



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ELETROQUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE
COMPLEXOS INTERFACIAIS: A COORDENAÇÃO DE BIFENILAS SULFURADAS
SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS

DIERIC DOS SANTOS DE ABREU

FORTALEZA

2017

DIERIC DOS SANTOS DE ABREU

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ELETROQUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE
COMPLEXOS INTERFACIAIS: A COORDENAÇÃO DE BIFENILAS SULFURADAS
SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS

Orientadora: Profa. Dra. Izaura Cirino
Nogueira Diógenes

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A145p Abreu, Dieric S..
Propriedades Eletrônicas, Eletroquímicas e Espectroscópicas de Complexos Interfaciais: A Coordenação de Bifenilas Sulfuradas Sobre Substratos Metálicos / Dieric S. Abreu. – 2017.
200 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.
Coorientação: Prof. Dr. Daniel Héctor Abruña (Cornell University, EUA).
1. Bifenilas Sulfuradas. 2. Eletrodos Modificados. 3. Triade do Cobre. 4. Efeito Relativístico. 5. Reações de Transferência de Carga. I. Título.

CDD 540

DIERIC DOS SANTOS DE ABREU

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ELETROQUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE
COMPLEXOS INTERFACIAIS: A COORDENAÇÃO DE BIFENILAS SULFURADAS
SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 14/11/2017.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo
Universidade Federal do Ceará

Aos fortes, Povo Brasileiro.

Aos meus pais, José e Catarina.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Projetos 229857/2013-2 e 140890/2016-5) e à CAPES, pelo apoio financeiro na manutenção das despesas relacionadas ao desenvolvimento deste trabalho e pelo auxílio financeiro concedido na forma de bolsa de estudo.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da UFC e a todos que trabalham em sua administração, pelo apoio institucional prestado. Agradeço, também, ao seu corpo docente, pela contribuição intelectual, e particularmente ao seu coordenador, Prof. Dr. Luiz G. F. Lopes, pela condução competente do Programa que durante sua administração alcançou o conceito 6 da CAPES, mesmo em um momento de profundas crises nacionais¹.

À Profa. Izaura, que ao longo destes oito anos de orientação (Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado) foi um exemplo de profissional: dedicada, objetiva, ética e humana. Agradeço-a pela orientação firme e coerente, sempre pautada no respeito e no compromisso com a ciência e com a ética, e por todos os ensinamentos compartilhados comigo durante este período. Saliento o seu esforço descomedido para proporcionar aos seus orientandos as melhores oportunidades profissionais possíveis. Além da personalidade profissional, agradeço-a pela amizade e confiança depositada em mim durante esse período. Crédito meus acertos à sua orientação e deposito-lhe minha gratidão e sincera admiração e respeito.

Aos presentes membros da banca examinadora – Profa. Dra. Adriana Correia, Prof. Dr. Alejandro Ayala, Prof. Dr. Auro Tanaka, Profa. Dra. Izaura Diógenes e ao Prof. Dr. Tércio Paulo – pela disposição em participar da avaliação deste trabalho e pelas valiosas sugestões que certamente serão apresentadas para torná-lo mais concreto.

À equipe de professores e estudantes do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da USP, pelo auxílio prestado durante a execução dos experimentos de espectroscopia Raman, fundamentais para a concretização deste trabalho. Em especial, agradeço à Profa. Dra. Márcia Temperini pela parceria profícua e pronta disponibilidade em colaborar, tendo participado decisivamente para o desenvolvimento deste trabalho, além da sempre calorosa acolhida proporcionada nas ocasiões de trabalho sob sua tutela no LEM.

¹ (a) ANGELO, C. Brazilian scientists reeling as federal funds slashed by nearly half. *Nature*, v. 550, p. 166–167, 2017. (b) GIBNEY, E., Brazilian science paralysed by economic slump. *Nature*, v. 526, p.16-17, 2015. (c) ESCOBAR, H. Fiscal crisis has Brazilian scientists scrambling. *Science*, v. 349, n. 6251, p. 909-910, 2015.

Ao Prof. Dr. Héctor D. Abruña, pelas facilidades fornecidas para execução deste trabalho durante o doutorado sanduíche que realizei em seu grupo de pesquisa (*Electrochemistry Group*, Cornell University, EUA) durante o período de 2014-2015. Ressalto a generosidade do Prof. Abruña que, no ano de 2015, fez uma doação à UFC de um Microscópio Eletroquímico de Varredura (~R\$ 80k), o primeiro desta instituição, com o qual já foram realizados estudos que resultaram, até o presente momento, em um artigo, um trabalho de conclusão de curso de graduação, uma dissertação de mestrado e esta tese de doutorado.

Aos Professores que compõem o Grupo de Bioinorgânica pelos momentos de discussão científica e oportunidades ocasionais em participar de suas linhas de pesquisa, bem como pela manutenção financeira e contribuição intelectual prestada ao Grupo.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Bioinorgânica (Adolfo Barros, Alexandre Carreira, Auridéia Possidônio, Carlos Daniel, Catherine Telles, Felipe Diógenes, Florêncio Gouveia, Gianwemberg Barreto, Gilmara Vieira, Josiane Lobão, Marcos Carvalho, Millena Pereira, Nathalie Honorio, Ramon Linhares, Ricardo Bernardo, Thiago Francisco, Ticyano Pereira, Vitória Dibo e Wallysson Gomes), pelos valiosos momentos de discussão científica e, também, pelos momentos de descontração que tornaram o trabalho mais prazeroso, tornando a sua execução mais fácil. Partilho com eles minhas expectativas e aspirações profissionais.

Aos meus pais, Catarina e José, por todo amor e apoio que tive durante estes anos de luta, mas, principalmente, pelo exemplo de dignidade no qual me espelho. Agradeço, também, aos meus irmãos, Messias e Vivian, pelo apoio incondicional e amizade sincera que neles sempre encontrei. Partilho este momento de regozijo com toda a minha família.

Agradeço à Agda, que durante esta caminhada esteve sempre ao meu lado como companheira e, principalmente, como amiga; compartilhando das dificuldades e felicidades vividas durante estes anos. Agradeço-a, também, pelo auxílio e ponderação em minhas escolhas, tornando-as mais sensatas.

Durante esta caminhada certamente outras pessoas estiveram presentes, participando de momentos decisivos e me ajudando em algum trecho do caminho. Além de meu agradecimento, deixo meu sincero pedido de desculpas pela fraca memória que me acomete, não me permitindo, dessa forma, citá-los diretamente nestas poucas linhas de agradecimentos. Ainda assim, deposito-lhes minha gratidão.

*“Science has its cathedrals, built by
the efforts of a few architects and
many workers...”*

Gilbert Newton Lewis

*“Todos esses que aí estão
Atravancando meu caminho,
Eles passarão...
Eu passarinho!...”*

Mário Quintana

RESUMO

Neste trabalho, são apresentados estudos teóricos, espectroscópicos e eletroquímicos com o objetivo de entender as mudanças estruturais e eletrônicas de superfícies metálicas induzidas pela formação das SAMs (*Self-Assembled Monolayers*) formadas com os compostos – 1,1'-bifenil-4-tiol (HSBPH, $\vec{\mu}=1,13$), 4'-mercapto-[1,1'-bifenil]-4-carbonitrila (HSBPCN, $\vec{\mu}=5,3$ Debye) e 4,4'-dimercaptobifenil (HS2BP, $\vec{\mu}=0,46$) – sobre cobre, prata e ouro. Tais superfícies, espontaneamente modificadas em decorrência da imersão em solução dos modificadores, apresentaram valores máximos de fração de recobrimento (θ) de 0,96 (HSBPH), 0,99 (HSBPCN) e 0,98 (HS2BP) após 1h de imersão a 20 °C. Os valores de θ das SAMs, assim como das constantes de velocidade heterogênea de transferência de carga (k_{app}) da molécula de prova redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, foram determinados por impedância e mostraram-se sensíveis ao tempo de modificação. Considerando o máximo de fração de recobrimento, os valores de k_{app} foram calculadas em $6,8 \times 10^{-5}$, $1,3 \times 10^{-5}$ e $9,4 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ para as SAMs dos compostos HSBPH, HSBPCN e HS2BP sobre ouro, respectivamente. As respostas impedimétricas em solução de KF na ausência de moléculas de prova, indicaram um aumento do recobrimento superficial das SAMs até o valor limite de $5,3 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ (HSBPH), $1,8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ (HSBPCN) e $1,4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (HS2BP). Para a SAM de HSBPCN sobre ouro, os resultados voltamétricos na região de dupla camada, apresentaram uma significativa diminuição da capacitância diferencial ($8,9 \mu\text{F cm}^{-2}$), comparativamente ao eletrodo de ouro limpo ($35,3 \mu\text{F cm}^{-2}$). Os espectros SERS *in situ* obtidos para a SAM de HSBPCN sobre os substratos de Cu, Ag e Au indicaram a existência de um mecanismo químico de transferência de carga entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO dos complexos interfaciais, com a transição ocorrendo do metal para a molécula no caso dos eletrodos de Cu e Ag, e no sentido inverso, da molécula para o metal, no caso do substrato de Au. De acordo com os cálculos computacionais, os orbitais LUMO dos complexos interfaciais têm contribuição de 44, ~3 e 60% dos orbitais *ns* dos átomos de Cu, Ag e Au, respectivamente. Comparativamente aos átomos de Cu e Ag, a maior contribuição dos orbitais atômicos do ouro na formação do orbital LUMO do complexo se deve ao efeito relativístico que diminui a energia dos orbitais atômicos tornando-a mais próxima da energia dos orbitais moleculares resultantes. Justifica-se, assim, a transição de transferência de carga HSBPCN \rightarrow Au, uma vez que esta transição ocorre entre os orbitais de fronteira. Na ausência de radiação incidente, todavia, a polaridade das moléculas constituintes da SAM, definida pelo grupo terminal (retirador de elétrons no caso da SAM de HSBPCN), determina as propriedades interfaciais. De fato, baseando-se nos experimentos de microscopia de varredura eletroquímica, os valores das constantes de velocidade das reações heterogêneas de transferência de carga (k^0) indicam processos mais rápidos para a espécie neutra (FcMeOH, $k^0 = 1,3 \text{ cm s}^{-1}$) e catiônica ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $k^0 > 3 \text{ cm s}^{-1}$), comparativamente aos mediadores $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($k^0 \sim 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), negativamente carregados. Esse resultado indica que a polaridade interfacial parece ser preponderante nos sistemas estudados, isto é, afasta da interface os complexos negativamente carregados e aproxima aquele de carga positiva ou neutra. Esse comportamento sugere que a reação de transferência de elétrons na interface da SAM de HSBPCN sobre ouro segue um mecanismo não-adiabático. A aplicação das SAMs das moléculas de HSBPCN, HSBPH e HS2BP sobre ouro foi avaliada frente à capacidade de reconhecimento/detecção do açúcar D-manose após imobilização da lectina ConBr. Os resultados voltamétricos e impedimétricos, obtidos em meio eletrolítico contendo o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, mostraram aumento de corrente faradáica atribuída ao par redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ do complexo de ferro com o aumento da concentração de açúcar no meio. Duas hipóteses foram consideradas para a explicação dos perfis voltamétricos: (1) existência de microporos e (2) dipolo interfacial. A existência de microporos resultante da possível lixiviação das moléculas de ConBr imobilizadas sobre as SAMs implica em menor resistência à reação heterogênea de transferência de carga devido à facilidade de acesso à superfície de ouro. O papel do dipolo interfacial gerado por uma espécie polar adsorvida no substrato, por sua vez, justifica, de forma mais efetiva, a resposta de corrente associada à reação heterogênea de transferência de carga devido aos efeitos repulsivos na interface.

Palavras-chaves: bifenilas sulfuradas, eletrodos modificados, tríade do cobre, efeito relativístico, reações de transferência de carga

ABSTRACT

In this work, theoretical, spectroscopic and electrochemical studies are shown aiming to understand the structural and electronic changes of the metallic surfaces induced by the formation of Self-Assembled Monolayers (SAMs) produced with 1'-biphenyl-4-thiol (HSBPH, $\vec{\mu}= 1.13$), 4'-mercapto-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (HSBPCN, $\vec{\mu}=5,3$ Debye) and 4,4'-dimercaptobiphenyl (HS2BP, $\vec{\mu}= 0,46$) on copper, silver and gold. Such surfaces, spontaneously modified upon immersion in the modifier solutions, showed maxima values of surface coverage fraction (θ) of 0.96 (HSBPH), 0.99 (HSBPCN) and 0.98 (HS2BP) after 1h of modification at 20 °C. The values of θ of the SAMs as well as those of the heterogeneous charge transfer rate constants (k_{app}) of the redox probe molecule $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, were determined by impedance and shown to be sensitive to the modification time. Considering the maximum of surface coverage fraction, the values of k_{app} were calculated as 6.8×10^{-5} , 1.3×10^{-5} and 9.4×10^{-6} cm s^{-1} for the SAMs of HSBPH, HSBPCN and HS2BP on gold, respectively. The impedimetric responses in KF solution without probe molecules, indicated an increase of the surface coverage up to 5.3×10^{-11} mol cm^{-2} (HSBPH), 1.8×10^{-11} mol cm^{-2} (HSBPCN) and 1.4×10^{-10} mol cm^{-2} (HS2BP). For the SAM of HSBPCN on gold, the voltammetric results within the double layer showed a meaningful decrease of the differential capacitance ($8.9 \mu\text{F cm}^{-2}$) in comparison to the bare gold ($35.3 \mu\text{F cm}^{-2}$). The SERS *in situ* spectra obtained for the SAM of HSBPCN on Cu, Ag and Au indicated the existence of a chemical mechanism of charge transfer between the frontier orbitals HOMO and LUMO of the interfacial complexes, with the transition going from the metal to the molecule for Cu and Ag, and in the opposite direction, from the molecule to the metal, for the Au substrate. According to the computational calculations, the LUMO orbitals of the interfacial complexes are composed by 44, ~3 and 60% of the *ns* atomic orbitals of Cu, Ag and Au, respectively. In comparison to Cu and Ag, the largest contribution of the *ns* atomic orbital of Au for the LUMO orbital of the complex is assigned to the relativistic effect that decrease the energy of the atomic orbital making it closer to the resulting molecular orbitals. The charge transfer transition HSBPCN \rightarrow Au is, thus, justified since this process occurs between the frontier orbitals. With no exciting radiation, however, the polarity of the molecules within the SAM, established by the terminal group (electron withdrawing in the case of HSBPCN SAM), determines the interfacial properties. Indeed, based on the measurements of scanning electrochemical microscopy, the values of the rate constants of the heterogeneous charge transfer reactions (k^0) indicate faster processes for the neutral (FcMeOH , $k^0 = 1.3 \text{ cm s}^{-1}$) and cationic ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $k^0 > 3 \text{ cm s}^{-1}$) species, comparatively to the negatively charged mediators $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($k^0 \sim 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$). This result indicates that the interfacial polarity seems to be preponderant in the studied systems, taking apart from the interface the negatively charged complexes and approaching the cationic complex. This behavior suggests that the heterogeneous electron transfer reaction at the interface of HSBPCN SAM follows a nonadiabatic pathway. The applicability of the SAMs of HSBPCN, HSBPH e HS2BP on gold was evaluated in relation to the recognition/detection of D-mannose sugar after immobilization of the lectin ConBr. The voltammetric and impedimetric data, obtained in electrolytic medium containing $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, showed an increase of the faradaic current assigned to the $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ redox pair of the iron complex with the increase of the sugar concentration. Two hypotheses were considered to explain the voltammetric profiles: (1) existence of micropores and (2) interfacial dipole. The existence of micropores resulting from the possible leaching of the immobilized ConBr molecules on the SAMs implies lower resistance to the heterogeneous charge transfer reaction due to the easy access to the underlying gold surface. The role of the interfacial dipole generated by the polar species adsorbed on the substrate, in turn, justifies, more effectively, the current response associated with the heterogeneous charge transfer reaction due to the repulsive effects at the interface.

Keywords: sulfurated biphenyls, modified electrodes, copper triad, relativistic effect, charge transfer reactions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama qualitativo de níveis de energia de orbitais moleculares para a molécula AuS no estado fundamental.....	27
Figura 2 – Esquema de ligação ouro-tiolato em interfaces	28
Figura 3 – Representação esquemática da unidade monomérica fundamental RS-Au-RS quiral em forma de “grampo” e as possíveis orientações espaciais do grupo R no plano do metal (Au ⁰)	30
Figura 4 – Espectros Raman calculado (superior) e experimental (inferior), para os clusters Au ₃₈ (SCH ₃) ₂₄ e Au ₃₈ (tiofenol) ₂₄ , respectivamente	31
Figura 5 – Ilustração representativa do efeito eletromagnético de intensificação do espalhamento Raman.....	33
Figura 6 – Representações ilustrativas dos mecanismos de transferência de carga ressonante (CT) e químico (CHEM) de intensificação do espalhamento Raman em superfície	34
Figura 7 – Representação do dipolo interfacial intrínseco de metais em contato com o vácuo	36
Figura 8 – Variação da função trabalho ($\Delta\Phi$) em função do alinhamento energético do nível de Fermi com os estados eletrônicos ocupados (HOMO) e desocupados (LUMO) da molécula.	37
Figura 9 – Representação estrutural dos derivados bifenílicos utilizados para preparação das SAMs neste trabalho.....	41
Figura 10 – Voltamograma cíclico a 0,10 V s ⁻¹ do eletrodo de ouro policristalino (área geométrica = 0,07 cm ²) em solução de H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹ . T= 25°C.....	43
Figura 11 – Ativação do eletrodo de ouro por ORC. Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro a 0,10 V s ⁻¹ obtido em solução eletrolítica de KCl 0,10 mol L ⁻¹	46
Figura 12 – Espectro Raman normal do composto HSBPCN em estado sólido, destacando as regiões espectrais estudadas (A, B e C) por SERS <i>in situ</i> no modo de aquisição de janela fixa. $\lambda_0 = 785\text{nm}$	47
Figura 13 – Curva E vs. t para programação potenciostática utilizada no estudo de SERS <i>in situ</i>	48
Figura 14 – Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro limpo a 0,10 V s ⁻¹ de uma solução de KCl 0,10 mol L ⁻¹ contendo [Fe(CN) ₆] ^{4-/3-} 2,50 mmol L ⁻¹	49
Figura 15 – Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de SECM.....	50

Figura 16 – Caracterização do microeletrodo de Pt. Voltamogramas cíclicos (corrente normalizada) do microeletrodo de platina em solução de: (A) KF 0,10 mol L ⁻¹ contendo FcMeOH 1,0 mmol L ⁻¹ (20 mV s ⁻¹) e (B) H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹ (500 mV s ⁻¹)	52
Figura 17 – Curvas de aproximação da TIP (E _{TIP} = 0,45 V) ao substrato de Teflon [®] em solução 0,10 mol L ⁻¹ de KF contendo FcMeOH 1,0 mmol L ⁻¹ . Curvas experimental (○) e simuladas (Equação (13)): (□) irreversível de primeira ordem, <i>feedback</i> puramente (---) positivo e (---) negativo	55
Figura 18 – Espectros Raman normal simulados para os compostos (A) HS2BP, (B) HSBPH e (C) HSBPCN	61
Figura 19 – Espectros SERS simulados para o composto HSBPCN ligado a um átomo metálico de (A) cobre, (B) prata e (C) ouro	62
Figura 20 – Representação dos fragmentos envolvidos na formação do complexo Au-HSBPCN analisado por CDA	65
Figura 21 – Diagrama quantitativo de níveis de energia (parcial) de orbitais para o complexo Cu-HSBPCN.....	67
Figura 22 – Diagrama quantitativo de níveis de energia (parcial) de orbitais para o complexo Ag-HSBPCN	68
Figura 23 – Diagrama quantitativo de níveis de energia (parcial) de orbitais para o complexo Au-HSBPCN	69
Figura 24 – Representações das isosuperfícies HOMO dos complexos de HSBPCN com os metais da tríade do cobre. Os lóbulos azuis e verdes representam as fases positivas e negativas das funções de onda, respectivamente.....	72
Figura 25 – Espectro SERS experimental (linha preta) do composto HSBPCN adsorvido sobre ouro (λ ₀ =785nm) e espectros Raman calculados utilizando os modelos de agregados apresentados no Quadro 1.....	75
Figura 26 – Espectros Raman calculados para o complexo [AuL] ⁰ em função dos seguintes ângulos de ligação Au-S-C: (a)102,6°; (b)110°; (c)130°; (d)140°; (e)150°; (f)160°; (g)170° e (h)180°	77
Figura 27 – Representação estrutural do complexo ouro-tiolato previsto por DFT como unidade fundamental molecular em SAMs.	79
Figura 28 – Espectros Raman normal (preto) do composto HSBPCN em estado sólido e SERS <i>ex situ</i> experimental (vermelho) e calculado por DFT (azul) do complexo Au-HSBPCN. λ ₀ = 785nm.....	80

Figura 29 – Espectros Raman normal (preto) do composto HSBPH em estado sólido e SERS <i>ex situ</i> experimental (vermelho) e calculado por DFT (azul) do complexo Au-HSBPH. $\lambda_0 = 785\text{nm}$	82
Figura 30 – Espectros Raman normal (preto) do composto HSBPH em estado sólido e SERS <i>ex situ</i> experimental (vermelho) e calculado por DFT (azul) do complexo Au-HS2BP. $\lambda_0 = 785\text{nm}$	84
Figura 31 – Diagramas de níveis de energia para um sistema metal-molécula descrevendo os termos B e C do tensor polarizabilidade, apresentando o momento de transição eletrônica e o parâmetro de acoplamento de Herzberg–Teller (h). I e K são os estados eletrônicos moleculares, enquanto F é o estado de transferência de carga no Fermi	90
Figura 32 – Espectros SERS <i>in situ</i> eletrodo de ouro modificado com a SAM do composto HSBPCN obtidos em duas radiações excitantes: (A) 632,8nm e (B) 785nm.....	92
Figura 33 – Espectros SERS <i>in situ</i> do eletrodo de prata modificado com a SAM do composto HSBPCN obtidos em duas radiações excitantes: (A) 532 nm, (B) 632,8nm e (C) 785nm	93
Figura 34 – Espectros SERS <i>in situ</i> do eletrodo de cobre modificado com a SAM do composto HSBPCN obtidos em duas radiações excitantes: (A) 632,8nm e (B) 785nm.....	94
Figura 35 – Mapas de intensidade de espalhamento SERS <i>versus</i> potencial aplicado para a banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em função da radiação incidente ((A) 632,8 e (B) 785 nm) para o composto HSBPCN adsorvido sobre cobre	95
Figura 36 – Mapas de intensidade de espalhamento SERS <i>versus</i> potencial aplicado para a banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em função da radiação incidente ((A) 785, (B) 632,8 e (C) 532 nm) para o composto HSBPCN adsorvido sobre prata.....	95
Figura 37 – Mapas de intensidade de espalhamento SERS <i>versus</i> potencial aplicado para a banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em função da radiação incidente ((A) 785 nm e (B) 632,8 nm) para o composto HSBPCN adsorvido sobre ouro.....	96
Figura 38 – Perfis de intensidade SERS <i>vs.</i> potencial aplicado para a banda em 2230 cm^{-1} obtidos com excitação em 532, 632,8 e 785 nm para o composto HSBPCN adsorvido sobre os substratos de: (A) cobre , (B) prata e (C) ouro. (D) gráfico do potencial máximo (V_{max}) <i>vs.</i> radiação incidente (ω) para o composto HSBPCN adsorvido nos substratos de cobre, prata e ouro.....	97
Figura 39 – Voltamogramas de varredura linear a $0,10\text{ V s}^{-1}$ em solução aquosa de KOH $0,50\text{ mol L}^{-1}$ das SAMs dos compostos bifenílicos HSBPCN ((a), (b) e (c)), HSBPH ((d), (e) e (f)) e	

HS2BP ((f), (g) e (h)) adsorvidos sobre cobre, prata e ouro. As SAMs foram formadas após 1h de imersão dos substratos em soluções 1,0 mmol L ⁻¹ dos compostos bifenílicos. T = 20 °C ..99	
Figura 40 – Voltamogramas de varredura linear a 0,10 V s ⁻¹ em solução aquosa de KOH 0,50 mol L ⁻¹ das SAMs formadas após 1h de imersão do substrato de ouro em diferentes concentrações dos compostos bifenílicos: (A) HS2BP, (B) HSBPH e (C) HSBPCN. T = 20 °C	102
Figura 41 – Recobrimento superficial (Γ_i ; círculos sólidos) do eletrodo de ouro em função da concentração (C_i) em solução de (A) HS2BP, (B) HSBPCN e (C) HSBPH com ajuste de curvas usando os modelos de isotermas de (—) Langmuir e (—) Frumkin. (D) Ajuste (linhas tracejadas) do modelo linear da isoterma de Langmuir aos pontos experimentais (círculos sólidos). T = 20°C	107
Figura 42 – Potenciais de circuito aberto medidos em solução eletrolítica de KF 0,50 mol L ⁻¹ em função do tempo de modificação dos eletrodos de ouro em solução de: (A) HSBPCN 1,0 mmol L ⁻¹ em etanol, (B) HSBPH e (C) HS2BP 1,0 mmol L ⁻¹ em acetona. T= 20°C	109
Figura 43 – Gráficos de Bode (fase) das SAMs de (A) HSBPH, (B) HSBPCN e (C) HS2BP obtidos em função do tempo de imersão ((i) 10s, (ii) 60s, (iii) 300s, (iv) 520s, (v) 1500s e (vi) 3600s) dos eletrodos de ouro nas solução de HSBPCN 1,0 mmol L ⁻¹ em etanol, e nas soluções de HSBPH e HS2BP 1,0 mmol L ⁻¹ em acetona a 20°C. Medidas realizadas em solução eletrolítica de KF 0,50 mol L ⁻¹ . Os símbolos (○) correspondem aos dados experimentais e as linhas sólidas aos ajustes não lineares das curvas utilizando os modelos de circuito (D-F). O Circuito 1 (D) foi utilizado em (A) (i, ii, iii e iv), (B) (i, ii e iii) e (C) (i e ii); o Circuito 2 (E) foi utilizado em (B) (iv, v e vi) e o Circuito 3 (F) foi utilizado em (A) (v e vi) e (C) (iii, iv, v e vi)	112
Figura 44 – Circuito equivalente associado ao modelo de dupla camada elétrica para a SAM de HSBPCN sobre ouro (Figura 43 (D))	113
Figura 45 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro (A) limpo e modificado com as SAMs de (B) HS2BP, (C) HSBPH e (D) HSBPCN em diferentes velocidades de varredura (ν) obtidos em solução eletrolítica de KF 0,5 mol L ⁻¹ . (E) Determinação da capacitância específica a partir das médias das densidades de corrente anódica e catódica ($j_a-j_c/2$) versus ν obtidos a partir das medidas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos de ouro limpo e modificados. Os valores de j_a e j_c foram retirados dos voltamogramas nas regiões de OCP de cada sistema: (A) +134 mV; (B) -20 mV; (C) -30 mV e (D) -50 mV. As regiões sombreadas nas curvas em (E) correspondem ao nível de confiança de 95%	118

Figura 46 – Modelo de dupla camada elétrica e circuito equivalente (modelo de Helmholtz) representando: (A) o eletrodo de ouro limpo e (B) a SAM formada por moléculas de HSBPCN	120
Figura 47 – Variação da função trabalho efetiva do substrato de ouro modificado com HSBPCN ($\Delta\Phi_{M-SAM}$) em função do recobrimento superficial (Γ) e do ângulo de inclinação da molécula (φ) em relação à superfície	127
Figura 48 – Efeito da variação do ângulo de inclinação (φ) da molécula HSBPCN em relação a componente normal da superfície na variação da função trabalho do eletrodo.....	128
Figura 49 – Espectros SERS <i>ex situ</i> obtidos após diferentes tempos de imersão (de 1 a 60 min) em solução etanólica 1,0 mmol L ⁻¹ de HSBPCN. $\lambda_0=785\text{nm}$	129
Figura 50 – Representação esquemática do modo <i>feedback</i> na técnica de SECM. (A) Comportamento de estado estacionário (limitado por difusão). (B) Incremento sobre substrato condutor (<i>feedback</i> positivo). (C) Bloqueio sobre substrato isolante (<i>feedback</i> negativo)....	131
Figura 51 – Representação estrutural dos íons complexos utilizados como mediadores redox no estudo de SECM	132
Figura 52 – Ilustração representativa mostrando as reações eletroquímicas que ocorrem entre a TIP e o substrato de ouro modificado com HSBPCN durante a aquisição das medidas SECM no modo <i>feedback</i>	132
Figura 53 – Curvas de aproximação da TIP (Pt, $r_0 = 12,6 \mu\text{m}$) ao substrato de ouro modificado com HSBPCN a diferentes valores de sobrepotenciais em solução eletrolítica de KF 0,10 mol L ⁻¹ contendo 1,0 mmol L ⁻¹ dos mediadores redox: (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, (B) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, (C) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e (D) FcMeOH. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são os ajustes teóricos. As respostas de <i>feedback</i> puramente negativo e positivo são apresentadas, respectivamente, como linhas pretas sólidas e tracejadas	133
Figura 54 – Voltamogramas cíclicos a 20 mV s ⁻¹ da TIP (Pt, $r_0 = 12,6 \mu\text{m}$) em em solução eletrolítica de KF 0,10 mol L ⁻¹ contendo 1,0 mmol L ⁻¹ dos mediadores: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, FcMeOH e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	134
Figura 55 – Gráfico de $\ln k$ vs. η para os processos redox dos mediadores $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, FcMeOH e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ obtidos a partir da aplicação de diferentes sobrepotenciais no substrato de ouro modificado com HSBPCN. As áreas sombreadas correspondem a um nível de confiança de 95%	135
Figura 56 – Voltamogramas cíclicos a 0,10 V s ⁻¹ do eletrodo de ouro modificado com (A) HSBPCN em diferentes tempos de modificação (0 até 1h) e (B) para SAMs de HSBPCN,	

HSBPH e HS2BP após 1h de modificação. Medidas realizadas em solução eletrolítica 0,50 mol L ⁻¹ de KF contendo [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 2,5 mmol L ⁻¹ a 20°C.....	137
Figura 57 – (A) Diagramas de Nyquist do eletrodo de ouro após diferentes tempos de modificação (0, 10, 40, 220, 520, 1120, 2020, 3820 e 5520 s) em solução de HSBPCN 1,0 mmol L ⁻¹ em etanol e (B) após 1h de modificação em soluções 1,0 mmol L ⁻¹ de HSBPH e HS2BP em acetona. Medidas obtidas em solução eletrolítica de KF 0,50 mol L ⁻¹ contendo 2,5 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} (T = 20°C). Os símbolos correspondem às respostas experimentais e as linhas sólidas ao ajuste teórico com circuito equivalente (figura inclusa)	138
Figura 58 – (A) Diagramas de Nyquist dos eletrodos de ouro modificados com as SAMs de (i) HSBPCN, (ii) HSBPH e (iii) HS2BP (com e sem ConBr) em solução de PBS 0,10 mol L ⁻¹ e KF 0,50 mol L ⁻¹ contendo o par redox [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 2,5 mmol L ⁻¹ . (B) Diagramas de Nyquist das SAMs de (i) HSBPCN, (ii) HSBPH e (iii) HS2BP modificadas com ConBr em solução de PBS 0,10 mol L ⁻¹ e KF 0,50 mol L ⁻¹ contendo o par redox [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 2,5 mmol L ⁻¹ e D-manose em diferentes concentrações. Os símbolos correspondem às respostas experimentais e as linhas sólidas ao ajuste teórico com circuito equivalente. No painel (A) as figuras inclusas correspondem a ampliação da região de 0 a 1,0 Ω cm ²	145
Figura 59 – Modelos de circuitos equivalentes utilizados para os ajustes das curvas impedimétricas obtidas para o processo faradáico do par redox [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} nas interfaces dos eletrodos (A) de ouro limpo e das SAMs de HSBPCN, HSBPH, HS2BP e (B) da imobilização de ConBr sobre as SAMs dos compostos bifenílicos e detecção <i>in situ</i> do açúcar D-manose	146
Figura 60 – Gráficos de barras das variações de R _{CT} do par redox [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} após imobilização da lectina ConBr em função de (A) constituintes das SAMs (HSBPCN, HSBPH e HS2BP) e (B, C e D) concentrações do açúcar do açúcar D-manose. Os dados de %DRCT foram obtidos a partir dos diagramas de Nyquist ilustrados na Figura 58. As barras de erros são correspondentes aos desvios das médias obtidos para três medidas	147
Figura 61 – Voltamogramas cíclicos a 0,10 V s ⁻¹ em uma solução de PBS 0,10 mol L ⁻¹ e KF 0,50 mol L ⁻¹ contendo [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 2,50 mmol L ⁻¹ obtidos para o eletrodo de ouro (A) (—) limpo e (—) modificado com a SAM de HSBPCN, (B) (—) após a modificação com ConBr por 1h e (—) da SAM de HSBPCN apenas na presença do açúcar D-manose na concentração de 1,0 mmol L ⁻¹ ; (C) após a modificação com ConBr na presença de diferentes concentrações do açúcar D-manose	149

Figura 62 – Representação esquemática do processo de detecção do açúcar D-manose pela lectina ConBr immobilizada adsorvida em SAM de gliotoxina sobre ouro. Adaptado da referência [101].....	150
Figura 63 – Espectro eletrônico de absorção nas regiões do ultravioleta e visível da solução de HSBPCN $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em etanol.....	182
Figura 64 – (A) Perfil de intensidade Raman da banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em função potencial aplicado; (B) Rampa de potencial aplicado em função do tempo; (C) mapa de intensidade Raman em função do potencial aplicado e do tempo. $\lambda_0 = 632,8\text{nm}$	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Componentes da análise de decomposição de carga (CDA e ECDA) total, comprimentos de ligação (d) e variação de energia dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO (Δ_{H-L}) para os complexos de HSBPCN com os metais Cu, Ag e Au	66
Tabela 2 – Valores de energia do estado fundamental (B3LYP/6311++G(d,p),LANL2DZ), momento de dipolo, ângulo de ligação, frequências de deslocamento (SERS experimental e teórico) e diferença entre as energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO (Δ_{H-L}) para as estruturas de complexos interfaciais ilustradas no (Quadro 1).....	76
Tabela 3 – Parâmetros dos espectros Raman calculados para o complexo $[AuL]^0$ em função de diferentes ângulos de ligação Au-S-C	78
Tabela 4 – Valores de deslocamento Raman/SERS da molécula HSBPCN em estado sólido (Raman normal), adsorvida sobre ouro (SERS ex situ) e calculados por DFT (SERS – DFT)	81
Tabela 5 – Valores de deslocamento Raman (em cm^{-1}) da molécula HSBPH em estado sólido (Raman normal), adsorvida sobre ouro (SERS ex situ) e calculados por DFT (SERS – DFT)	83
Tabela 6 – Valores de deslocamento Raman (em cm^{-1}) da molécula HS2BP em estado sólido (Raman normal), adsorvida sobre ouro (SERS ex situ) e calculados por DFT (SERS – DFT)	85
Tabela 7 – Valores de potencial máximo (V_{max}) para o espalhamento SERS da banda atribuída ao modo $\nu(C\equiv N)$ do composto HSBPCN adsorvido nos substratos de cobre, prata e ouro obtidos em diferentes readições incidentes (ω)	96
Tabela 8 – Valores E_{dr} para os compostos HSBPCN, HSBPH e HS2BP adsorvidos sobre cobre, prata e ouro (dados obtidos a partir das curvas ilustradas na Figura 39).....	100
Tabela 9 – Valores de carga (Q) e recobrimento superficial (Γ) das SAMs de HSBPCN, HSBPH e HS2BP sobre ouro obtidos por dessorção redutiva em meio alcalino.	104
Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos experimentais obtidos pela análise das isotermas ($T=20^\circ C$) de Langmuir e Frumkin das SAMs do compostos HSBPCN, HSBPH e HS2BP sobre ouro.....	108
Tabela 11 – Potenciais de circuito aberto obtidos por 120s em solução eletrolítica de KF 0,5 mol L^{-1} dos eletrodos de ouro após diferentes tempos de imersão na solução de HSBPCN 1,0 mmol L^{-1} em etanol, e nas soluções de HSBPH e HS2BP 1,0 mmol L^{-1} em acetona. $T=20^\circ C$	110
Tabela 12 – Valores de capacitância (C) e coeficiente difusional de Waburg (W) obtidos a partir do ajuste não-linear utilizando os circuitos ilustrados na Figura 43 (D), (E) e (F) para as SAMs	

dos compostos HSBPCN, HSBPH e HS2BP obtidas em diferentes tempos de imersão (t) do eletrodo de ouro	114
Tabela 13 – Capacitâncias diferenciais específicas (C_{dl}^E) do eletrodo de ouro limpo e dos eletrodos de ouro modificados com as SAMs de HSBPH, HSBPCN e HS2BP obtidos por voltametria cíclica.....	119
Tabela 14 – Valores da variação da função trabalho efetiva do eletrodo de ouro modificado com moléculas de HSBPCN ($\Delta\Phi_{M-SAM}$) para diferentes valores de frações de recobrimento. $\varphi = 38,7^\circ$	126
Tabela 15 – Valores dos parâmetros dos ajustes teóricos das curvas de aproximação da TIP (Pt, $r_0 = 12,6 \mu\text{m}$) ao substrato de ouro modificado com HSBPCN para os mediadores redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, FcMeOH e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	135
Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos e impedimétricos do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em função do tempo de imersão do eletrodo de ouro em uma solução $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de HSBPCN em etanol. Solução eletrolítica: KF $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $2,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	139
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos e impedimétricos do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para as SAMs de HSBPCN, HSBPH e HS2BP após 1h de imersão dos eletrodos de ouro em soluções $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Solução eletrolítica: KF $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $2,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	140
Tabela 18 – Componentes da análise de decomposição de carga (CDA) do complexo HSBPCN-Cu.....	177
Tabela 19 – Componentes da análise de decomposição de carga (CDA) do complexo HSBPCN-Ag	178
Tabela 20 – Componentes da análise de decomposição de carga (CDA) do complexo HSBPCN-Au	179
Tabela 21 – Elementos de circuito ajustados às respostas impedimétricas (EIS) da SAM de HSBPCN sobre ouro.....	185
Tabela 22 – Elementos de circuito ajustados às respostas impedimétricas (EIS) da SAM de HSBPH sobre ouro	185
Tabela 23 – Elementos de circuito ajustados aplicados às respostas impedimétricas (EIS) da SAM de HS2BP sobre ouro.....	186
Tabela 24 – Valores calculados de $\Delta\Phi$ em função do ângulo de inclinação (φ) e do recobrimento superficial (Γ_i)	188

Tabela 25 – Elementos de circuito dos ajustes não-lineares dos gráficos de Nyquist apresentados na Figura 58 (Seção 4.10).....	189
--	-----

SUMÁRIO

1.	Introdução	24
1.1.	A Formação de Complexos de Coordenação em Interfaces Metálicas	26
1.2.	Aspectos Vibracionais da Ligação Ouro-Enxofre em Nanoestruturas	29
1.3.	Estrutura e Propriedades Eletrônicas de Monocamadas Automontadas	32
1.4.	Propriedades Eletrônicas e Eletroquímicas Interfaciais de Eletrodos Modificados	34
2.	Objetivos	40
3.	Parte Experimental	41
3.1.	Reagentes	41
3.2.	Condições Eletroquímicas Gerais	41
3.3.	Limpeza dos Substratos	42
3.4.	Avaliação da Área Eletroativa do Eletrodo de Ouro Policristalino	43
3.5.	Formação das SAMs dos Compostos HSBPCN, HSBPH e HS2BP e Estudos de Dessorção Redutiva em Meio Alcalino	44
3.6.	Caracterização das SAMs	44
3.6.1.	Espectroscopias Raman e SERS	44
3.6.2.	Ativação dos Substratos SERS	45
3.7.	SERS in situ e Transferência de Carga Fóton-Dependente	46
3.8.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
3.9.	Teoria do Funcional da Densidade.....	49
3.10.	Microscopia de Varredura Eletroquímica	50
3.10.1.	Caracterização da TIP.....	51
3.10.2.	Estudo de Transferência de Carga de Mediadores Redox Sobre Substrato de Ouro Modificado com a SAM de HSBPCN	57

3.11. Imobilização da Lectina Concanavalina Br em SAMs de Bifenilas Sulfuradas Sobre Ouro	58
3.11.1. Detecção do Açúcar D-Manose.....	59
4. Resultados e Discussão	60
4.1. Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Espectroscópicas de Compostos Bifenílicos Sulfurados Ligados a Átomos Metálicos da Tríade do Cobre	60
4.2. Análise de Decomposição de Carga.....	64
4.3. Efeitos da Estequiometria e Geometria em Modelos Teóricos Aplicados à Análise Espectroscópica	74
4.4. Caracterização das SAMs dos Compostos Bifenílicos sobre Ouro via SERS ex situ	80
4.5. A Influência da Identidade Química do Substrato na Intensificação do Espalhamento Raman	87
4.6. Dessorção Redutiva em Meio Alcalino	99
4.7. Termodinâmica de Adsorção e Formação de SAMs de Bifenilas sobre Ouro .	102
4.8. Propriedades Dielétricas de SAMs de Bifenilas Sulfuradas Sobre Ouro ...	109
4.9. Efeito da Polaridade da SAM de HSBPCN na Cinética Heterogênea de Transferência de Carga.....	122
4.9.1. Adsorção do Composto HSBPCN e a Mudança da Função Trabalho do Eletrodo de Ouro	124
4.9.2. Cinética Heterogênea de Transferência de Carga de Mediadores Redox: Um Estudo via SECM.....	130
4.9.3. Estudo Cinética Heterogênea de Transferência de Carga de Mediadores Redox: um Estudo via EIS	136
4.10. Aplicação das SAMs de Bifenilas Sulfuradas sobre Ouro: Imobilização de Concanavalina Br para Detecção de D-Manose.....	142

5.	Conclusão.....	152
6.	Apêndice 1	177
	6.1. Análise de Decomposição de Carga (CDA)	177
7.	Apêndice 2	182
	7.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção.....	182
8.	Apêndice 3	183
	8.1. Correlação entre a intensidade SERS, potencial aplicado e radiação incidente 183	
9.	Apêndice 4	184
	9.1. Parâmetros de Circuito Ajustados às Respostas Impedimétricas (Estudo de EIS) das SAMs de HSBPCN, HSPBH e HS2BP sobre ouro em Meio Eletrolítico sem Espécies Eletroativas 184	
10.	Apêndice 5	187
	10.1. Determinação da Fração de Recobrimento Superficial para a SAM de HSBPCN a partir do Estudo EIS em meio Eletrolítico Puro.....	187
11.	Apêndice 6	189
	11.1. Parâmetros de Circuitos da Transferência Heterogênea de Carga do Par Redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ no Estudo de Imobilização da ConBr sobre as SAMs dos Compostos HSBPCN, HSBPH e HS2BP e Detecção de D-Manose.....	189
12.	Anexo 1	191
	12.1. Lista de Publicações.....	191

1. *Introdução*

A história humana moderna pode ser classificada de acordo com o desenvolvimento dos processos industriais que vêm ocorrendo, principalmente, a partir da primeira grande evolução dos meios de produção, a Primeira Revolução Industrial, ou a revolução da máquina à vapor [4]. As demais revoluções industriais que ocorreram desde então, Segunda e Terceira, foram, basicamente, aperfeiçoamentos dos processos de manufatura desenvolvidos na primeira [5]. Entretanto, uma revolução mais abrangente, e ao mesmo tempo mais silenciosa, ocorreu no fim do século XX concomitantemente à Segunda Revolução Industrial, uma revolução científica, que lançou as bases fundamentais para a compreensão da estrutura atômica da matéria, a Teoria Quântica [6-7]. Desde então, a comunidade científica vem testando a validade de seus postulados e previsões [8] e aplicando seus conceitos mais fundamentais no entendimento de fenômenos macroscópicos que encontram suas gêneses nas propriedades atômicas da matéria [9].

Analogamente ao surgimento da máquina a vapor, o surgimento de máquinas em dimensões atômicas tem sido apontado nesta última década como um dos marcos de uma nova e mais profunda revolução – a Quarta Revolução Industrial [10-12]. Essa revolução, assim como a revolução da máquina a vapor, pode ser sumarizada como revolução da máquina molecular e da comunicação entre homens e máquinas [13]. Nesse contexto, a eletrônica molecular, que trata dos processos de transferência e condução de elétrons em moléculas e a sua aplicação em circuitos, tem se destacado como o principal objeto de estudo nos campos da Nanociência e Nanotecnologia, visto que novos dispositivos eletrônicos podem ser criados a partir de componentes moleculares que apresentam propriedades intrínsecas a sistemas nessas dimensões (p. ex. interferência e tunelamento quântico) e que não são observadas em dispositivos convencionais (macroscópicos) [10]. Um dos grandes desafios no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares consiste no posicionamento preciso de moléculas entre dois eletrodos para minimizar os efeitos de baixa eficiência na condução eletrônica (tunelamento quântico), decorrente de variações mínimas de geometria e conformação [14]. Nesse sentido, a utilização de procedimentos que permitam a orientação preferencial de moléculas em interfaces metálicas é um passo chave na produção de dispositivos robustos e eficientes. A natureza atinge este nível de controle conformacional e