méthodes pour la détection, l'organisation en surface et la caractérisation de molécules amphiphiliques. Les interactions d'appariements induites par une réaction d'oxydoréduction peuvent servir à organiser des molécules plus complexes (polymères, nanoparticule d'or, etc.).

Ayant découvert ces propriétés de surfaces, il serait intéressant d'utiliser une solution aqueuse ayant un analyte plus massique. Des nanoparticules d'or sont de bons candidats puisqu'ils sont stables, ont un bon signal SPR et sont facilement maniables

grâce à leur polarisabilité et leur miscibilité dans plusieurs solvants<sup>99</sup>. Des mesures spectroscopiques électrochimiques sur des SAMs de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  en présence de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec un ligand dodécylsulfonate en milieu aqueux permettront une amplification du signal SPR. De plus, une caractérisation en temps réel par AFM sera intéressante pour observer les pairages entre la nanoparticule et la surface suite à l'oxydation de la SAM.

## RÉFÉRENCES

1. Love, J. C., Estroff, L. a, Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. & Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. rev.* **105**, (2005).
2. Ju, H. & Leech, D. Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1549–1554 (1999).
3. Bigelow, W. C., Pickett, D. L. & Zisman, W. A. Oleophobic monolayers. *J. Colloid Sci.* **1**, 513–538 (1946).
4. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
5. Chidsey, C. E. Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface. *Science* **251**, 919–22 (1991).
6. Bain, C. D. *et al.* Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321–335 (1989).
7. Abbott, N. L. & Whitesides, G. M. Potential-Dependent Wetting of Aqueous Solutions on Self-Assembled Monolayers. *Society* 6011–6015 (1994). doi:10.1021/la00017a029
8. Dubois, L. H. & Nuzzo, R. G. Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 437–463 (1992).
9. Nuzzo, R. G. & Allara, D. L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481–4483 (1983).
10. Whitesides, G. M. & Laibinis, P. E. Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces: Self-assembled monolayers, wetting, and the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface. *Langmuir* **6**, 87–96 (1990).
11. Nuzzo, R. G., Fusco, F. A. & Allara, D. L. Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2358–2368 (1987).

12. Nuzzo, R. G., Dubois, L. H. & Allara, D. L. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 558–569 (1990).
13. Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L. & Chidsey, C. E. D. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3559–3568 (1987).
14. Garrell, R. L., Chadwick, J. E., Severance, D. L., McDonald, N. A. & Myles, D. C. Adsorption of Sulfur Containing Molecules on Gold: The Effect of Oxidation on Monolayer Formation and Stability Characterized Experiments and Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11563–11571 (1995).
15. Bryant, M. A. & Pemberton, J. E. Surface Raman Scattering of Self-Assembled Monolayers Formed from 1-Alkanethiols: Behavior of Films at Au and Comparison to Films at Ag. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8284–8293 (1991).
16. Curreli, M. *et al.* Selective functionalization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire mat devices for biosensing applications. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6922–3 (2005).
17. Nuzzo, R. G., Zegarski, B. R. & Dubois, L. H. Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on gold(111). Implications for molecular self-assembly on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 733–740 (1987).
18. Bourg, M. C., Badia, A. & Lennox, R. B. Gold-sulfur bonding in 2D and 3D self-assembled monolayers: XPS characterization. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6562–6567 (2000).
19. Finklea, H. O. Electrochemistry of Organized Monolayers of Thiols and Related Molecules on Electrodes. In *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Bard, A. J.; Rubinstein, I., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1996; Vol. 19, pp 109–335, and references therein.
20. Abbott, N. L., Folkers, J. P. & Whitesides, G. M. Manipulation of the wettability of surfaces on the 0.1- to 1 -micrometer scale through micromachining and molecular self-assembly. *Science* **257**, 1380–1382 (1992).
21. Fabre, B. Ferrocene-Terminated Monolayers Covalently Bound to Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. Toward the Development of Charge Storage and Communication Devices. *Acc. Chem. Res.* **43**, 1509–1518 (2010).

22. Valincius, G. *et al.* Anion effect on mediated electron transfer through ferrocene-terminated self-assembled monolayers. *Langmuir* **20**, 6631–6638 (2004).
23. Rowe, G. K.; Creager, S. E. Redox and Ion-Pairing Thermodynamics in Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **1991**, 7, 2307–2312.
24. Yokota, Y., Yamada, T. & Kawai, M. Ion-Pair Formation between Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers and Counteranions Studied by Force Measurements. *J. Phys. Chem. C* **115**, 6775–6781 (2011).
25. Filippini, G., Goujon, F., Bonal, C. & Malfreyt, P. Environment effect on the redox properties of Self-Assembled Monolayers: a theoretical investigation of the nature of the supporting electrolyte. *Soft Matter* **7**, 8961 (2011).
26. Kondo, T., Okamura, M. & Uosaki, K. Anion effect on the electrochemical characteristics of a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of ferrocenylhexanethiol in aqueous and dichloromethane solutions. *J. Organomet. Chem.* **637-639**, 841–844 (2001).
27. Miller, C., Cuendet, P. & Graetzel, M. Adsorbed .omega.-hydroxy thiol monolayers on gold electrodes: evidence for electron tunneling to redox species in solution. *J. Phys. Chem.* **95**, 877–886 (1991).
28. Lee, L. Y. S., Sutherland, T. C., Rucareanu, S. & Lennox, R. B. Ferrocenylalkylthiolates as a probe of heterogeneity in binary self-assembled monolayers on gold. *Langmuir* **22**, 4438–44 (2006).
29. Cruanes, M. T., Drickamer, H. G. & Faulkner, L. R. Characterization of Charge Transfer Processes in Self-Assembled Monolayers by High-Pressure Electrochemical Techniques. *Langmuir* **11**, 4089–4097 (1995).
30. Valincius, G. *et al.* Anion effect on mediated electron transfer through ferrocene-terminated self-assembled monolayers. *Langmuir* **20**, 6631–6638 (2004).
31. Norman, L. L. Towards the Nanochemical Actuation and Controlled Assembly of Nanomaterials Using Charge-Transfer Reactions in Electroactive Self-Assembled Monolayers. Université de Montréal, Montreal, 2009.
32. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; 2nd. ed.; J. Wiley & Sons: New York, 2001.
33. Uosaki, K., Sato, Y. & Kita, H. Electrochemical characteristics of a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of ferrocenylalkanethiols. *Langmuir* **7**, 1510–1514 (1991).

34. Camillone, N. *et al.* New monolayer phases of n-alkane thiols self-assembled on Au(111): Preparation, surface characterization, and imaging. *J. Chem. Phys.* **101**, 11031 (1994).
35. Schlenoff, J. B., Li, M. & Ly, H. Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12528–12536 (1995).
36. Watcharinyanon, S., Moons, E. & Johansson, L. S. O. Mixed self-assembled monolayers of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: Surface structure and work function. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1972–1979 (2009).
37. Abrantes, L. M., Kalaji, M. & Viana, A. S. In situ ellipsometric study of redox induced orientation of a short chained ferrocenylalkylthiol monolayer self-assembled on gold. in *Russian Journal of Electrochemistry* **38**, 39–43 (2002).
38. Yao, X., Wang, J., Zhou, F., Wang, J. & Tao, N. Quantification of Redox-Induced Thickness Changes of 11-Ferrocenylundecanethiol Self-Assembled Monolayers by Electrochemical Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. B* **108**, 7206–7212 (2004).
39. Umeda, K. I. & Fukui, K. I. Observation of redox-state-dependent reversible local structural change of ferrocenyl-terminated molecular Island by Electrochemical Frequency Modulation AFM. *Langmuir* **26**, 9104–9110 (2010).
40. Ohtsuka, T., Sato, Y. & Uosaki, K. Dynamic Ellipsometry of a Self-Assembled Monolayer of a Ferrocenylalkanethiol during Oxidation-Reduction Cycles. *Langmuir* **10**, 3658–3662 (1994).
41. Ye, S., Sato, Y. & Uosaki, K. Redox-Induced Orientation Change of a Self-Assembled Monolayer of 11-Ferrocenyl-1-undecanethiol on a Gold Electrode Studied by in Situ FT-IRRAS. *Langmuir* **13**, 3157–3161 (1997).
42. Ye, S., Haba, T., Sato, Y., Shimazu, K. & Uosaki, K. Coverage dependent behavior of redox reaction induced structure change and mass transport at an 11-ferrocenyl-1-undecanethiol self-assembled monolayer on a gold electrode studied by an in situ IRRAS–EQCM combined system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3653–3659 (1999).
43. Viana, A. S., Kalaji, M. & Abrantes, L. M. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Ferrocenylthiol Derivatives on Gold. *Langmuir* **19**, 9542–9544 (2003).
44. Peterlinz, K. A. & Georgiadis, R. In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **12**, 4731–4740 (1996).



45. Fujii, S. *et al.* Self-assembled mixed monolayer containing ferrocenylthiol molecules: STM observations and electrochemical investigations. *Electrochim. Acta* **52**, 4436–4442 (2007).
46. Tian, H., Dai, Y., Shao, H. & Yu, H.-Z. Modulated Intermolecular Interactions in Ferrocenylalkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Gold. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1006–1012 (2013).
47. Homola, J., Yee, S. S. & Gauglitz, G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors Actuators B*. **54**, 3–15 (1999).
48. Wolfbeis, O. S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Anal. Chem.* **80**, 4269–83 (2008).
49. Pockrand, I., Swalen, J. D., Gordon, J. G. & Philpott, M. R. Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies. *Surf. Sci.* **74**, 237–244 (1978).
50. Gordon, J. G. & Ernst, S. Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface. *Surf. Sci.* **101**, 499–506 (1980).
51. Ritchie, R. H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Phys. Rev.* **106**, 874–881 (1957).
52. Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift for Phys.* **216**, 398–410 (1968).
53. Sigal, G. B., Mrksich, M. & Whitesides, G. M. Effect of Surface Wettability on the Adsorption of Proteins and Detergents. **7863**, 3464–3473 (1998).
54. Silin, V., Weetall, H. & Vanderah, D. SPR Studies of the Nonspecific Adsorption Kinetics of Human IgG and BSA on Gold Surfaces Modified by Self-Assembled Monolayers (SAMs). *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 94–103 (1997).
55. Fears, K. P., Creager, S. E. & Latour, R. A. Determination of the surface pK of carboxylic- and amine-terminated alkanethiols using surface plasmon resonance spectroscopy. *Langmuir* **24**, 837–843 (2008).
56. Ekgasit, S., Thammacharoen, C. & Knoll, W. Surface plasmon resonance spectroscopy based on evanescent field treatment. *Anal. Chem.* **76**, 561–8 (2004).
57. Davies, J.; Faulkner, I., Surface Plasmon Resonance - Theory and Experimental Considerations. In *Surface Analytical Techniques for Probing Biomaterial Processes*, Davies, J., Ed. CRC Press, Inc.: United States of America, 1996.

58. Badia, A., Chen, C.-I. & Norman, L. L. Calibration of a fan-shaped beam surface plasmon resonance instrument for quantitative adsorbed thin film studies—No metal film thickness or optical properties required. *Sensors Actuators B*. **176**, 736–745 (2013).
59. Norman, L. L. & Badia, A. Electrochemical surface plasmon resonance investigation of dodecyl sulfate adsorption to electroactive self-assembled monolayers via ion-pairing interactions. *Langmuir* **23**, 10198–208 (2007).
60. Dionne, E. R., Sultana, T., Norman, L. L., Toader, V. & Badia, A. Redox-induced ion pairing of anionic surfactants with ferrocene-terminated self-assembled monolayers: Faradaic electrochemistry and surfactant aggregation at the monolayer/liquid interface. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17457–68 (2013).
61. Kale, K. M., Cussler, E. L. & Evans, D. F. Surfactant ion electrode measurements of sodium alkylsulfate and alkyltrimethylammonium bromide micellar solutions. *J. Solution Chem.* **11**, 581–592 (1982).
62. Burgess, I. *et al.* Direct Visualization of the Potential-Controlled Transformation of Hemimicellar Aggregates of Dodecyl Sulfate into a Condensed Monolayer at the Au(111) Electrode Surface. *Langmuir* **15**, 2607–2616 (1999).
63. Levchenko, A. a., Argo, B. P., Vidu, R., Talroze, R. V. & Stroeve, P. Kinetics of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption on and Desorption from Self-Assembled Monolayers Measured by Surface Plasmon Resonance. *Langmuir* **18**, 8464–8471 (2002).
64. Jalili, N. & Laxminarayana, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics* **14**, 907–945 (2004).
65. Zhong, Q., Inness, D., Kjoller, K. & Elings, V. B. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surf. Sci.* **290**, L688–L692 (1993).
66. Danzebrink, H.-U., Koenders, L., Wilkening, G., Yacoot, a. & Kunzmann, H. Advances in Scanning Force Microscopy for Dimensional Metrology. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **55**, 841–878 (2006).
67. García, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports* **47**, 197–301 (2002).

68. Chen, M., Burgess, I. & Lipkowski, J. Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces – A molecular view. *Surf. Sci.* **603**, 1878–1891 (2009).
69. Rosokha, S. V & Kochi, J. K. Fresh look at electron-transfer mechanisms via the donor/acceptor bindings in the critical encounter complex. *Acc. Chem. Res.* **41**, 641–53 (2008).
70. Tian, H., Xiang, D., Shao, H. & Yu, H.-Z. Electrochemical Identification of Molecular Heterogeneity in Binary Redox Self-Assembled Monolayers on Gold. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13733–13742 (2014).
71. Norman, L. L. & Badia, A. Microcantilevers Modified with Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers: Effect of Molecular Structure and Electrolyte Anion on the Redox-Induced Surface Stress. *J. Phys. Chem. C* **115**, 1985–1995 (2011).
72. De Feijter, J. a., Benjamins, J. & Veer, F. a. Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers* **17**, 1759–1772 (1978).
73. Sigal, G. B., Mrksich, M. & Whitesides, G. M. Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy To Measure the Association of Detergents with Self-Assembled Monolayers of Hexadecanethiolate on Gold. *Langmuir* **13**, 2749–2755 (1997).
74. Tulpar, A. & Ducker, W. A. Surfactant Adsorption at Solid–Aqueous Interfaces Containing Fixed Charges: Experiments Revealing the Role of Surface Charge Density and Surface Charge Regulation. *J. Phys. Chem. B* **108**, 1667–1676 (2004).
75. Anson, F. C. Innovations in the Study of Adsorbed Reactants by Chronocoulometry. *Anal. Chem.* **38**, 54–57 (1966).
76. Chidsey, C. E. D., Bertozzi, C. R., Putvinski, T. M. & Mulsce, A. M. Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4301–4306 (1990).
77. Wandlowski, T., Hromadova, M. & de Levie, R. On the Kinetics of Adsorption of Dodecyl Sulfate at the Mercury–Water Interface. *Langmuir* **13**, 2766–2772 (1997).
78. Jalkh, J., Leroux, Y. R., Lagrost, C. & Hapiot, P. Comparative Electrochemical Investigations in Ionic Liquids and Molecular Solvents of a Carbon Surface Modified by a Redox Monolayer. *J. Phys. Chem. C* **118**, 28640–28646 (2014).

79. Sun, Q.-W., Murase, K., Ichii, T. & Sugimura, H. Anionic effect of ionic liquids electrolyte on electrochemical behavior of ferrocenylthiol/alkanethiol binary SAMs. *J. Electroanal. Chem.* **643**, 58–66 (2010).
80. Artyukhin, A. B., Burnham, K. J., Levchenko, A. A., Talroze, R. V. & Stroeve, P. Polyelectrolyte Adsorption onto a Surface-Confined Surfactant. *Langmuir* **19**, 2243–2248 (2003).
81. Peng, Z., Qu, X. & Dong, S. Co-assembly of ferrocene-terminated and alkylthiophene thiols on gold and its redox chemistry modulated by surfactant adsorption. *J. Electroanal. Chem.* **563**, 291–298 (2004).
82. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; second edition ed.; Academic Press: San Diego, CA, 1992.
83. Traube, I. Über die Capillaritätsconstanten organischer Stoff in wässriger Lösung *Liebigs Annalen* **1891**, 265, 27-55.
84. Berg, J. C. *An Introduction to Interfaces and Colloids: The Bridge to Nanoscience*; World Scientific Publishing Co.: Singapore, 2010.
85. Hoelt, C. & Zollars, R. Adsorption of Single Anionic Surfactants on Hydrophobic Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 171–178 (1996).
86. Paria, S. & Yuet, P. K. Effects of Chain Length and Electrolyte on the Adsorption of n -Alkylpyridinium Bromide Surfactants at Sand–Water Interfaces. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 712–718 (2006).
87. Burgess, I. *et al.* Electrochemical and Neutron Reflectivity Characterization of Dodecyl Sulfate Adsorption and Aggregation at the Gold–Water Interface. *Langmuir* **17**, 3355–3367 (2001).
88. Leitch, J. J. *et al.* Infrared studies of the potential controlled adsorption of sodium dodecyl sulfate at the Au(111) electrode surface. *Langmuir* **28**, 2455–64 (2012).
89. Tajima, K. Radiotracer Studies on Adsorption of Surface Active Substance at Aqueous Surface. III. The Effects of Salt on the Adsorption of Sodium Dodecylsulfate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1767–1771 (1971).
90. Martinez, J., Talroze, R., Watkins, E., Majewski, J. P. & Stroeve, P. Templating Polypeptides on Self-Assembled Hemicylindrical Surface Micelles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9211–9220 (2007).

91. Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Kolev, V. L., Broze, G. & Mehreteab, A. Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 1. Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecanol. *Langmuir* **19**, 5004–5018 (2003).
92. Chen, K. & Schmittl, M. Reversible binding and quantification of heparin and chondroitin sulfate in water using redox-stable biferrocenylene SAMs. *Analyst* **138**, 2405–10 (2013).
93. Díaz, D. J. *et al.* Lithographic Applications of Redox Probe Microscopy. *Langmuir* **17**, 5932–5938 (2001).
94. Chapter 7 - Theory of Binding Analysis. In *Technical Resource Guide: Fluorescence Polarization*; Invitrogen, 2006.
95. Maréchal, E. Chapter 5: Measuring Bioactivity: KI, IC50 and EC50. In *Chemogenomics and Chemical Genetics*, Maréchal, E.; Roy, S.; Lafanechère, L., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2011.
96. Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; Wiley-VCH, 1999.
97. Mysels, K. J.; Otter, R. J. Thermodynamic Aspects of Mixed Micelles-Application to an Empirically Established Equilibrium. *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 474-480.
98. Gray, D. E. Section 6: Optics. In *American Institute of Physics Handbook, 3rd ed.*; McGraw-Hill: New York, 1972, pp 40-41.
99. Van Rantwijk, F., Madeira Lau, R. & Sheldon, R. a. Biocatalytic transformations in ionic liquids. *Trends Biotechnol.* **21**, 131–8 (2003).

ANNEXE

**Tableau S.1** Surfactant Anion Layer Thickness ( $d$ ) and Surface Coverage ( $\Gamma$ ) determined by SPR at the CMC as a function of the surfactant refractive index ( $n_{\text{adsorbate}}$ ).

	$\Delta\Theta_{\text{min}} / \text{degree}$	$n_{\text{adsorbate}}$	$\delta\Theta_{\text{min}}/\delta d / \text{degree nm}^{-1}$	$d / \text{nm}$	$d(n_{\text{adsorbate}} - n_{\text{water}}) / \text{nm}$	$\Gamma_{\text{SPR}} / (\times 10^{-10}) \text{ mol cm}^{-2}$
$\text{C}_{12}\text{SO}_4^-$	$0.052 \pm 0.002$	1.440	0.03700	1.4000	0.1566	5.021
		1.450	0.04008	1.2997	0.1584	5.079
		1.460	0.04320	1.2058	0.1590	5.099
$\text{C}_{10}\text{SO}_4^-$	$0.045 \pm 0.002$	1.437	0.03598	1.2627	0.1374	4.876
		1.450	0.04004	1.1339	0.1382	4.905
		1.460	0.04312	1.0529	0.1389	4.928
$\text{C}_8\text{SO}_4^-$	$0.036 \pm 0.001$	1.434	0.03500	1.0158	0.1075	4.482
		1.450	0.03973	0.8943	0.1090	4.545
		1.460	0.04279	0.8303	0.1095	4.566
$\text{C}_6\text{SO}_4^-$	$0.026 \pm 0.002$	1.432	0.03283	0.8284	0.0861	4.118
		1.450	0.03854	0.7058	0.0860	4.115
		1.460	0.04168	0.6526	0.0861	4.117

$\Delta\Theta_{\text{min}}$  are the average values obtained from 5 to 15 different  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAMs.  $n_{\text{water}} = 1.3281$  at 780 nm and 25°C.

**Tableau S.2** Calculated critical micelle concentrations for NaC<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> / NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> mixtures in which the total sodium alkyl sulfate concentration in aqueous solution was fixed at 32 mM. The critical micelle concentrations (CMC<sub>mix</sub>) of the mixtures were calculated by using the equation shown below.

[NaC <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> ] / M	[NaC <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ] / M	$\chi(\text{NaC}_{12}\text{SO}_4)$	$\chi(\text{NaC}_6\text{SO}_4)$	[CMC] <sub>mix</sub> / M
0.00	3.20E-2	0.00	1.00	0.420
6.40E-4	3.14E-2	0.02	0.98	0.079
3.20E-3	2.88E-2	0.10	0.90	0.031
8.00E-3	2.40E-2	0.25	0.75	0.018
1.60E-2	1.60E-2	0.50	0.50	0.012
2.14E-2	8.00E-3	0.75	0.25	0.0090
3.20E-2	0.00	1.00	0.00	0.0081

For binary mixtures composed of surfactants *a* and *b* in aqueous solution, the resulting critical micelle concentration (CMC<sub>mix</sub>) can be calculated according to:

$$\text{CMC}_{\text{mix}}^{\theta} = \frac{(\text{CMC}_a \cdot \text{CMC}_b)^{\theta}}{(\chi_a \text{CMC}_b + \chi_b \text{CMC}_a)^{\theta}}$$

where CMC<sub>*a*</sub> and CMC<sub>*b*</sub> denote the critical micelle concentrations of surfactants *a* and *b* in the absence of another surfactant or added electrolyte.<sup>1</sup>  $\chi_a$  and  $\chi_b$  represent the molar fractions of surfactants *a* and *b*, respectively, in the mixture. The constant  $\theta$  reflects the degree of counterion binding with micelles of pure surfactant. For *n*-alkyl sulfates,  $\theta$  is equal to 1.68.<sup>1</sup>

## Reference

- [1] Mysels, K. J.; Otter, R. J. *J. Colloid. Sci.* **1961**, *16*, 474-480.

**Tableau S.3** Calculated critical micelle concentration versus added NaC<sub>n</sub>SO<sub>4</sub> in a background of 0.200 M NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>. The critical micelle concentrations (CMC<sub>mix</sub>) of the NaC<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>/NaC<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> mixtures were calculated by using the equation shown below. The grey data depicts the upper and lower molar concentrations of alkyl sulfate in region 2 of Figure 6A. The data in bold represents the molar concentrations around the IC50's determined by SPR and CV (Table 4).

[NaC <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> ] / M	[NaC <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>total</sub> / M	CMC <sub>mix</sub> / M	[NaC <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> ] / M	[NaC <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>total</sub> / M	CMC <sub>mix</sub> / M	[NaC <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> ] / M	[NaC <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>total</sub> / M	CMC <sub>mix</sub> / M
8.00E-08	0.200	0.42	5.00E-06	0.200	0.420	5.00E-04	0.201	0.416
2.00E-08	0.200	0.42	1.30E-05	0.200	0.419	1.00E-03	0.201	0.413
5.00E-07	0.200	0.42	1.00E-04	0.200	0.411	2.00E-03	0.202	0.405
4.00E-06	0.200	0.416	2.50E-04	0.200	0.400	4.00E-03	0.204	0.392
1.00E-05	0.200	0.411	5.00E-04	0.201	0.382	8.00E-03	0.208	0.37
2.00E-05	0.200	0.402	<b>1.00E-03</b>	<b>0.201</b>	<b>0.352</b>	<b>1.60E-02</b>	<b>0.216</b>	<b>0.336</b>
5.60E-05	0.200	0.374	<b>2.00E-03</b>	<b>0.202</b>	<b>0.307</b>	2.40E-02	0.224	0.31
1.00E-04	0.200	0.346	2.50E-03	0.203	0.290	<b>3.30E-02</b>	<b>0.233</b>	<b>0.289</b>
<b>2.00E-04</b>	<b>0.200</b>	<b>0.299</b>	3.00E-03	0.203	0.275	6.60E-02	0.266	0.242
<b>3.75E-04</b>	<b>0.200</b>	<b>0.246</b>	8.00E-03	0.208	0.193	0.13	0.330	0.202
5.00E-04	0.201	0.221	1.80E-02	0.218	0.134	0.2	0.400	0.182
1.00E-03	0.201	0.164	3.30E-02	0.233	0.101	0.25	0.450	0.173
2.00E-03	0.202	0.116	6.40E-02	0.266	0.075			
8.00E-03	0.208	0.055						
3.00E-02	0.230	0.027						
6.40E-02	0.264	0.019						

For binary mixtures composed of surfactants *a* and *b*, the resulting critical micelle concentration (CMC<sub>mix</sub>) can be calculated according to:

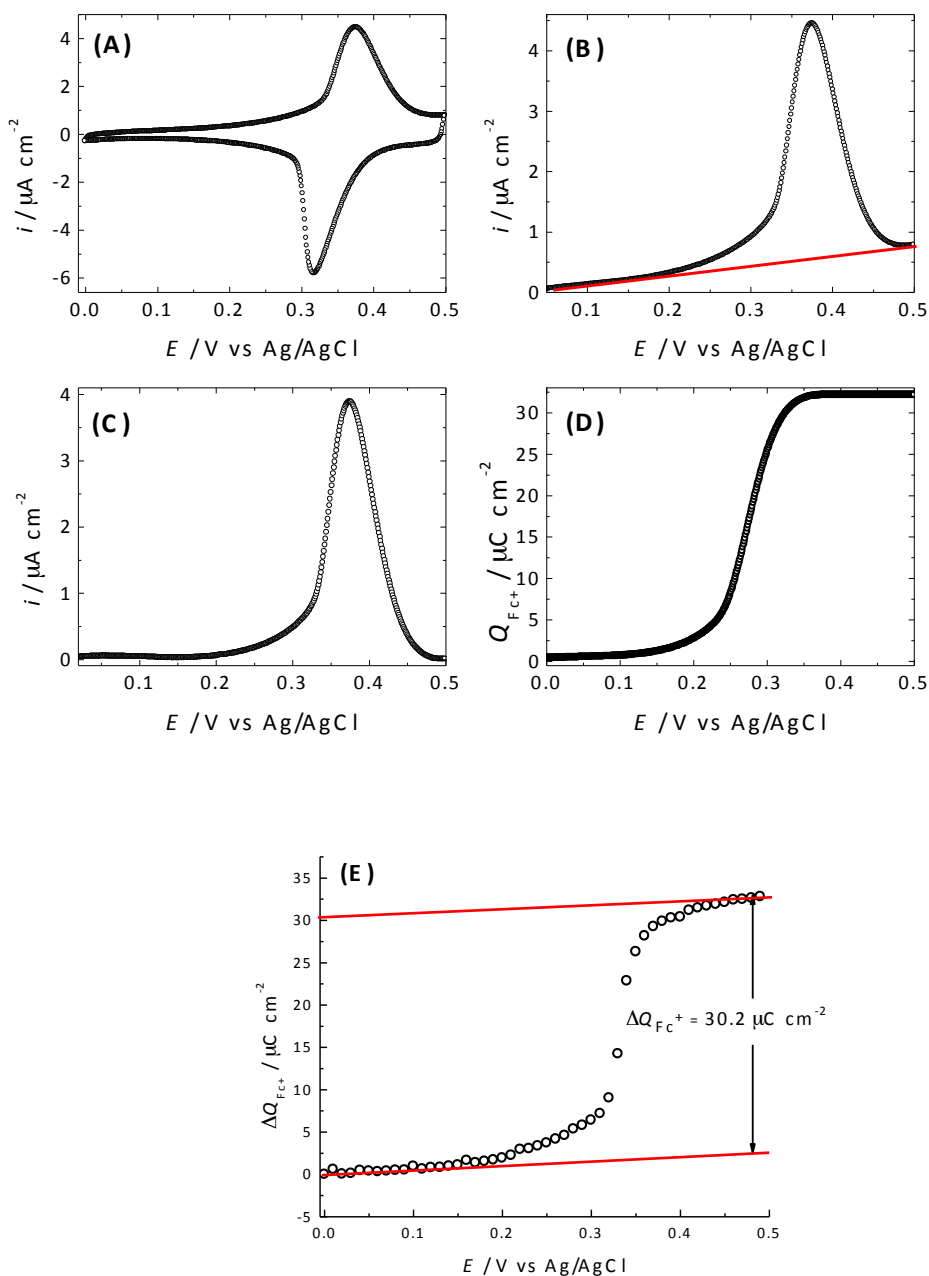
$$\text{CMC}_{\text{mix}}^{\theta} = \frac{(\text{CMC}_a \cdot \text{CMC}_b)^{\theta}}{(\chi_a \text{CMC}_b + \chi_b \text{CMC}_a)^{\theta}}$$

where CMC<sub>a</sub> and CMC<sub>b</sub> denote the critical micelle concentrations of surfactants *a* and *b* in the absence of another surfactant or added electrolyte.<sup>1</sup>  $\chi_a$  and  $\chi_b$  represent the molar fractions of surfactants *a* and *b*, respectively, in the mixture. The constant  $\theta$  reflects the degree of counterion binding with micelles of pure surfactant. For *n*-alkyl sulfates,  $\theta$  is equal to 1.68.<sup>1</sup>

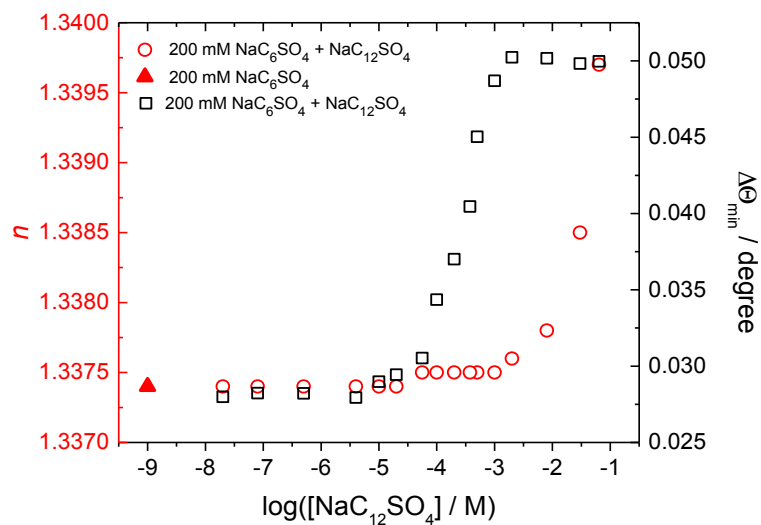
## Reference

- [1] Mysels, K. J.; Otter, R. J. *J. Colloid. Sci.* **1961**, *16*, 474-480.

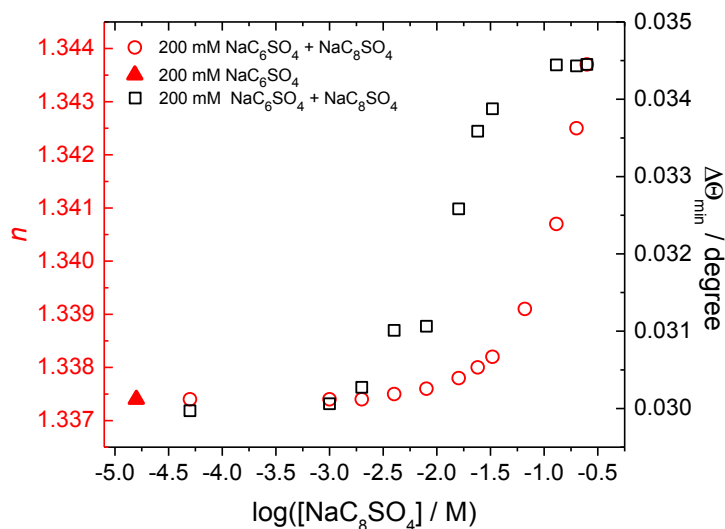




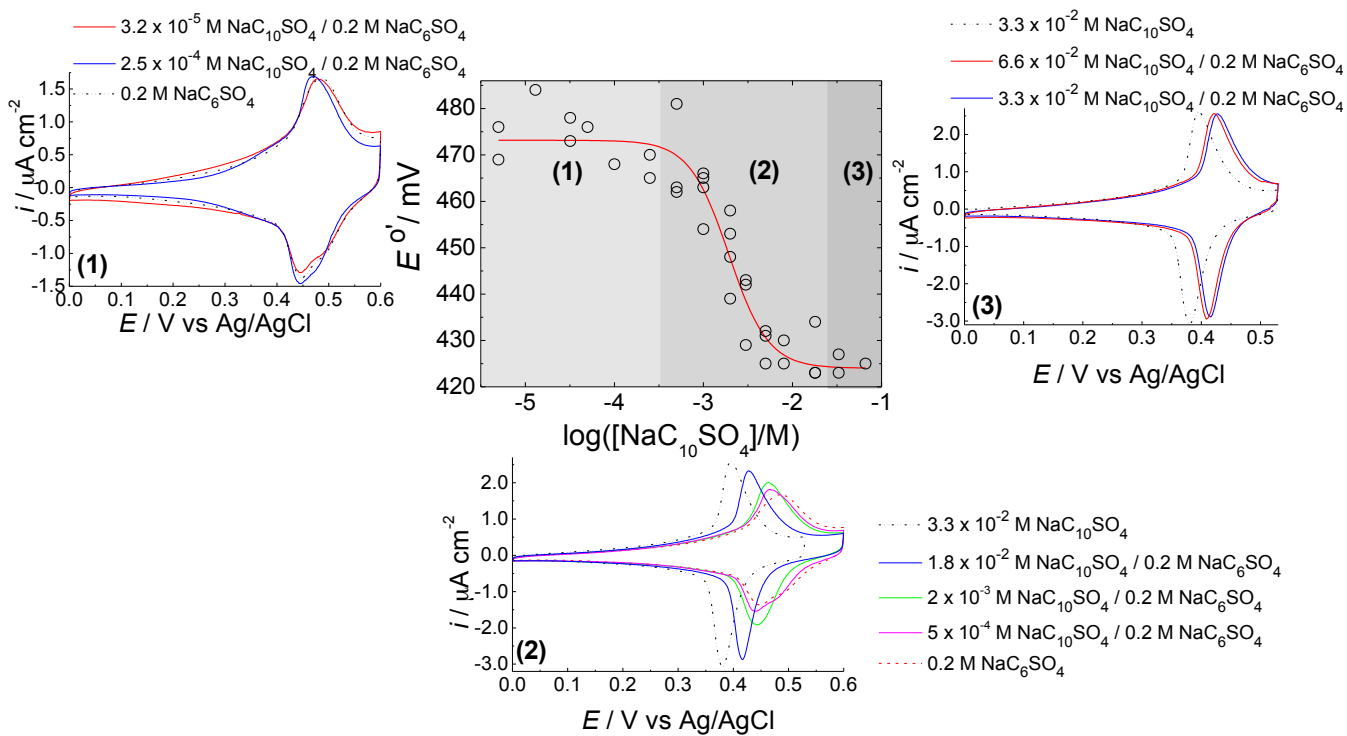
**Figure S.1** FcC<sub>12</sub>SAu SAM in 8.1 mM NaC<sub>12</sub>SO<sub>4(aq)</sub>. (A) CV (scan rate = 10 mV s<sup>-1</sup>). (B) Baseline determination (red line) of the anodic segment of the CV in (A) using OriginPro V 8.0 software (Origin Lab Corp.). (C) Anodic segment corrected for the charging current using the baseline shown in (B). (D) Plot of the ferrocenium charge density as a function of the applied potential generated by numerical integration of the curve in (C). (E) Plot of the ferrocenium charge density versus applied potential determined by chronocoulometry.



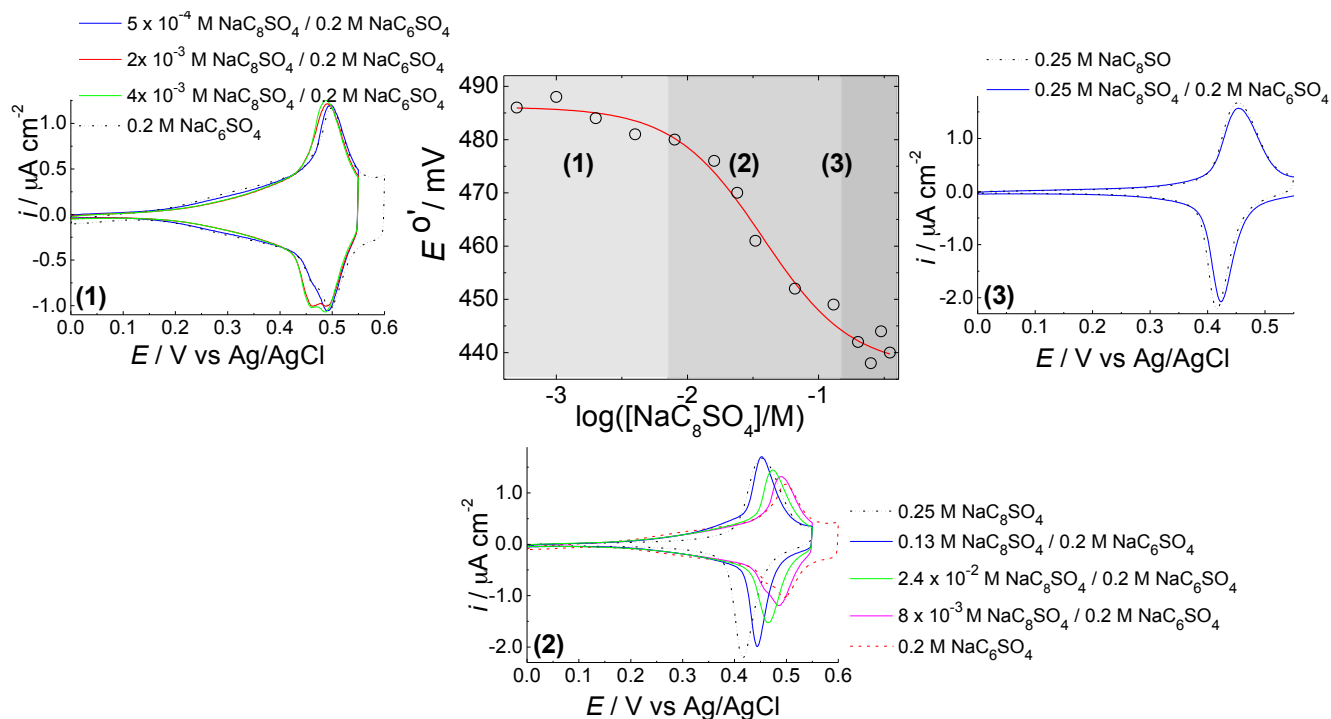
**Figure S.2** Competitive anion pairing association. Comparison between the resonance angle  $\Delta\Theta_{min}$  (square symbols) and the refractive index  $n$  (circle symbols) measured at 589 nm and 20 °C versus logarithm of the  $NaC_{12}SO_4$  molar concentration. The filled triangle symbol indicates the refractive index of 200 mM of  $NaC_6SO_4$  and was placed at an arbitrary concentration on the graph.  $\Delta\Theta_{min}$  and  $n$  were measured for solutions containing 200 mM of  $NaC_6SO_4$  and varying concentrations of  $NaC_{12}SO_4$ . There is a refractive index difference of 0.002 between the solutions of 200 mM  $NaC_6SO_4$  and 200 mM  $NaC_6SO_4$  / 64 mM  $NaC_{12}SO_4$  (highest concentration of added  $NaC_{12}SO_4$ ).



**Figure S.3** Competitive anion pairing association. Comparison between the resonance angle  $\Delta\Theta_{\min}$  (square symbols) and the refractive index  $n$  (circle symbols) measured at 589 nm and 20 °C versus logarithm of the  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$  molar concentration. The filled triangle symbol indicates the refractive index of 200 mM of  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and was placed at an arbitrary concentration on the graph.  $\Delta\Theta_{\min}$  and  $n$  were measured for solutions containing 200 mM of  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$ . There is a refractive index difference of 0.006 between the solutions of 200 mM  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and 200 mM  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  / 250 mM  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$  (highest concentration of added  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$ ).



**Figure S.4** Competitive anion pairing association. Apparent  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  redox potential  $E^{\circ'}$  versus logarithm of the  $\text{NaC}_{10}\text{SO}_4$  molar concentration.  $E^{\circ'}$  of  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAMs was measured in solutions containing 200 mM of  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{NaC}_{10}\text{SO}_4$ . Curve is a fit of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 9). Selected CVs recorded in regions 1-3 of the  $E^{\circ'}$  -  $\log([\text{NaC}_{10}\text{SO}_4])$  plot are compared with those obtained in pure  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  or  $\text{NaC}_{10}\text{SO}_4$  solutions.



**Figure S.5** Competitive anion pairing association. Apparent  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  redox potential  $E^{\circ'}$  versus logarithm of the  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$  molar concentration.  $E^{\circ'}$  of  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  SAMs was measured in solutions containing 200 mM of  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  and varying concentrations of  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$ . Curve is a fit of the data to a sigmoidal response with variable slope model (eq 9). Selected CVs recorded in regions 1-3 of the  $E^{\circ'} - \log([\text{NaC}_8\text{SO}_4])$  plot are compared with those obtained in pure  $\text{NaC}_6\text{SO}_4$  or  $\text{NaC}_8\text{SO}_4$  solutions.