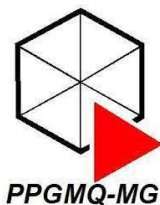




Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação



Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

JEAN CARLO BATISTA DE ANDRADE

DESENVOLVIMENTO DE FILMES AUTOMONTADOS A PARTIR DE COMPLEXOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO DERIVADOS DE UM LIGANTE AROILBIS(TIOUREIA)

Uberaba

2025

JEAN CARLO BATISTA DE ANDRADE

DESENVOLVIMENTO DE FILMES AUTOMONTADOS A PARTIR DE COMPLEXOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO DERIVADOS DE UM LIGANTE AROILBIS(TIOUREIA)

Tese de doutorado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), como
parte dos requisitos para obtenção do Título de
Doutor(a) em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia.
Coorientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira
Junior.

Uberaba
2025

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES AUTOMONTADOS
A PARTIR DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DERIVADOS DE UM
LIGANTE AROILBIS(TIOUREIA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Multicêntrico em Química, área de concentração "Química" (Linha de Pesquisa: Química Inorgânica) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de doutor.

Uberaba, 27 de fevereiro de 2025.

Banca Examinadora:

Dr. PEDRO IVO DA SILVA MAIA – Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. MÁRIO SÉRGIO DA LUZ
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. ANTÔNIO DE OTÁVIO TOLEDO E PATROCÍNIO
Universidade Federal de Uberlândia

Dr. LUCIANO CASELI
Universidade Federal de São Paulo

Dr. FÁBIO GORZONI DORO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Documento assinado eletronicamente por **PEDRO IVO DA SILVA MAIA, Professor do Magistério Superior**, em 13/07/2026, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARIO SERGIO DA LUZ, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2026, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



21:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, Usuário Externo**, em 28/07/2026, às 17:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **LUCIANO CASELI, Usuário Externo**, em 10/08/2026, às 10:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1813746** e o código CRC **43A9C806**.

*Inspirai, senhor, as nossas ações e ajudai-nos a realizá-las,
para que em vós comece e em vós termine tudo aquilo que fizermos.
Por Cristo nosso Senhor.
Amém.*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria chegado ao fim sem o apoio de várias pessoas importantes;

Primeiramente, agradeço à Deus, por ter me dado força, coragem, fé e ânimo quando mais precisei; obrigado por tua infinita bondade e pelo teu amor. Mesmo nos momentos de dificuldade, sei que Tu estás comigo;

À minha esposa, Mariana, por ter sido meu esteio, a companhia nas madrugadas de estudo, pelas orações e por ter sido a minha motivação quando não havia mais razões para continuar, durante este tempo, você tem sido a pessoa que mais acreditou em mim, te amo;

Aos meus pais por serem meus exemplos e me ensinarem desde cedo o valor do trabalho, sem vocês eu não seria nada;

Ao meu orientador, Professor Dr. Pedro Ivo da Silva Maia pelo apoio, dedicação, competência, paciência, amizade e pelas incontáveis horas dedicadas a minha orientação (inclusive em finais de semana) e, principalmente, por sempre ter me desafiado a ir além;

Ao meu coorientador, Professor Dr. José Roberto Siqueira Junior, pelo apoio, amizade, competência e por ter me recebido no Laboratório de Nanomateriais e Nanoestruturas Aplicadas (LANNA), suas contribuições fizeram toda a diferença;

Aos membros da banca, pelas contribuições dadas a esse trabalho, em especial ao Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz, que me acompanha desde o mestrado.

Aos técnicos de laboratório da UFTM, Diógenes, Arthur, Paula e Lorraine por toda atenção e companheirismo;

Agradeço a todos os meus colegas que fazem parte do LASIB, Drielly, Iara, Leandro, Pamela e, em especial, aos colegas Alice e Pedro pelo apoio e amizade, vocês foram fundamentais neste trabalho;

Aos demais colegas do LANNA, Danilo e Gabriel, pela amizade e pelo apoio neste trabalho, as tardes de conversa farão falta;

À Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP) da UFU por fornecer os equipamentos e suporte técnico para a realização das análises de RMN;

Ao Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação da Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM, pelo apoio institucional;

Ao MULTILAB Univerde III da UFTM, pelo acesso aos equipamentos e suporte técnico;

À FINEP pela infraestrutura laboratorial;

À FAPEMIG pelo apoio financeiro (APQ-00834-24);

À Rede Mineira de Materiais Inorgânicos (RM²I), financiada pela FAPEMIG (RED-00116-23), pela infraestrutura laboratorial e suporte financeiro;

À CAPES pelo apoio ao programa;

Ao CNPQ pela bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para este trabalho.

RESUMO

A montagem de filmes finos tem se tornado uma demanda crescente em vários campos da química, permitindo a construção de dispositivos cada vez menores e mais precisos. Entre os métodos de automontagem, a técnica de deposição camada-por-camada (*Layer-by-Layer*, LbL) é uma das ferramentas mais poderosas para a construção de filmes em nanoescala. No entanto, essa técnica geralmente utiliza compostos iônicos solúveis em água. Visando desenvolver um método para a construção de filmes nanoestruturados a partir de compostos neutros e insolúveis em água, este trabalho concentrou-se na síntese e caracterização de complexos de Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} e Pd^{II} contendo um ligante da classe das aroilbistioureias para aplicação na fabricação de filmes pela técnica LbL. O ligante *N',N'-bis(dietilcarbamoil)tereftalamida* (H₂TBT) foi empregado em reações de complexação com NiCl₂·6H₂O, ZnCl₂ e CuCl₂·2H₂O, na presença de trietilamina, para formar complexos do tipo [$\{M(TBT)\}_3$] (M = Ni^{II} (**1**), Cu^{II} (**2**) ou Zn^{II} (**3**)). Já a reação do H₂TBT com o precursor [PdCl₂(MeCN)₂], sem adição de base, resultou no complexo [$\{PdCl(HTBT)\}_2$] (**4**), o qual forma o complexo trimérico [$\{Pd(TBT)\}_3$] (**5**) após adição de trietilamina. Os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas como ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-vis e voltametria cíclica. A caracterização revelou que os complexos de níquel(II), zinco(II) e cobre(II) apresentam estrutura trimérica, enquanto o complexo de paládio(II) possui estrutura dimérica. Os compostos **1**, **2**, **4** e **5** apresentam geometria quadrática plana, enquanto o composto **3**, geometria tetraédrica. Os compostos **1**, **2** e **4**, insolúveis em água e neutros, foram empregados na fabricação de filmes nanoestruturados pela técnica LbL, utilizando a deposição sequencial de camadas alternadas para produzir filmes com arquiteturas PAH/PSS/complexo e PAH/GO/complexo. O monitoramento do crescimento dos filmes por espectroscopia UV-vis confirmou a viabilidade da construção de filmes LbL com os compostos sintetizados, demonstrando o potencial do método. Após a construção dos filmes, a viabilidade de sua aplicação como sensores eletroquímicos para os compostos resorcinol e catecol foi avaliada. Observou-se que os filmes derivados dos complexos de Cu(II) e Pd(II) apresentaram atividade eletroquímica quando empregados como eletrodos de trabalho na presença de catecol, constatando-se que a metodologia desenvolvida neste trabalho é adequada para a fabricação de potenciais sensores.

Palavras-chave: Layer-by-Layer; Filmes automontados; Filmes nanoestruturados; Complexos de metais do bloco *d*; estrutura cristalina; DFT; Sensores.

ABSTRACT

The fabrication of thin films has become an increasing demand in various fields of chemistry, enabling the construction of increasingly smaller and more precise devices. Among the self-assembly methods, the Layer-by-Layer (LbL) deposition technique is one of the most powerful tools for building nanoscale films. However, this technique generally employs water-soluble ionic compounds. Aiming to develop a method for constructing nanostructured films using neutral and water-insoluble compounds, this study focused on the synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II), Zn(II), and Pd(II) complexes containing a ligand from the aroylbisthiourea class for application in film fabrication using the LbL technique. The ligand *N',N''-bis(diethylcarbamothioyl)terephthalamide* (H₂TBT) was used in complexation reactions with NiCl₂·6H₂O, ZnCl₂, and CuCl₂·2H₂O in the presence of triethylamine, forming [$\{M(TBT)\}_3$] (M = Ni (**1**), Cu (**2**) ou Zn (**3**)) complexes. The reaction of H₂TBT with the precursor [PdCl₂(MeCN)₂], without the addition of a base, resulted in the [$\{PdCl(HTBT)\}_2$] (**4**) complex, which forms the trimeric complex [$\{Pd(TBT)\}_3$] (**5**) upon addition of triethylamine. The synthesized compounds were characterized by techniques such as melting point determination, infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis spectroscopy, and cyclic voltammetry. Characterization revealed that the Ni(II), Zn(II), and Cu(II) complexes exhibit a trimeric structure, whereas the Pd(II) complex has a dimeric structure. The compounds **1**, **2**, **4**, and **5** exhibited square-planar geometry, while compound **3** presented tetrahedral geometry. These neutral and water-insoluble compounds **1**, **2** and **4** were employed in the fabrication of nanostructured films using the LbL technique, applying sequential deposition of alternating layers to produce films with PAH/PSS/complex and PAH/GO/complex architectures. The UV-vis spectroscopy monitoring of film growth confirmed the feasibility of constructing LbL films with the synthesized compounds, demonstrating the potential of the proposed method. After film fabrication, their feasibility as electrochemical sensors for resorcinol and catechol was evaluated. The films derived from the Cu(II) and Pd(II) complexes exhibited electrochemical activity when used as working electrodes in the presence of catechol, confirming that the methodology developed in this study is suitable for the fabrication of potential sensors.

Keywords: Layer-by-Layer; Self-assembled films; films of insoluble compounds; Cu^{II} complexes; Ni^{II} complexes; Pd^{II} complexes; Sensors; DFT

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR	Reflexão total atenuada (do inglês, <i>Attenuated total reflectance</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
DMS	Dimetilsulfeto
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (do inglês, <i>Deoxyribonucleic Acid</i>)
DRX	Difração de raios X
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês, <i>electron paramagnetic resonance</i>)
GO	Óxido de grafeno (do inglês, <i>graphene oxide</i>)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia (do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>).
ITO	Óxido de estanho e índio (do inglês, <i>indium tin oxide</i>)
IV	Infravermelho
JCPDS	do inglês, <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LbL	do inglês, <i>Layer-by-Layer</i>
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>).
PAH	Poli(alilamina) hidrocloreada
PSS	Sulfonato de poliestireno (<i>Poly(styrene sulfonate)</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TBA	Tetrabutilamônio
TCML	Transferência de carga do metal para o ligante
TSC	Tiossemicarbazona
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema simplificado de um filme automontado.

Figura 1.2 - Esquema simplificado do processo de montagem de um filme automontado

Figura 1.3 - Esquema simplificado do processo de montagem do filme automontado PAA/PVP.

Figura 1.4: Estrutura de um filme LbL a partir de uma reação química passo a passo a de Co e Pt atuando como centros metálicos e os grupos cianeto e 4,4'-Bipiridina como pontes orgânicas.

Figura 1.5: Esquema simplificado da montagem do filme LbL a partir das substâncias orgânicas

Figura 1.6: Esquema simplificado da montagem do filme LbL construído a partir da transferência de carga entre as monocamadas.

Figura 1.7: representação esquemática da montagem do filme LbL de PSS/PFS

Figura 1.8 - Estrutura geral das tioureias.

Figura 1.9 - Estrutura das aroiltioureias e aroilbistioureias.

Figura 1.10 – rota de síntese das aroiltioureias

Figura 1.11 – Isômeros geométricos dos complexos formados por aroiltioureias

Figura 1.12 – Esquema das estruturas geométrica conhecidas para complexos formados por aroilbistioureias

Figura 1.13 - Unidade assimétrica do cristal cis- $[\{\text{Ni}(\text{TBT})(\text{py})_2\}_3]$. Cinza = carbono, amarelo = enxofre, vermelho = oxigênio, azul claro = nitrogênio, azul escuro = Níquel

Figura 1.14 - Comportamento Vapocrômico do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})(\text{py})_2\}_3]$; (a) pó laranja antes da exposição ao vapor de CH_2Cl_2 ; (b) pó verde após a exposição

Figura 1.15 - Esquema de interação entre o complexo de zinco (II) e a timidina

Figura 1.16 - Esquema de produção e ação do sensor de complexo NTA–Cu.

Figura 4.1 - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto H_2TBT em ATR (cm^{-1}).

Figura 4.2 - a) Espectro de absorção experimental na região de 210 à 400 nm do ligante H_2TBT em solução de diclorometano. Absorbância versus comprimento de onda (λ/nm); **b)** Espectro de absorção experimental com concentração de $2,045 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano do Ligante. Coeficiente de extinção molar (ϵ) versus comprimento de onda (λ/nm). **c)** curva analítica

Figura 4.3 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do ligante H_2TBT em solução de $\text{DMSO}-d_6$

Esquema 4.4 – Reações de síntese dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$, $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$.

Figura 4.5 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H₂TBT (linha cinza) e dos complexos [Cu(TBT)]₃ (linha vermelha), [Ni(TBT)]₃ (linha azul) e [Zn(TBT)]₃ (linha verde).

Figura 4.6 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H₂TBT (linha cinza) e dos complexos [Cu(TBT)]₃ (linha vermelha), [Ni(TBT)]₃ (linha azul) e [Zn(TBT)]₃ (linha verde), na região entre 1750 e 600 cm⁻¹.

Figura 4.7 - Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do ligante [Zn(TBT)]₃ (**3**) em solução de DMSO-*d*₆.

Figura 4.8 – Espectro EPR do complexo [Cu(TBT)]₃ em solução de clorofórmio.

Figura 4.9 - Estrutura cristalina do complexo [Ni(TBT)]₃ (**2**).

Figura 4.10 – Perspectiva do complexo [Ni(TBT)]₃ (**2**) mostrando sua cavidade.

Figura 4.11 – Espectros de absorção experimentais na região de 250 à 500 nm dos complexos [Cu(TBT)]₃ (**1**), esquerda, e [Ni(TBT)]₃ (**2**), direita, em solução de diclorometano. **a**) Espectro de absorbância versus comprimento de onda (λ/nm), **b**) Espectro de absortividade molar experimental com concentração de 1,16938.10⁻⁵ mol.L⁻¹ para **1** e de 3,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ para **2**. Coeficiente de extinção molar (ε) versus comprimento de onda (λ/nm), **c**) curva analítica.

Figura 4.12 - Orbitais participantes nas transições do complexo [Ni(TBT)]₃ (**2**).

Figura 4.13 – Voltamogramas cíclicos do **a**) ligante H₂TBT livre e **b**) do complexo [Zn(TBT)]₃ (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH₂Cl₂, 100 mV/s).

Figura 4.14 – Voltamograma cíclico do complexo [Cu(TBT)]₃ (**1**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH₂Cl₂, 100 mV/s).

Figura 4.15 - Voltamograma cíclico do complexo [Ni(TBT)]₃ (**2**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH₂Cl₂, 100 mV/s).

Figura 4.16 – Voltamograma no sentido inverso para o complexo [Ni(TBT)]₃ (**2**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH₂Cl₂, 100 mV/s).

Figura 4.17 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H₂TBT (linha vermelha) e do complexo [PdCl(HTBT)]₂ (**4**) (linha preta).

Figura 4.18 - Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do complexo [PdCl(HTBT)]₂ em DMSO-*d*₆.

Figura 4.19 - Estrutura cristalina do complexo [PdCl(HTBT)]₂ (**4**).

Figura 4.20 - Espectro de massas ESI(+) do complexo [PdCl(HTBT)]₂.

Figura 4.21 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H₂TBT (linha cinza) e do complexo [Pd(TBT)]₃ (linha azul).

Figura 4.22 - Estrutura cristalina do complexo [Pd(TBT)]₃ (**5**).

Figura 4.23 - a) Espectro de absorção experimental na região de 250 à 500 nm do complexo $[\{Pd(HTBT)\}_2]$ (3) em solução de diclorometano. Absorbância versus comprimento de onda (λ /nm). **b)** Espectro de absorção experimental com concentração de $1,95778 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diclorometano do Ligante. Coeficiente de extinção molar (ϵ) versus comprimento de onda (λ /nm). **c)** curva analítica.

Figura 4.24 - Voltamograma cíclico do complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (4) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH₂Cl₂, 100 mV/s).

Figura 4.25 - Voltamogramas do complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (4) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH₂Cl₂, 100 mV/s). **a)** Processo A (0,4 à 1,1V) **b)** Processo B (1,1 a 1,8V).

Figura 4.26 – Esquema da montagem dos filmes LBL.

Figura 4.27 - Espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo $[\{Cu(TBT)\}_3]$ (2) com diferentes números de bicamadas. a) PAH/PSS; b) PAH/GO; c) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/PSS e d) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/GO.

Figura 4.28 - Espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo $[\{Ni(TBT)\}_3]$ (2) com diferentes números de bicamadas. a) PAH/PSS; b) PAH/GO; c) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/PSS e d) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/GO

Figura 4.29 – Detalhe do espectros UV-VIS de filmes LbL dos complexos $[\{Cu(TBT)\}_3]$ (1) e $[\{Ni(TBT)\}_3]$ (2) com diferentes números de bicamadas. **a)** PAH/PSS; **b)** PAH/GO.

Figura 4.30 - Espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo PAH/GO/ $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (4) com diferentes números de bicamadas. a) PAH/PSS; b) PAH/GO; c) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/PSS e d) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/GO

Figura 4.31 – Detalhe do espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo PAH/GO/ $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (4) com diferentes números de bicamadas. **a)** PAH/PSS; **b)** PAH/GO.

Figura 4.32 - Esquema simplificado de um sensor químico.

Figura 4.33 - Filme LbL de PAH/PSS/ $[\{CuTBT)\}_3]$ aplicado como eletrodo de trabalho.

Figura 4.34 - Célula utilizada nas análises voltamétricas.

Figura 4.35 – Voltamogramas das soluções de a) Catecol b) Resorcinol, tendo como eletrodo de trabalho os filmes LbL dos complexos de Cu^{II} (Verde), Ni^{II} (Azul) Pd^{II} (Laranja) à 100 mV/s.

Figura 4.36 – Comparação dos voltamogramas da solução aquosa de Catecol a 1 M e KCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (em vermelho) e solução aquosa de KCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (em preto) usando os filmes de **a)** Cu(II) e **b)** Pd(II) como eletrodo de trabalho.

Figura 4.37 – Comparação dos voltamogramas da solução aquosa de Catecol a 1M e KCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) usando os filmes de **a)** Cu(II) e **b)** Pd(II) como eletrodo de trabalho para diferentes ciclos de voltametria.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{Zn(TBT)\}_3]$.

Tabela 4.2 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{Cu(TBT)\}_3]$ (1).

Tabela 4.3 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{Ni(TBT)\}_3]$ (2).

Tabela 4.4 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) de ligação experimentais para o complexo 3

Tabela 4.5 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) de ligação experimentais para o complexo 5.

Tabela 4.6 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (3).

Tabela 4.7 - Complexos utilizados na preparação de filmes automontados pelas técnicas de LbL e DC nos últimos anos.

Tabela 4.8 - comparação das características da técnica Layer by Layer, drop casting e a utilizada no presente trabalho.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 4.1 - Esquema de síntese do ligante H₂TBT.

Esquema 4.2 – Reações de síntese dos complexos [$\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3$], [$\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3$] e [$\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3$].

Esquema 4.3 - Síntese do complexo [$\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2$] (**4**).

Esquema 4.4 - Síntese do complexo [$\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3$] (**5**)

Esquema 4.5 - Oxidação catalítica do Catecol.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	FILMES FINOS	1
1.2.	FILMES AUTOMONTADOS (<i>Layer-by-Layer</i>)	2
1.3.	SUBSTRATOS UTILIZADOS NA TÉCNICA LbL	3
1.4.	ESTRATÉGIAS PARA AUTOMONTAGEM DE FILMES (<i>Layer-by-Layer</i>) 4	
1.4.1.	Ligações de hidrogênio	5
1.4.2.	Reações químicas passo a passo	6
1.4.3.	Reconhecimento molecular	7
1.4.4.	Interação de transferência de carga	7
1.5.	AROILBISTIOUREIAS	10
1.6.	COMPLEXOS METÁLICOS COMO SENSORES.....	14
1.6.1.	Sensores na área médica	15
1.6.2.	Sensores na área ambiental	18
2.	OBJETIVOS.....	21
3.	PARTE EXPERIMENTAL	22
3.2.1.	Determinação do Ponto de Fusão.....	22
3.2.2.	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	22
3.2.3.	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)22	
3.2.5.	Análise estrutural	23
3.2.6.	Voltametria cíclica.....	23
3.2.7.	Análise de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	24
3.2.8.	Cálculos teóricos	24
3.3.1.	Agente Complexante.....	25
3.3.2.	Síntese dos complexos do tipo $[\{M(TBT)\}_3]$ ($M = Cu^{II}$, Ni^{II} e Zn^{II}).	26
3.3.3.	Síntese do complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (4).....	27

3.3.5	Síntese do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (5)	28
3.4.1.	Montagem dos Filmes	29
3.4.2.	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos filmes.	29
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
4.1.	AGENTE COMPLEXANTE	31
4.2.	Complexos Trinucleares de Ni^{II}, Cu^{II} e Zn^{II} do tipo $[\{\text{M}(\text{TBT})\}_3]$..	34
4.2.1.	Síntese e caracterização estrutural	34
4.2.2.	Estudo das propriedades eletrônicas dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$	41
4.2.3.	Cálculos teóricos por DFT para os complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$	42
4.2.4.	Estudo das propriedades eletroquímicas dos complexos de Cu^{II} e Ni^{II}	44
4.3.1.	Síntese e caracterização estrutural do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$	48
4.3.2.	Síntese e caracterização estrutural do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$	54
4.3.3.	Estudo das propriedades eletrônicas do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$	57
4.3.4.	Estudo das propriedades eletroquímicas do $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$	58
4.4.	FILMES AUTOMONTADOS	60
4.4.1.	Automontagem utilizando os complexos de $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$	60
4.4.2.	Automontagem utilizando o complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$	63
4.5.1.	Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas	66
5.	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE IV	84
	APÊNDICE D – VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	92
	APÊNDICE E – DIFRAÇÃO DE RAIOS X	94

1. INTRODUÇÃO

Os filmes finos desempenham um papel crucial na ciência e na tecnologia contemporâneas, sendo amplamente utilizados em diversas áreas, como eletrônica, biomedicina, energia renovável e química ambiental. Sua importância reside no fato de permitirem o desenvolvimento de dispositivos funcionais com dimensões reduzidas e propriedades altamente controladas, como sensores, membranas seletivas e revestimentos protetores. Em particular, os sensores baseados em filmes finos têm ganhado destaque devido à sua alta sensibilidade, capacidade de detecção seletiva e resposta rápida, características que os tornam ideais para aplicações em monitoramento ambiental, diagnóstico biomédico e controle industrial. Além disso, a fabricação de filmes finos contribui para a redução do uso de matéria-prima, uma vez que a espessura extremamente fina permite alcançar alta eficiência funcional com quantidades mínimas de material, promovendo sustentabilidade econômica e ambiental [1-4]. Técnicas como a deposição camada-por-camada (Layer-by-Layer, LbL) têm sido fundamentais para explorar o potencial desses materiais, permitindo a construção de filmes com precisão molecular. Segundo estudos recentes, o avanço na produção de filmes finos tem impulsionado inovações em dispositivos eletroquímicos, sensores químicos e biológicos, células solares e sistemas biomiméticos, reforçando seu papel estratégico no desenvolvimento de soluções sustentáveis e eficientes [4].

1.1. FILMES FINOS

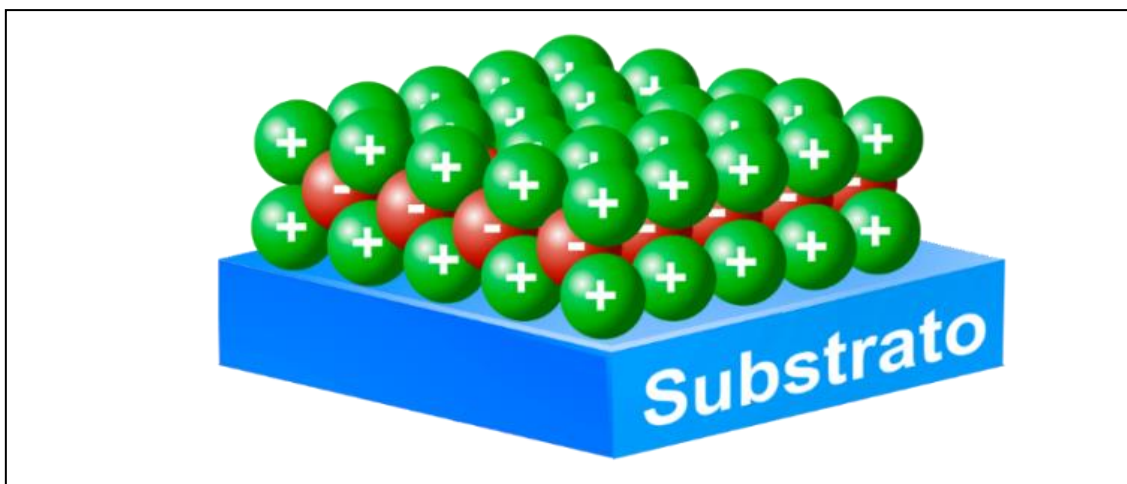
Filmes finos são estruturas com espessura na ordem de nanômetros a micrômetros, que podem ser formadas sobre vários tipos de superfícies para diversas aplicações, como dispositivos eletrônicos, sensores e revestimentos. Essas camadas possuem propriedades controláveis, que permitem otimizar o desempenho de dispositivos e reduzir o consumo de materiais, favorecendo soluções mais sustentáveis. Filmes nanoestruturados podem ser preparados através da utilização de muitos métodos, sendo os principais: a Deposição Química, Deposição Física, Eletrodeposição, Impressão à jato e a automontagem [5-19]. Sendo cada uma delas mais adequada a uma determinada situação.

1.2. FILMES AUTOMONTADOS (*Layer-by-layer*)

A técnica de automontagem de filmes finos camada por camada (*Layer-by-Layer* – LbL), proposta por DECHER (1997), distingue-se pela sua praticidade, viabilidade econômica, precisão, simplicidade dos aparatos experimentais para o desenvolvimento dos filmes, elevado controle sobre a espessura dos filmes e notável robustez [1, 20-28]. Desde sua introdução, a metodologia LbL tem impulsionado avanços em diversas áreas, notadamente na nanotecnologia [20-28], com destaque para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos [26-28].

A técnica de automontagem baseia-se na construção de filmes (**Figura 1.1**) a partir de interações eletrostáticas de camadas com cargas contrárias. Desta forma, pode-se adsorver alternadamente cátions e ânions sobre o substrato.

Figura 1.1 - Esquema simplificado de um filme automontado.



Fonte: Adaptado [21, 28].

A construção de um filme automontado consiste na formação de bicamadas, onde um substrato sólido carregado de forma positiva ou negativamente, é imerso na solução iônica de carga contrária, estruturando assim uma camada adsorvida na superfície do substrato. Em seguida, esse conjunto é submerso em uma solução iônica de carga contrária à primeira, formando mais uma camada adsorvida. Logo, é constituída uma bicamada. Esta técnica permite ainda, através da quantidade de bicamadas, controlar a espessura dos filmes como mostrado na **Figura 1.2**.

Na construção de um filme *Layer-by-Layer* (LbL), a escolha do substrato é um fator crucial, uma vez que influencia diretamente a aderência, estabilidade e desempenho funcional do filme automontado. Diversos tipos de substratos podem ser empregados, desde materiais rígidos até flexíveis, dependendo da aplicação desejada e das propriedades físico-químicas dos componentes do filme [1,2].

Na técnica Layer-by-Layer (LbL), a escolha do substrato é um fator decisivo, pois influencia diretamente a formação, aderência e desempenho funcional dos filmes automontados. Diferentes tipos de substratos — vítreos, semicondutores, metálicos e poliméricos — podem ser utilizados conforme as exigências da aplicação, como transparência, condutividade, flexibilidade ou biocompatibilidade [1,2].

Os substratos vítreos, como lâminas de vidro ou lâminas de quartzo, estão entre os mais utilizados. Eles oferecem uma superfície lisa, quimicamente inerte e fácil de funcionalizar, o que favorece a adsorção das camadas polieletrólitas. Além disso, apresentam boa transparência óptica, o que os torna ideais para aplicações em espectroscopia, especialmente UV-Vis e fluorescência [2,5].

3

microfabricação. A superfície do silício pode ser facilmente oxidada ou funcionalizada para permitir a ancoragem eficiente das primeiras camadas do filme LbL [3].

Filmes metálicos, como ouro e platina depositados sobre suportes rígidos, também são frequentemente empregados, especialmente em sensores eletroquímicos. A principal vantagem desses substratos metálicos é sua condutividade elétrica, que permite a integração dos filmes LbL com sistemas de detecção eletroquímica. No entanto, sua superfície geralmente requer pré-tratamentos, como limpeza química e ativação com plasma, para melhorar a adesão das camadas [2, 36,37].

Por fim, substratos poliméricos ou flexíveis, como o PET e o PDMS, vêm ganhando espaço em aplicações voltadas para dispositivos vestíveis e sensores flexíveis. Esses materiais oferecem leveza, maleabilidade e biocompatibilidade, embora possam exigir tratamentos prévios para tornar sua superfície mais hidrofílica e receptiva às camadas automontadas [2,5].

A escolha do substrato, portanto, deve considerar não apenas a compatibilidade físico-química com os materiais do filme, mas também os requisitos da aplicação final, como transparência, condutividade, flexibilidade ou estabilidade térmica e química.

Dentre os inúmeros materiais capazes de serem adsorvidos na superfície de um filme automontado, destaca-se a utilização de complexos de metais de transição. Além de possuírem um número infinito de estruturas possíveis e estabilidade termodinâmica, os complexos metálicos apresentam, em geral, boa seletividade, sensibilidade e grande potencial biológico, tornando os sensores com estes compostos, uma ótima opção para uso farmacológico [21-35].

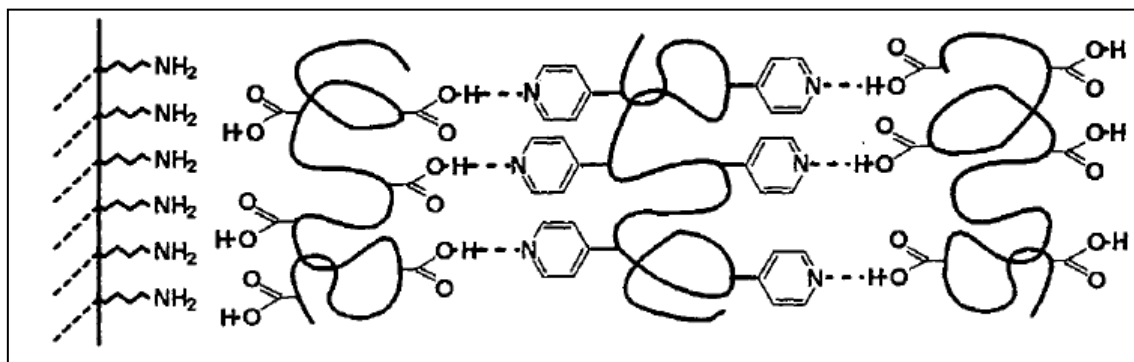
1.4. ESTRATÉGIAS PARA AUTOMONTAGEM DE FILMES (*Layer-by-layer*)

Inicialmente, essa técnica LbL limitava-se à construção de filmes multicamadas a partir de espécies com carga elétrica, como polieletrólitos, espécies anfifílicas, moléculas orgânicas multicarregadas, entre outras, sendo impulsionado por interações eletrostáticas [1]. Desde então, diversos esforços têm sido realizados para desenvolver estratégias de automontagem LbL baseadas em outras formas de interação, como ligações de hidrogênio [2], reações químicas passo a passo [3], reconhecimento molecular [4-5], e interações de transferência de carga [6], entre outras. Além disso, existem trabalhos que combinam mais de uma dessas estratégias [9].

1.4.1. Ligações de hidrogênio

Esta estratégia, primeiramente reportado em 1997 por Wang e colaboradores, baseia-se na adsorção das camadas do filme por interações intermoleculares, neste caso, ligações de hidrogênio [2]. O primeiro modelo de filme LbL foi construído a partir de um substrato polimérico funcionalizado com (3-aminopropil)triétoxissilano (APS), que possui uma estrutura 3-aminopropil. O substrato foi imerso em uma solução aquosa de ácido poliacrílico (PAA), formando uma camada de PAA sobre o substrato. Após lavagem com álcool e secagem a vácuo, o filme foi imerso em uma solução alcoólica de polivinilpiridina (PVP), formando uma nova camada de PVP [2], conforme ilustrado na **Figura 1.3**.

Figura 1.3 - Esquema simplificado do processo de montagem do filme automontado PAA/PVP.



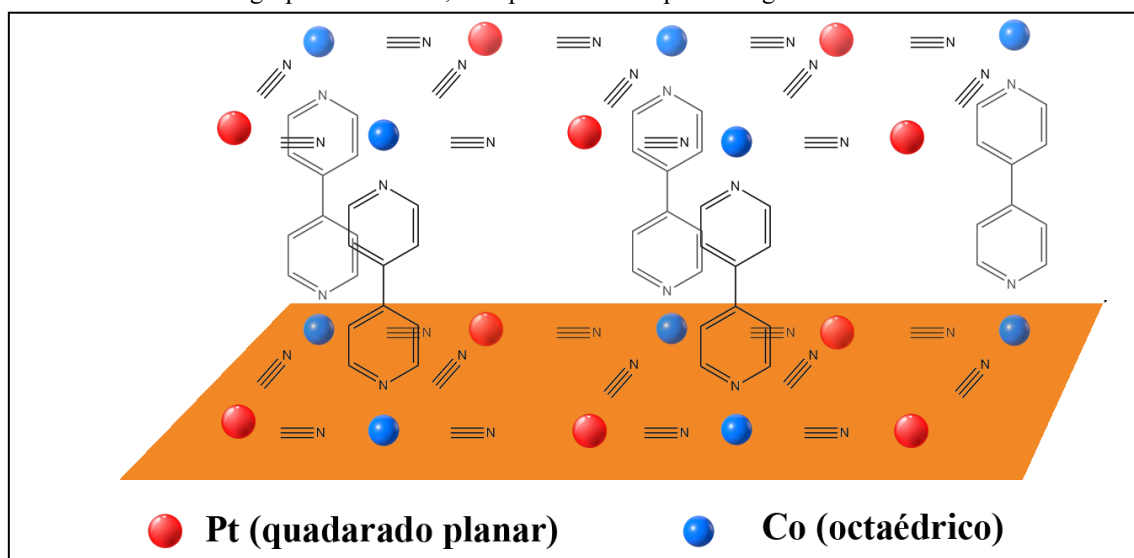
Fonte: [2]

Essa estratégia, embora seja precisa no controle de bicamadas e eficiente no empilhamento das mesmas, só pode ser aplicada a substâncias solúveis em água, o que limita sua versatilidade. Além disso, os filmes gerados são bastante sensíveis a variações de pH, sendo, muitas vezes, instáveis. Segundo Sun (2005), as ligações de hidrogênio, por si só, não seriam suficientemente fortes para garantir a estabilidade dos filmes. [10-12].

1.4.2. Reações químicas passo a passo

Essa estratégia de montagem de filmes automontados segue o modelo de clatrato do tipo Hofmann (**Figura 1.4**), no qual cada bicamada é composta por uma camada orgânica que se coordena a um centro metálico, o qual, por sua vez, se coordena a outra camada orgânica. Essa metodologia foi descrita inicialmente por Ansell (1994), através da construção de um filme LbL formado por uma rede em que um grupo cianeto está coordenado a um átomo de platina (com geometria quadrado planar) e a um átomo de cobalto (com geometria octaédrica), que, por sua vez, é coordenado a uma 4,4'-bipiridina, funcionando como uma ponte entre esta camada e a próxima, conforme ilustrado na **Figura 1.4**.

Figura 1.4: Estrutura de um filme LbL a partir de uma reação química passo a passo a de Co e Pt atuando como centros metálicos e os grupos cianeto e 4,4'-Bipiridina como pontes orgânicas.



Fonte: adaptado [36]

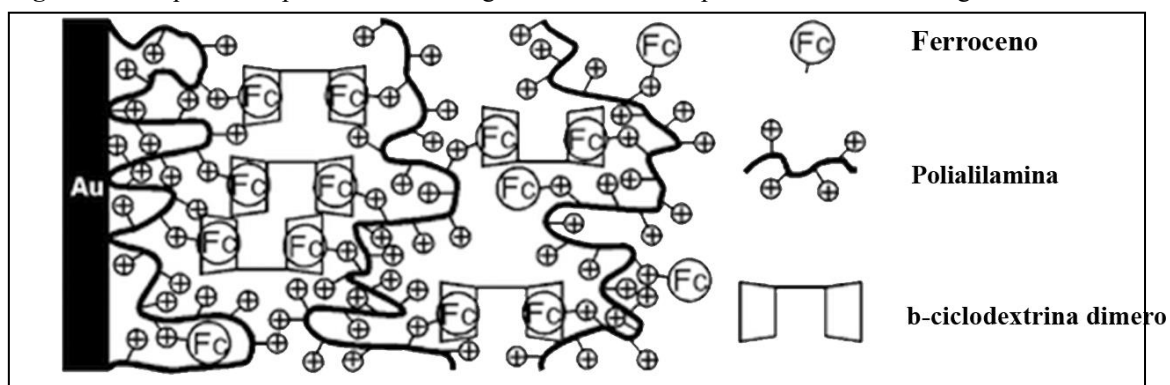
Para a construção deste filme, o substrato de silício foi inicialmente funcionalizado com um grupo 3-amino a partir do (APS). Em seguida, a construção das bicamadas ocorreu em uma reação de uma única etapa, realizada em solução aquosa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ e 4,4'-bipiridina sob refluxo. Esse método é capaz de produzir filmes bastante robustos, além de integrar os complexos organometálicos à técnica LbL. No entanto, sua aplicação está restrita a precursores solúveis e não permite um controle preciso sobre o número de bicamadas, sendo o tempo de reação o principal fator regulador [36].

1.4.3. Reconhecimento molecular

Esta estratégia de construção de filmes LbL baseia-se na reação entre moléculas com alta afinidade entre si, como demonstrado no trabalho de Suzuki (2002), que utilizou a complexação do íon Fe^{2+} com o dímero da β -ciclodextrina (β -CyD), a partir de polialilamina modificada com um grupo ferroceno (FcPAA). [37].

Para a construção deste filme, um substrato de quartzo coberto com ouro negativamente carregado foi imerso em uma solução de FcPAA, que é positivamente carregada. Após lavagem e secagem com N_2 , o substrato foi submerso em uma solução de β -CyD para formar a primeira bicamada, conforme ilustrado na **Figura 1.5**. [37].

Figura 1.5. Esquema simplificado da montagem do filme LbL a partir das substâncias orgânicas.



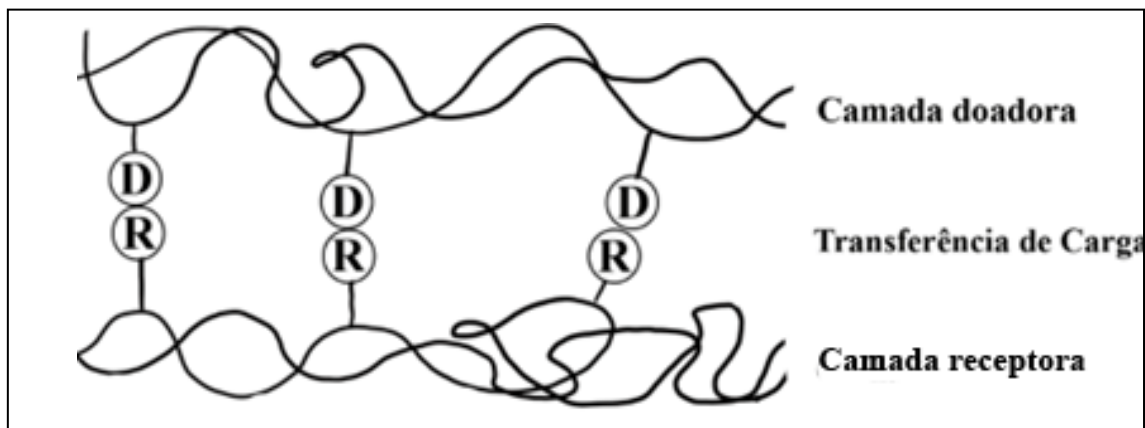
Fonte: adaptado [37].

Esta estratégia apresenta grande precisão na montagem de camadas, resultando em filmes com uma estrutura robusta. Além disso, esses filmes podem integrar substâncias biológicas, como enzimas e proteínas. No entanto, sua aplicação é limitada a determinadas classes de substâncias, não sendo viável para outras.

1.4.4. Interação de transferência de carga

Esta estratégia de construção de filmes LbL baseia-se na transferência de carga (TC), que ocorre por meio da adsorção consecutiva de dois polímeros não iônicos, mas que possuem regiões doadoras e receptoras de elétrons. Assim, as bicamadas destes filmes são formadas pela transferência de carga entre a região doadora e a região receptora de cada monocamada, conforme ilustrado na **Figura 1.6** [38-39].

Figura 1.6: Esquema simplificado da montagem do filme LbL construído a partir da transferência de carga entre as monocamadas.

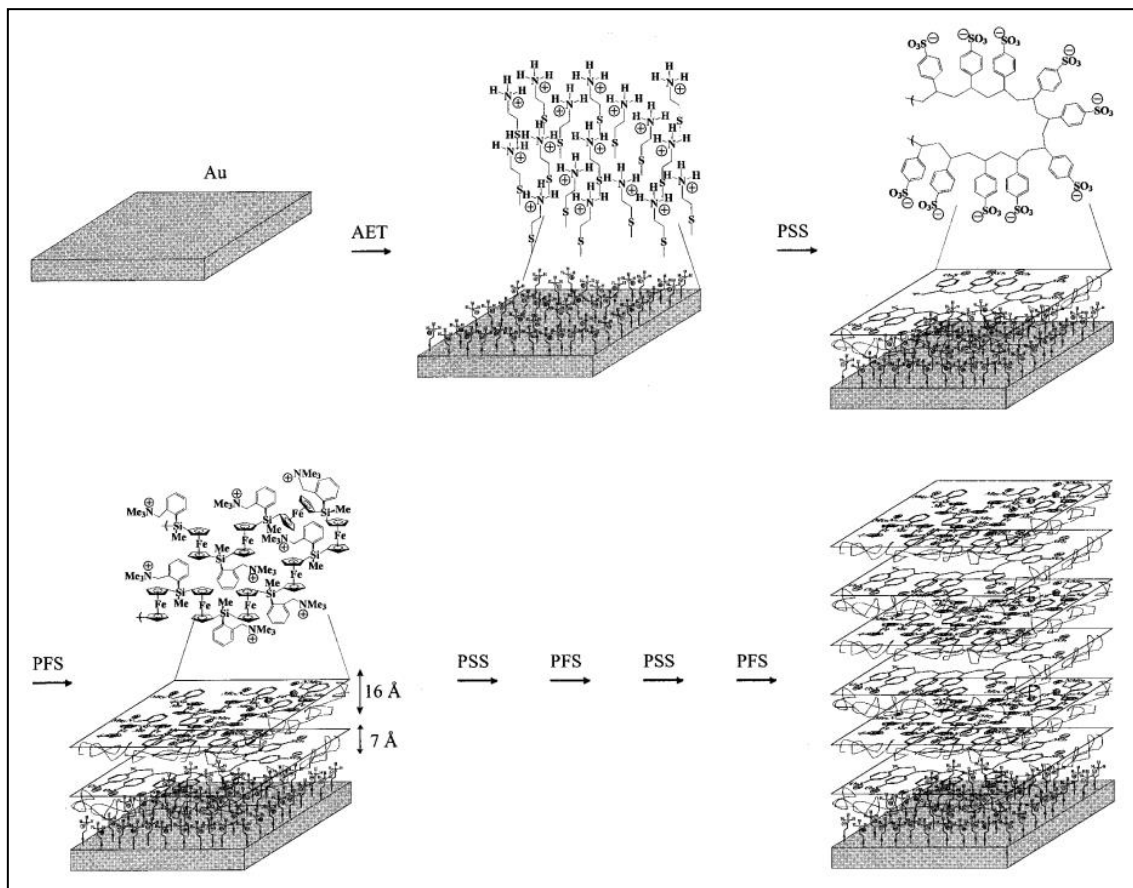


Fonte: adaptado [38].

Um exemplo desse modelo de construção é o filme de poli[2-(9-carbazolil)etilmetacrilato] (PCzEMA) e poli[2-[(3,5-dinitrobenzoi)oxiethylmethacrilato] (PDNBMA), construído sobre um substrato de ouro. O substrato foi inicialmente imerso em uma solução de PCzEMA em diclorometano, e após lavagem e secagem, foi transferido para uma solução de PDNBMA, também em diclorometano. [38].

Essa técnica também permite a montagem de filmes a partir de complexos organometálicos. Um bom exemplo disso é o trabalho reportado por Ginzburg (2000) [39], no qual o filme é construído a partir de bicamadas de poli(stirenosulfonato) aniônico (PSS) e poli(ferrocenosilano) catiônico (PFS), em um substrato de silício coberto com ouro, quimicamente modificado com (3-aminopropil)triétoxissilano (APS) e 2-aminoetanotiol (AET), respectivamente, conforme ilustrado na **Figura 1.7**.

Figura 1.7: representação esquemática da montagem do filme LbL de PSS/PFS.



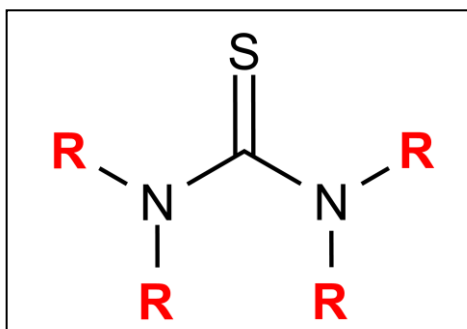
Fonte: adaptado [39].

Apesar de existir vários métodos para obtenção de filmes finos, ainda existem muitos tipos de espécies funcionais, especialmente espécies hidrofóbicas, que não podem ser utilizadas como blocos de construção na montagem convencional de LbL. Com base nisso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia capaz de construir filmes a partir de complexos neutros insolúveis em água. Para tanto, foram utilizados derivados de Cu(II), Ni(II) e Pd(II) com um ligante bipodal da classe das aroilbistioureias. As propriedades e a Química de Coordenação envolvendo esta classe de ligantes é discutida no próximo tópico.

1.5. AROILBISTIUREIAS

Compostos de coordenação formados por ligantes contendo enxofre como átomos doadores são relativamente incomuns se comparados à complexos contendo ligantes cujos átomos doadores sejam o oxigênio ou nitrogênio. Sendo assim, é interessante que classes de compostos pouco relatados sejam mais explorados, afim de que novas propriedades sejam determinadas. Um exemplo são as tioureias (**Figura 1.8**), que apresentam atividades biológicas muito exploradas, como antimicrobiana e antiparasitária, além de aplicações antitumorais significativas [40-47].

Figura 1.8 - Estrutura geral das tioureias.

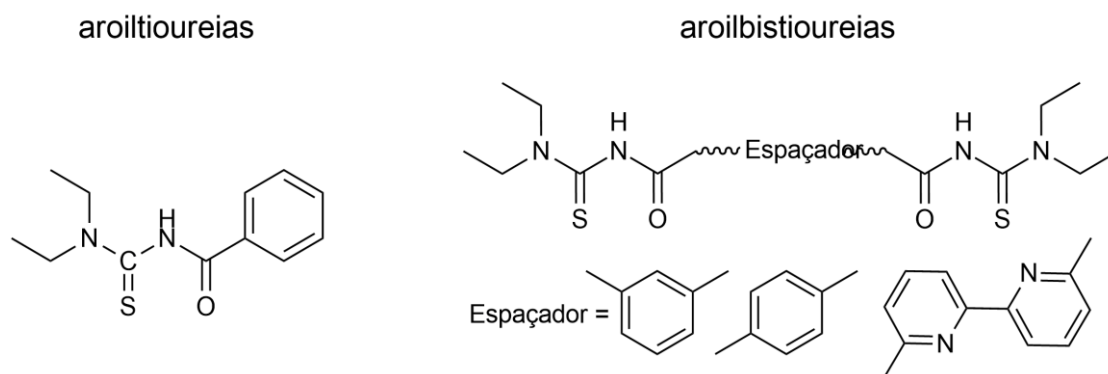


Fonte: [41].

As aroiltioureias (monopodais) e aroilbistioureias (bipodais), classes derivadas das tioureias ainda são pouco exploradas. Sendo que os ligantes do tipo aroilbistioureias apresentam a possibilidade de formar dois anéis quelatos separados por um grupo espaçador, geralmente um anel aromático que, além de separar os quelatos, mantém a rigidez estrutural do composto (**Figura 1.9**).

Figura 1.9 - Estrutura das aroiltioureias e aroilbistioureias.

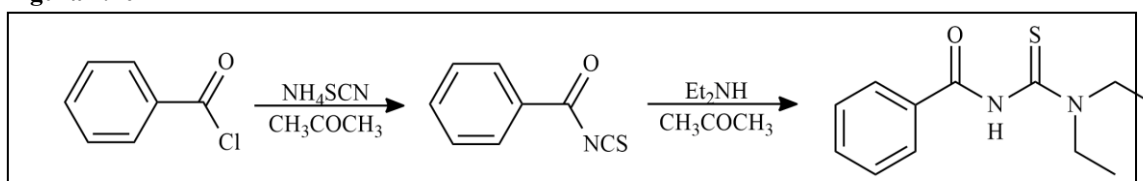




Fonte: adaptado [41-42].

As aroiltioureias são sintetizadas a partir da reação entre um cloreto de arila, tiocianato de amônio e uma amina (primária ou secundária) (**Figura 1.10**).

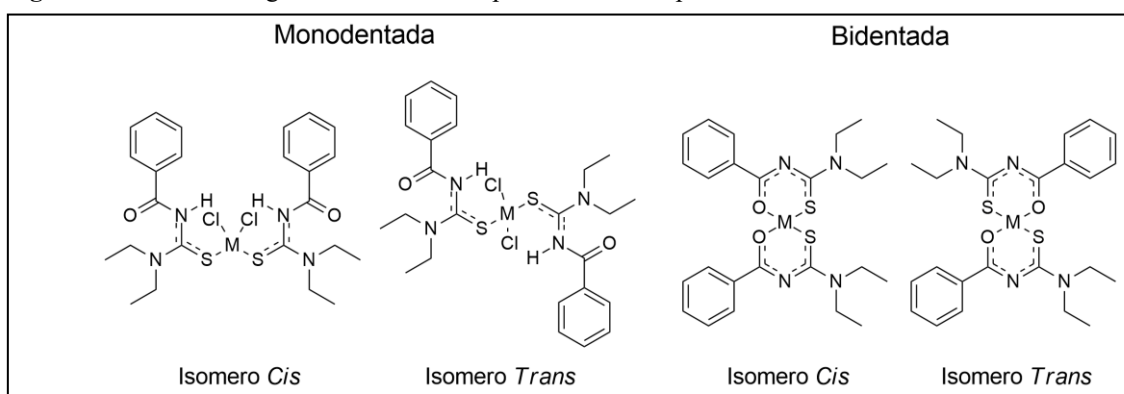
Figura 1.10 – rota de síntese das aroiltioureias.



Fonte: adaptado [41-43].

Estes ligantes, em sua maioria, se coordenam à cátions de metais de transição, principalmente com metais d^8 e d^9 , na forma monodentada ou bidentada, com estruturas do tipo ML_2 (**Figura 1.11**), formando geometria quadrática com isomeria preferencial *cis* em modo monoaniônico devido à desprotonação do hidrogênio ligado ao nitrogênio (-NH-) [41-47].

Figura 1.11 – Isômeros geométricos dos complexos formados por aroiltioureias.



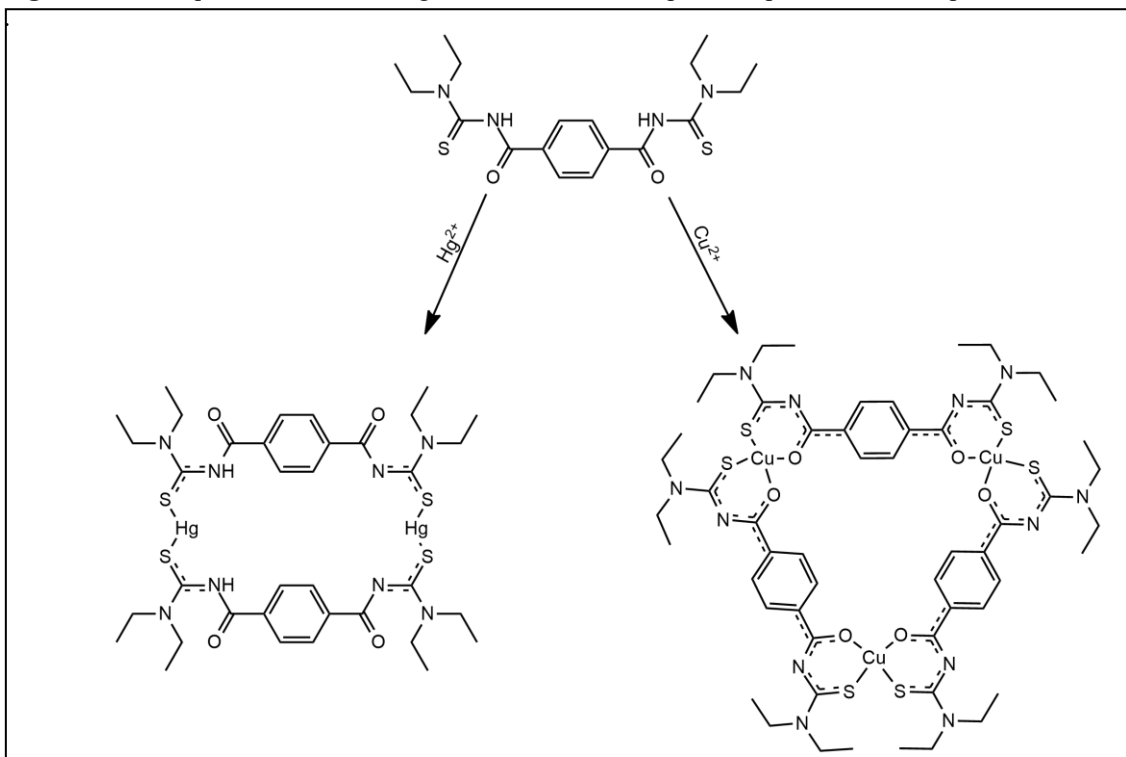
Fonte: adaptado [20,21,41,42].

De forma análoga às aroiltioureias, pode-se obter as aroilbistioureias a partir da reação de um grupo espaçador que suporte dois anéis quelatos que poderão se ligar ao espaçador tanto

na orientação meta, quanto orientação para, resultando em diversas possibilidades de aroilbistioureias, a depender do grupo espaçador, como mostrado na **Figura 1.12**.

Os ligantes dessa classe podem se coordenar de forma monodentada ou bidentada, dependendo do metal a ser coordenado. Um dos primeiros exemplos reportados dessa classe foi o ligante *tereftaloilbis(N,N-dietiltioureia)*, cujo grupo espaçador é um anel benzênico dissustituído nas posições 1 e 4. A coordenação desse ligante a diferentes centros metálicos pode resultar em complexos com distintas nuclearidades. Por exemplo, a coordenação ao Hg(II) gera um complexo dinuclear M_2L_2 , no qual os centros de mercúrio estão ligados aos átomos de enxofre [25]. Já metais que preferem geometria quadrática, como Cu(II), Pd(II) e Pt(II), formam complexos trinucleares M_3L_3 , onde os centros metálicos são coordenados de forma bidentada aos átomos de enxofre e oxigênio por meio de dois anéis quelatos [31]. A estrutura resultante adota a forma de um triângulo equilátero (**Figura 1.12**).

Figura 1.12 – Esquema das estruturas geométricas conhecidas para complexos formados por aroilbistioureias.



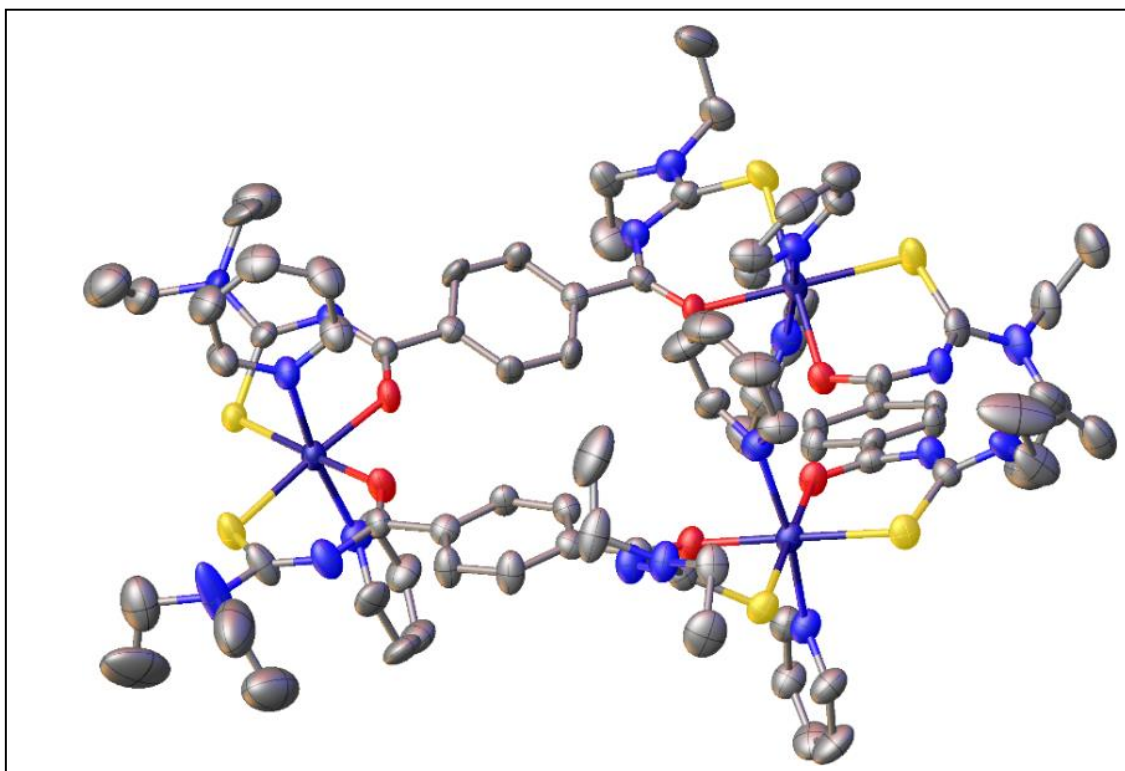
Fonte: adaptado [20,21,41,42].

As aroilbistioureias exibem propriedades biológicas relevantes, atuando como agentes antibacterianos e antivirais [21–28], além de apresentarem potencial para o tratamento do Alzheimer [26]. No entanto, uma aplicação ainda pouco explorada desses compostos é sua

utilização na produção de sensores. Apesar disso, complexos contendo aroilbistioureas têm recebido pouca atenção na literatura para essa finalidade.

O potencial desses compostos como sensores pode ser exemplificado pelo estudo do complexo $[\{Ni(TBT)(py)_2\}_3]$ (**Figura 1.13**). Esse complexo é obtido pela reação do precursor $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ com o ligante H_2TBT , seguido da polimerização por um ligante *N*-bidentado [24]. A estrutura resultante é um trímero, no qual os centros metálicos apresentam geometria octaédrica. Em cada íon níquel(II), dois ligantes se coordenam de forma tridentada por meio dos átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, com o centro metálico atuando como ponte entre dois ligantes.

Figura 1.13 - Unidade assimétrica do cristal $cis-\{Ni(TBT)(py)_2\}_3$. Cinza = carbono, amarelo = enxofre, vermelho = oxigênio, azul claro = nitrogênio, azul escuro = Níquel.

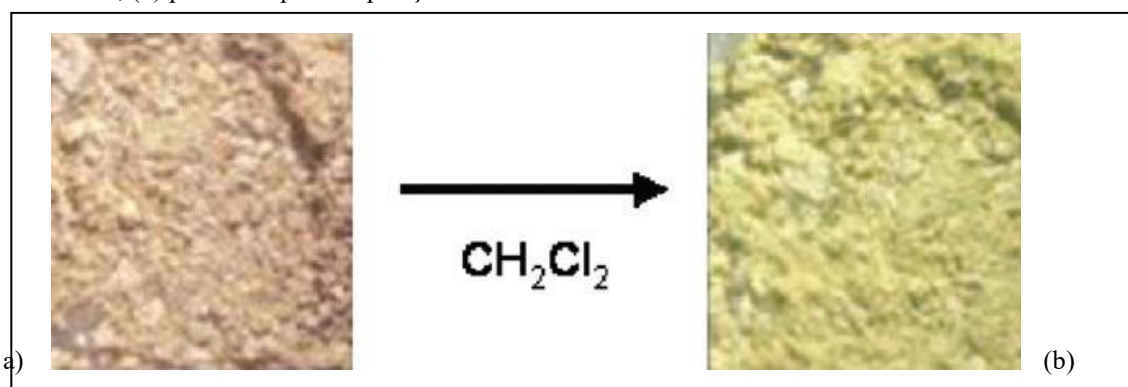


Fonte: [24].

O referido relato apontou que o complexo $[\{Ni(TBT)(py)_2\}_3]$ se apresenta como um possível sensor de compostos organoclorados, por absorver seletivamente quantidades significativas de CH_2Cl_2 , já que pode absorver até metade de seu próprio peso em CH_2Cl_2 sob alta pressão [24]. Além disso, foi investigado o seu comportamento vapocrômico (**Figura 1.14**), o qual demonstra claramente seu potencial como sensor vapocrômico para substâncias

organocloradas. A alta absorção de CH_2Cl_2 relatada se deve, provavelmente, às lacunas na estrutura do polímero [24].

Figura 1.14 - Comportamento Vapocrômico do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})(\text{py})_2\}_3]$; (a) pó laranja antes da exposição ao vapor de CH_2Cl_2 ; (b) pó verde após a exposição.



Fonte: [24].

Entretanto, apesar do forte indício da possível aplicação do composto $[\{\text{Ni}(\text{TBT})(\text{py})_2\}_3]$ como sensor vapocrômico, nenhum estudo aprofundado sobre o uso como sensores, principalmente aplicado a sensores eletroquímicos, foi encontrado para este e outros compostos do tipo $[\{\text{M}(\text{TBT})\}_3]$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ e $\text{Pt}(\text{II})$).

Diante deste contexto, e pelas potencialidades químicas e biológicas apresentadas, os complexos organometálicos derivados de aroilbistioureias merecem ser mais exploradas, sendo que, a construção de sensores eletroquímicos é uma possível aplicação para os filmes construídos a partir destes complexos baseados em cátions de metais de transição $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Pd}(\text{II})$.

1.6. COMPLEXOS METÁLICOS COMO SENSORES

Os complexos de metais de transição têm se destacado como materiais chave na construção de sensores químicos devido às suas propriedades únicas, como a capacidade de interagir seletivamente com diferentes espécies químicas e sua versatilidade na modulação de características eletrônicas. Esses complexos oferecem uma ampla gama de propriedades

ópticas, eletrônicas e catalíticas que são essenciais para a detecção precisa de uma variedade de substâncias químicas [25-27].

Em sensores químicos, os complexos organometálicos são utilizados como elementos de reconhecimento devido à sua capacidade de formar ligações específicas com moléculas-alvo, facilitando a detecção de gases, íons ou outras substâncias em concentrações muito baixas. A interação entre o complexo organometálico e o analito pode induzir mudanças nas propriedades ópticas ou elétricas do sensor, como variações de cor, fluorescência ou resistência elétrica, que podem ser facilmente detectadas. Por exemplo, os complexos de platina e ródio têm sido amplamente explorados em sensores de gases devido à sua alta sensibilidade e seletividade [25]. Além disso, a facilidade de síntese e a possibilidade de personalizar as propriedades dos complexos organometálicos por meio de modificações nos ligantes torna esses materiais particularmente atraentes para aplicações em sensores químicos. A funcionalização desses complexos pode resultar em sensores altamente sensíveis e específicos, capazes de detectar desde contaminantes ambientais até biomarcadores em sistemas biológicos. A estabilidade e a reatividade controlada desses complexos são fatores cruciais para garantir a eficiência e a longevidade dos sensores em diferentes condições operacionais [27].

Sensores a base de complexos são amplamente explorados em diversas áreas da detecção, incluindo gases, íons metálicos, pesticidas e até compostos voláteis, devido à sua versatilidade em resposta a mudanças nas condições ambientais ou nas características dos analitos [25-27].

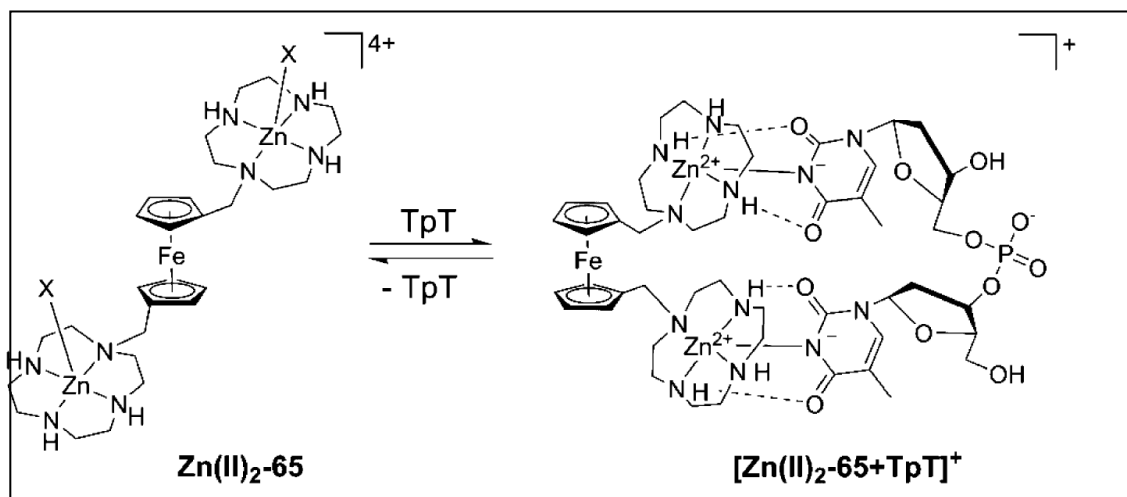
Os complexos têm sido utilizados no desenvolvimento de sensores para a detecção de diferentes tipos de substâncias químicas em diversas áreas como médica, ambiental, indústria química, agricultura, entre outros. A seguir são evidenciados alguns exemplos da importância e a aplicabilidade dessa classe de materiais na área de sensores químicos.

1.6.1. Sensores na área médica

A integração de complexos metálicos em sensores eletroquímicos tem impulsionado significativamente os diagnósticos médicos, ao melhorar a sensibilidade e a seletividade na detecção de diversas biomoléculas. Esses complexos, devido às suas propriedades redox únicas e versatilidade estrutural, desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de sensores capazes de realizar medições precisas em ambientes biológicos complexos [27-37].

Dentre as potencialidades dos complexos metálicos como sensores na área médica, está a possibilidade de se utilizar compostos organometálicos com atividades biológicas conhecidas para a detecção de biomoléculas, onde o analito induz mudanças na coordenação do metal, através de um ou mais métodos. Um exemplo são os complexos azamacrocíclicos que apresentam reconhecimento seletivo de nucleotídeos, investigados pela primeira vez por Kimura e colaboradores [38]. O íon Zn(II) forma uma forte ligação coordenada com um ânion imido, permitindo o reconhecimento de timina e uracila em pH fisiológico (**Figura 1.15**). Através de análises eletroquímicas e eletrônicas, foi determinado que o composto $\text{Zn(II)}_2\text{-65}$ apresenta ainda alta seletividade pela timidina (TpT) em relação a outros nucleotídeos. Outro exemplo relevante é o uso de complexos baseados em rutênio na detecção de glicose. A natureza redox ativa do rutênio facilita a transferência eficiente de elétrons, essencial para a detecção eletroquímica da glicose. Estudos demonstraram que eletrodos modificados com complexos de rutênio apresentam maior atividade catalítica na oxidação da glicose, resultando em um desempenho aprimorado do sensor em termos de sensibilidade e tempo de resposta [27].

Figura 1.15 - Esquema de interação entre o complexo de zinco (II) e a timidina.

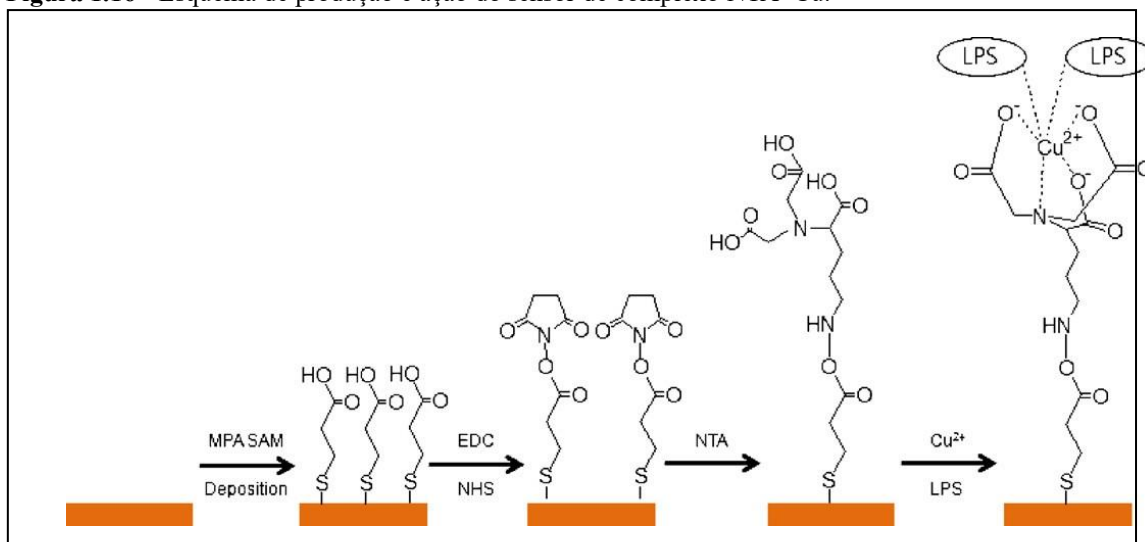


Fonte: [38].

Outra possibilidade do uso de complexos metálicos em sensores, é a de modificar a superfície de um eletrodo. Um exemplo é o sensor de Lipopolissacarídeo (LPS), construído a partir de um eletrodo de ouro modificado com um complexo de cobre (**Figura 1.16**) [39]. A interação entre o LPS com o complexo NTA-Cu e a performance do composto foram detectadas pelo uso de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Foi observada uma relação linear entre a resistência e a concentração do analito no campo de $0,0001$ à $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$. O complexo NTA-Cu apresentou uma alta seletividade com o LPS, e consequentemente, uma

interação insignificante com o DNA, RNA, albumina sérica bovina (BSA), glicose e colesterol. Além disso, o sensor de NTA–Cu foi facilmente regenerado através de um banho em solução de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), e, após a regeneração, o sensor apresentou uma perda de sensibilidade de apenas 4% [39].

Figura 1.16 - Esquema de produção e ação do sensor de complexo NTA–Cu.



Fonte: [39].

De forma semelhante, complexos de platina têm sido empregados na detecção de peróxido de hidrogênio, um subproduto de várias reações enzimáticas. As propriedades catalíticas da platina permitem a redução do peróxido de hidrogênio em potenciais mais baixos, minimizando interferências de outras espécies eletroativas presentes em amostras biológicas. Essa característica é particularmente benéfica no design de biossensores para monitoramento de marcadores de estresse oxidativo em diagnósticos clínicos [28].

Complexos de cobalto também têm atraído atenção devido à sua aplicação em sensores eletroquímicos destinados à detecção de neurotransmissores, como a dopamina. A química de coordenação do cobalto possibilita a formação de complexos estáveis com catecolaminas, facilitando sua oxidação e posterior detecção. A incorporação de complexos de cobalto em plataformas de sensores resultou em dispositivos capazes de monitorar níveis de dopamina com alta seletividade, o que é crucial para o diagnóstico de distúrbios neurológicos [29].

Além disso, complexos à base de níquel têm sido utilizados no desenvolvimento de sensores para detecção de ureia, um importante biomarcador da função renal. Complexos de níquel podem catalisar a hidrólise da ureia, gerando espécies eletroativas detectáveis por

métodos eletroquímicos. Essa abordagem oferece uma forma direta e eficiente de monitorar as concentrações de ureia em fluidos biológicos, auxiliando na avaliação da saúde renal [30-31].

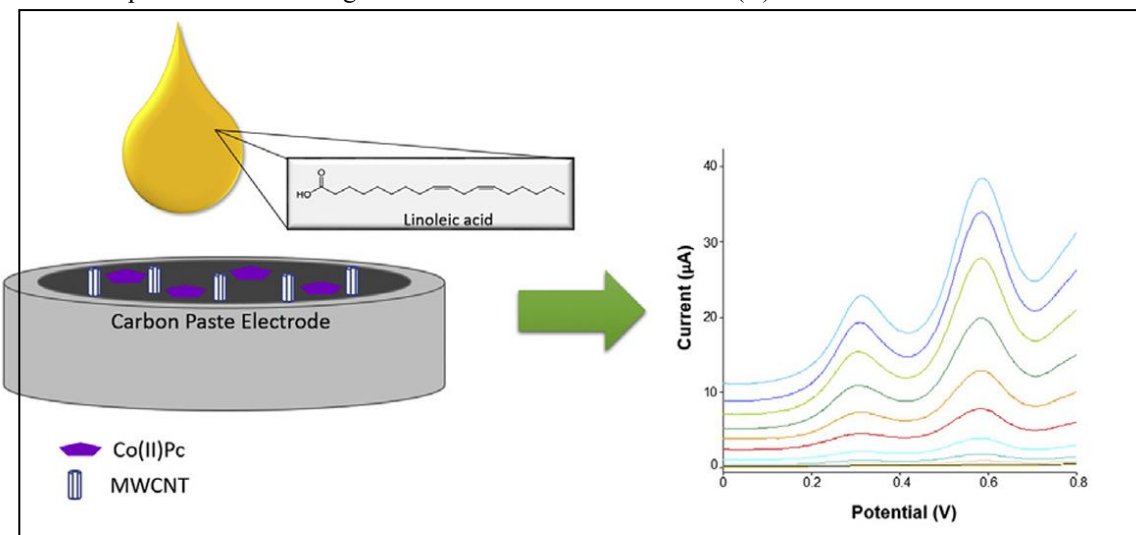
Em conclusão, a incorporação de complexos metálicos em sensores eletroquímicos ampliou as capacidades dos diagnósticos médicos, permitindo a detecção de uma ampla gama de biomoléculas com maior precisão. A versatilidade na escolha de metais centrais e ligantes possibilita a personalização das propriedades dos sensores para atender a requisitos analíticos específicos, destacando a importância da química de coordenação no avanço das tecnologias de biossensoriamento.

1.6.2. Sensores na área ambiental

A aplicação de complexos metálicos no desenvolvimento de sensores eletroquímicos também tem se mostrado uma abordagem promissora para o monitoramento ambiental, permitindo a detecção precisa de poluentes em diversas matrizes ambientais. Esses sensores oferecem vantagens significativas, como alta sensibilidade, seletividade e potencial para miniaturização, tornando-os ideais para análises *in situ* [29, 46-51].

Complexos de metais de transição, como o cobalto, têm sido amplamente estudados para a detecção de compostos em águas residuais municipais, que possam gerar danos à saúde humana e animal gerando doenças ou que possam levar à eutrofização, resultando em proliferação de algas e consequente degradação da qualidade da água. Um bom exemplo é o trabalho realizado por JERKOVIC, et al., que utiliza um eletrodo de pasta de carbono modificado com um complexo baseado em cobalto (II) e ftalocianina para detectar ácidos graxos poliinsaturados, principalmente ácido linoleico, **Figura 1,17** [46]. Além disso, complexos de níquel têm sido empregados na detecção de pesticidas em amostras ambientais. A contaminação por pesticidas representa um risco significativo para ecossistemas e saúde humana. Sensores modificados com complexos de níquel mostraram-se eficazes na detecção de pesticidas organofosforados, oferecendo uma alternativa sensível e seletiva para o monitoramento desses compostos em águas superficiais e subterrâneas [47].

Figura 1.17 – esquema de automontagem do eletrodo modificado com Co(II)Pc



Fonte: [46], modificado

Complexos metálicos também têm sido explorados no desenvolvimento de biossensores no setor de saúde, visando melhorar os diagnósticos médicos e o monitoramento de pacientes [48]. Estes biossensores são capazes de detectar importantes biomoléculas como dopamina [49], glucose [50], detecção de patógenos [51, 52] e até câncer [53]. Um exemplo notável desta aplicação é o trabalho realizado por ANUAR. et al. (2020) que conseguiu detectar a presença de dopamina através de eletrodos modificados com nanopartículas de Ag-Pt e grafeno (Pt-Ag/Gr) [49].

Pode-se concluir que a incorporação de complexos metálicos em sensores eletroquímicos tem proporcionado avanços significativos no monitoramento ambiental. A capacidade de detectar uma ampla gama de poluentes com alta sensibilidade e seletividade destaca o potencial desses sensores como ferramentas indispensáveis para a preservação e gestão de recursos ambientais.

Assim como demonstrado nestes estudos, modificar a superfície do eletrodo com materiais metálicos, pode melhorar a redução de sobretensões e aumentar a transferência de elétrons, fator este que é desejável para reações redox [54-55]. Além disso, eletrodos quimicamente modificados (EQM) podem ser produzidos de forma a alterar não apenas a superfície, mas também a composição do eletrodo como um todo, incluindo a parte interna e externa, promovendo assim, um aumento no desempenho e aprimorando a seletividade, sensibilidade e estabilidade do dispositivo [52-53].

Uma vez constatado a construção e obtenção dos filmes pode-se testar a sua viabilidade como sensores e para tal é conveniente o teste com uma classe de materiais que sejam de grande interesse biológicos e uma ótima opção seriam os compostos fenólicos como catecol (CC) e resorcinol (RC), já que a detecção e monitoramento destas substâncias têm ganhado crescente relevância nas áreas ambiental, biomédica e industrial [56, 57]. As substâncias fenólicas são compostos orgânicos amplamente distribuídos no ambiente, mas sua presença em altas concentrações pode ser tóxica, além de prejudicar processos industriais e ambientais [56]. O catecol, por exemplo, é um dos principais intermediários em processos bioquímicos e também é utilizado em várias indústrias, como a de corantes e fármacos, enquanto o resorcinol é frequentemente encontrado em produtos farmacêuticos e cosméticos, além de ser usado na produção de plásticos e borrachas [57]. Devido à sua alta reatividade e capacidade de formar complexos com metais pesados, esses compostos podem causar impactos significativos na saúde humana e no ecossistema [58].

Diante disso, é de grande interesse o desenvolvimento de novas técnicas que permitam a montagem e o de filmes LbL a partir de complexos metálicos e consequentemente o desenvolvimento e a criação de novos sensores. Além disso, sensores específicos e sensíveis para a detecção de catecol e resorcinol se torna crucial para a mitigação dos riscos ambientais e para o desenvolvimento de métodos de monitoramento de processos industriais. Ainda, a construção de sensores que integram materiais nanométricos tem mostrado grande promessa para a detecção de catecol e resorcinol, proporcionando uma sensibilidade significativamente maior em comparação com métodos convencionais [57]. Dessa forma, novas metodologias de montagem de filmes não só são de grande relevância tecnológica como garantem que novas espécies, antes negligenciadas, sejam utilizadas em novos filmes, com novas propriedades, ampliando as possibilidades de aplicação em áreas críticas, como a monitorização da qualidade da água, alimentos e até mesmo no controle de processos farmacêuticos. Além dos objetivos já expostos, este trabalho visou também investigar a viabilidade dos filmes produzidos como potenciais sensores para os compostos fenólicos, catecol e resorcinol.

2. OBJETIVOS

❖ Objetivo geral:

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de complexos de Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} e Pd^{II} a partir de um ligante da classe das aroilbistioureias visando utilizar os complexos eletroquimicamente ativos na preparação de filmes finos e investigar seu possível uso na obtenção de novos sensores.

❖ Objetivos específicos:

- I. Sintetizar e caracterizar o ligante 3-[4-(3,3-dietiltioureidocarbonoil)-benzoil]-1,1-dietiltiurea (H_2TBT);
- II. Sintetizar complexos contendo os íons metálicos Cu^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} e Pd^{II} a partir do H_2TBT ;
- III. Caracterizar estruturalmente os complexos preparados, tanto no estado sólido quanto em solução, através da determinação do ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia eletrônica de absorção pela região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectrometria de massas, voltametria cíclica, RMN e difração de raios X de monocristal, se possível;
- IV. Realizar cálculos por DFT para analisar as transições envolvidas no estado excitado dos complexos;
- V. Estudar as propriedades eletroquímicas dos complexos;
- VI. Fabricar filmes nanoestruturados contendo os complexos por meio da técnica de automontagem *LbL*;
- VII. Caracterizar os filmes através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-vis e espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
- VIII. Avaliar os compostos como potenciais sensores para compostos fenólicos, mais especificamente o catecol e o resorcinol.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Os solventes (etanol, metanol, diclorometano, acetona, acetonitrila, hexano e DMSO - PA) foram obtidos comercialmente (Labsynth) e utilizados sem tratamento prévio. Os reagentes utilizados na preparação do ligante, cloreto de tereftaloila e KSCN, foram obtidos comercialmente (Sigma-Aldrich). Os reagentes dietilamina, trietilamina, cloreto de paládio(II), catecol e resorcinol, bem como os precursores $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos comercialmente (Sigma-Aldrich). O precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ foi sintetizado através da reação do cloreto de paládio(II) com acetonitrila após agitação à temperatura ambiente por 3 dias.

3.2. INSTRUMENTOS

3.2.1. Determinação do Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram medidos em um aparelho PF1500 FARMA-GEHAKA do Laboratório de Síntese Inorgânica e Bioinorgânica (LASIB) da UFTM.

3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante livre e dos complexos **1**, **2** e **3** foram medidos em modo ATR entre 400 e 4000 cm^{-1} em um espectrômetro da marca Bruker, modelo Platinum-ATR com cristal de diamante do Multilab Univerde III da UFTM.

3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos foram medidos em um espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu do Multilab Univerde III da UFTM. Foram empregadas cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,00 cm.

3.2.4. Espectrometria de massas

Os espectros de massas foram realizados em um espectrômetro de massas de alta resolução QTOF, marca Agilent®, modelo 6520 B, com fonte de ionização por electrospray no Laboratório de Nanobiotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia (IBTC-UFU) e detectados com ionização em modo positivo. As amostras foram solubilizadas em metanol e injetados utilizando seringa (10 µL) com tempo de análise de 2 minutos. Os valores teóricos de m/z para as espécies carregadas foram calculados no software ChemDraw Ultra 14.0. Todos os dados dos espectros de massa são apresentados da seguinte forma: m/z , atribuição.

3.2.5. Análise estrutural

A coleta de dados por difração de raios X do complexo **4** foi realizada em um difratômetro BRUKER APEX II Duo, enquanto para o complexo **5** foi realizada em um equipamento Bruker D8 Quest Eco, ambos com radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Procedimentos padronizados foram aplicados para a redução dos dados e correção de absorção. As soluções e refinamentos das estruturas foram realizados utilizando os programas SHELXS97 e SHELXL2016 [60,61], respectivamente. As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas em posições idealizadas e tratadas com a opção “riding model” do programa SHELXL2016 [61]. A aquisição dos dados nos equipamentos BRUKER APEX II Duo e Bruker D8 Quest Eco foram realizadas na Central de Análises do Instituto de Química de São Carlos e no Multilab Univerde III da UFTM, respectivamente. As representações das elipsoides foram preparadas com o programa DIAMOND [62].

3.2.6. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato AutoLab 128N (Metrohm Autolab) do Laboratório de Nanomateriais e Nanoestruturas Aplicadas (LANNA) da UFTM. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro com capacidade de 20 mL associada a um sistema de três eletrodos: eletrodo de referência (Ag/AgCl), eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e contra eletrodo (fio de platina). O solvente utilizado foi diclorometano (CH₂Cl₂) contendo hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TBA(PF₆) 0,3 M como eletrólito suporte, sendo utilizada uma velocidade de varredura entre 10 e 50 mV/s. Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa OriginPro 9.1 64Bit.

3.2.7. Análise de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de X-Band EPR foram obtidos em solução utilizando um espectrômetro a Magnettech Miniscope MS400 à 300 e 77 K em cooperação com o professor Ulrich Abram da Freie Universität Berlin. A simulação e visualização dos espectros de EPR foram realizadas com o pacote de ferramentas EasySpin do programa MATLAB.

3.2.8. Cálculos teóricos

Os cálculos de otimização de geometria e os espectros eletrônicos teóricos dos complexos [$\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3$] (**1**) e [$\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3$] (**2**) foram feitos em colaboração com professor Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado do Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) – UFU e conduzidos usando Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os trímeros de níquel(II) e cobre(II) tiveram suas estruturas geométricas otimizadas, considerando-os solvatados em diclorometano (modelo IEFPCM) [65].

No caso do trímero de níquel(II), a geometria foi otimizada empregando o funcional de troca-correlação M11 [66], em combinação com o conjunto de bases atômicas double-zeta DGDZVP. Um espectro de excitação envolvendo os primeiros 60 estados singleto para este composto foram obtidos nas mesmas condições.

Já o trímero de cobre(II) foi otimizado com o emprego do funcional híbrido B3LYP [67] em combinação com o conjunto de bases atômicas DGDZVP, e teve o espectro de excitação envolvendo os primeiros 60 estados calculado nas mesmas condições. Por possuir estrutura eletrônica com elétrons desemparelhados (705 elétrons), os cálculos envolveram cálculo irrestrito (UB3LYP). Também para o trímero de cobre(II) foi efetuado cálculo visando a obtenção de parâmetros de EPR. Para tal, o funcional PBE (REVPBE) foi usado em combinação com o conjunto de bases atômicas triple-zeta def2-TZVP, com correção relativística DKH.

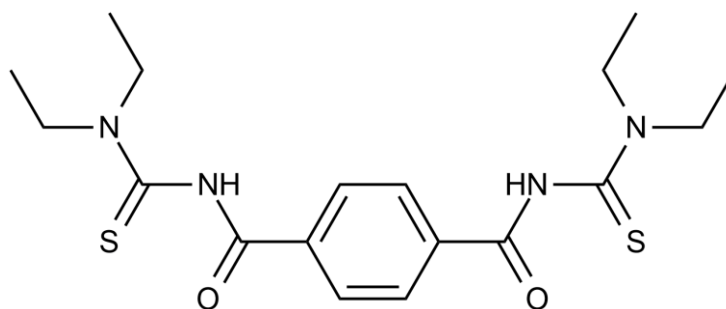
Os cálculos foram efetuados empregando o software Gaussian 09, revisão E.01 e o software Orca (Orca versão 5.0.4) [68, 69].

O cálculo de EPR do complexo **1** foi efetuado empregando o software Orca 5.0.4; Funcional empregado: REVPBE Conjunto de bases DKH-def2-TZVP (bases triplo zeta com polarização, com correção relativística DHK); Cálculo efetuado considerando o efeito do diclorometano, empregando para isso o modelo PCM. [68, 69].

3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.3.1. Agente Complexante

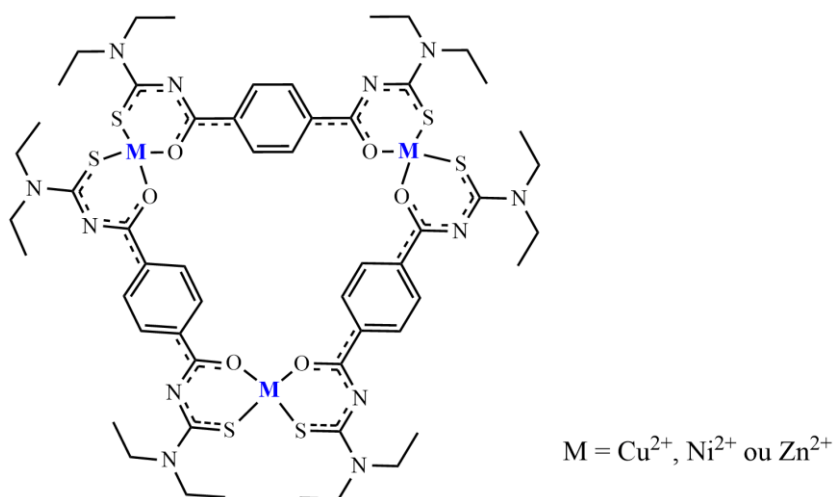
O ligante H₂TBT foi obtido conforme procedimento da literatura [22]. Em resumo, uma solução de 2,5 mmol de cloreto de tereftaloila (507 mg) em 125 mL de acetona foi adicionada a uma solução de 5 mmol de KSCN (485 mg) em 25 mL de acetona. A mistura reacional foi deixada sob agitação por 30 min a uma temperatura de 40 °C e, posteriormente, resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, uma solução de 5 mmol de dietilamina (365 mg) em 25 mL de acetona foi adicionada à reação, gota a gota, sob agitação por 2 horas. O sólido amarelo foi filtrado, lavado com *n*-hexano e seco sob vácuo. O precipitado amarelo foi recristalizado em mistura de diclorometano:etanol na proporção (1:1) (v/v). Cristais foram obtidos após a evaporação lenta da solução resultante.



3-[4-(3,3-Dietiltioureidocarbonoil)-benzoil]-1,1-dietiltiourea **H₂TBT** - Cor: Amarelo. Rendimento 85% (0,84 g). P.F.: 147–148 °C. Análise elementar calculada para C₁₈H₂₆N₄O₂S₂ (394,55 g mol⁻¹): C: 54,79; H: 6,64; N: 14,20; S: 16,25%. Experimental: Não determinado. IV (ATR/cm⁻¹): 3160 ν(N–H), 2968, 2935, 2872 ν(C–H), 1670 ν(C=O), 1610 ν(C–C), 1441, 1423 ν(C–C), 1272 ν(C=S) e 718 (β anel, Ph). UV-Vis (solução de CH₂Cl₂ concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹, [λ_{máx}/ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 254 nm (55392) e 290 nm (14532). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 10,80 (s, 2H, NH), 8,01 (m, 4H, Ar), 3,94 (m, 4H, CH₂), 3,52 (m., 4H, CH₂), 1,21 (m, 12H, CH₃).

3.3.2. Síntese dos complexos do tipo $[\{M(TBT)\}_3]$ ($M = Cu^{II}$, Ni^{II} e Zn^{II}).

Os complexos de cobre(II), níquel(II) e zinco(II) foram obtidos conforme os procedimentos reportados na literatura [43,63,64]. A uma solução contendo 0,05 mmol (19,7 mg) do ligante H₂TBT em metanol (5 mL) foi adicionada a uma solução contendo 0,05 mmol dos precursores (8,5 mg para CuCl₂·2H₂O, 13,7 mg para NiCl₂·6H₂O e 6,8 mg para ZnCl₂) dissolvidos em metanol (5 mL). Em seguida, foram adicionadas 3 gotas de trietilamina e as misturas resultantes foram mantidas sob agitação à temperatura ambiente por 3 horas. Após esse tempo, os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com *n*-hexano e secos sob vácuo. Os sólidos foram recristalizados em mistura de diclorometano:etanol na proporção 1:1 (v/v). Através da evaporação lenta das soluções foram obtidos cristais para o complexo de níquel(II).



[{Cu(TBT)}₃] (**1**): Cor: Verde escuro. Rendimento: 98% (22,8 mg). P.F.: 217-218 °C. Análise Elementar calculada para C₅₄H₇₂Cu₃N₁₂O₆S₆ (1368,25 g mol⁻¹): C: 47,40; H: 5,30; N: 12,28; S: 14,06%. Experimental: Não determinado IV (ATR/cm⁻¹): 2978 ν(C-H)_{anel}, 2931, 2868 ν(C-H), 1525 ν(C-O), 1402 ν(C-C)_{anel}, 1349 ν(C-H)_{anel}, 1135 ν(C=S), e 673 (β_{anel}, Ph). UV-Vis (solução de CH₂Cl₂ concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹, [λ_{máx}/ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 293 nm (40962) e 312 nm (39337). ESI-TOF (+): *m/z* = 1339,3280 [M - C₂H₄]⁺ (calculado para C₅₂H₆₈Cu₃N₁₂O₆S₆: *m/z* = 1339,1579).

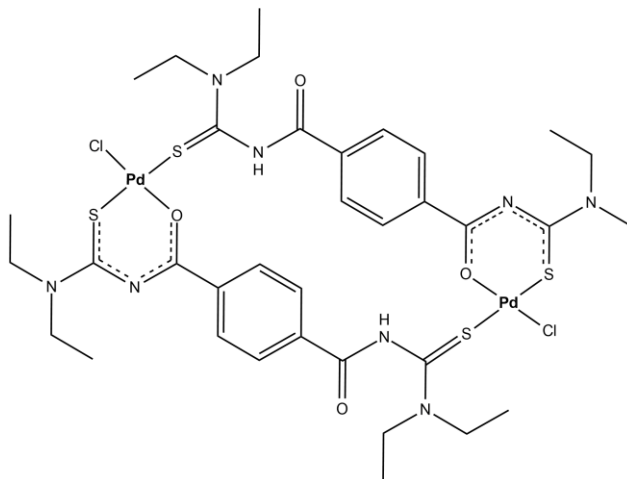
[{Ni(TBT)}₃] (**2**): Cor: Marrom escuro. Rendimento: 81% (18,5 mg). P.F.: 293-294 °C. Análise Elementar calculada para C₅₄H₇₂Ni₃N₁₂O₆S₆ (1353,70 g.mol⁻¹): C: 47,91; H: 5,36; N: 12,42; S: 14,21%. Experimental: Não determinado IV (ATR/cm⁻¹): 2978 ν(C-H), 2929, 2870 ν(C-H), 1521 ν(C-O), 1402 ν(C-C)anel, 1349 ν(C-H)anel, 1251 ν(C=S) e 688 (β anel, Ph). UV-Vis

(solução de CH₂Cl₂ concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹, [$\lambda_{\text{máx}}/\epsilon$ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 308 nm (32094) e 380 nm (55120). ESI-MS (+): não houve ionização.

[{Zn(TBT)}₃] (**2**): Cor: incolor. Rendimento: 87% (19,4 mg). P.F.: 246-247 °C. Análise Elemental calculada para C₅₄H₇₂Zn₃N₁₂O₆S₆ (1373,76 g.mol⁻¹): C, 47.21; H, 5.28; N, 12.24; O, 6.99; S, 14.00; Zn, 14.28%. Experimental: Não determinado. IV (ATR/cm⁻¹) 2975 ν (C–H), 2932, 2871 ν (C–H), 1493 ν (C–O), 1402 ν (C–C)_{anel}, 1351 ν (C–H)_{anel}, 1248 ν (C=S) e 683 (β _{anel}, Ph). UV-Vis (solução de CH₂Cl₂ concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹, [$\lambda_{\text{máx}}/\epsilon$ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 308 nm (32094) e 380 nm (55120). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ /ppm): 8,08 (d, 12H, Ar), 3,84 (m, 24H, CH₂), 1,22 (m, 36H, CH₃). ESI-MS (+):—.

3.3.3. Síntese do complexo [{PdCl(HTBT)}₂] (**4**)

Para a obtenção do complexo **4**, uma solução de 0,05 mmol (19,7 mg) do ligante H₂TBT foi adicionada a uma solução contendo 0,05 mmol (13 mg) do precursor [PdCl₂(CH₃CN)₂] dissolvido em metanol (5 mL). A solução foi deixada sob agitação por 3 horas, formando um precipitado alaranjado. O sólido foi filtrado, lavado com *n*-hexano e secos sob vácuo. Em seguida, o sólido foi recristalizado em mistura de diclorometano:etanol na proporção 1:1 (v/v). Através da evaporação lenta da solução foram obtidos cristais.

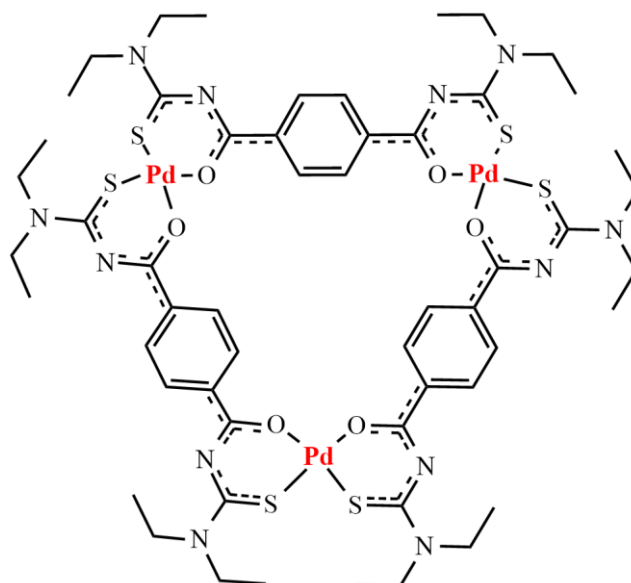


[{PdCl(HTBT)}₂] (**4**): Cor: Laranja. Rendimento: 88% (23,6 mg). P.F.: 230-231 °C. Análise Elemental calculada para C₃₆H₅₆Cl₂N₈O₄Pd₂S₄ (1072,86 g.mol⁻¹): C: 40,15; H: 5,24; N: 10,41; S: 11,91%. Experimental: C:40,18; H: 4,87; N: 10,41; S:11,91 % IV (ATR/cm⁻¹): 3176 ν (N–H), 2978 ν (C–H)_{anel}, 2931, 2893 ν (C–H), 1694 ν (C=O), 1500 e 1349 ν (C–C)_{anel}, 1245 ν (C=S) e 673 (β _{anel}, Ph). UV-Vis (solução de CH₂Cl₂ concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹, [$\lambda_{\text{máx}}/\epsilon$ (L mol⁻¹ cm⁻¹):

260 nm (27914) e 300 nm (19639). ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ/ppm): 3.81 (m, 16H, CH_2), 1,24 (m, 24H, CH_3), 8,02 (s, 8H, Ar), 10,4 (s, 2H, NH). ESI-MS (+): $m/z = 999,0787$ $[\text{M}-\text{HCl}-\text{Cl}]^+$, (calculado $m/z = 999,0833$).

3.3.5 Síntese do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (**5**)

O complexo **5** foi obtido após recristalização do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ (**4**) em solução de DMF contendo 2 gotas de trietilamina. A solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 2 semanas, formando cristais amarelos. O sólido foi filtrado, lavado com *n*-hexano e secos sob vácuo.



$[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (**5**): Cor: amarelo alaranjado. Rendimento: 82% (20,5 mg). P.F.: 245-246 °C. IV (ATR/ cm^{-1}): C: 43,33; H: 4,85; N: 11,23; S: 12,85%. Experimental: Não determinado; IV (ATR/ cm^{-1}): 2980 $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{anel}}$, 2931, 2983 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1350 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1402 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anel}}$, 1349 $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{anel}}$, 1135 $\nu(\text{C}=\text{S})$, e 673 (β anel, Ph).

3.4. FABRICAÇÃO DOS FILMES

Para a fabricação dos filmes foram empregados os polímeros *poli(alilamina hidroclorada)* (PAH), Massa molar média ~ 58.000, Sigma Aldrich (1,00 mg/mL) (pH 4,00), e *poli(estirenosulfonato)* (PSS), Massa molar média ~ 900.000, Sigma Aldrich (1,00 mg/mL) (pH 6,5), dispersão de *Óxido de grafeno* (GO) (1,00 mg/mL) e uma solução saturada dos complexo **1, 2 e 3** em diclorometano (0,06 mg/mL) pelo método LbL com 1, 3, 5, 10 e 20 bicamadas em substrato de ITO (óxido de índio e estanho - Delta Technologies Limited, EUA) com tamanho de 1,00 cm x 2,00 cm e resistência compreendida entre 8 e 12 ohms. Para o enxague e secagem dos filmes entre os banhos foram utilizados água deionizada e gás nitrogênio, respectivamente.

3.4.1. Montagem dos Filmes

Ao todo, foram preparados seis filmes: PAH/PSS/[$\{Cu_3(TBT)\}_3$], PAH/GO/[$\{Cu(TBT)\}_3$], PAH/PSS/[$\{Ni_3(TBT)\}_3$], PAH/GO/[$\{Ni(TBT)\}_3$], PAH/PSS/[$\{PdCl(HTBT)\}_2$] e PAH/GO/[$\{PdCl(HTBT)\}_2$], todos preparados em uma base de vidro ITO, carregado negativamente através de um banho de solução de KOH.

Para deposição dos filmes, o substrato ITO foi imerso primeiramente na solução de PAH por 5 minutos, enxaguado com água deionizada e seco com fluxo de N_2 . Em sequência, imerso na solução de PSS por 10 minutos, enxaguado com água deionizada e seco com fluxo de N_2 . Posteriormente, foi depositado 1 mL de solução do complexo em diclorometano sobre o filme, que permaneceu imóvel até que o solvente evaporasse. Repetiu-se esse procedimento conforme o número de bicamadas desejadas.

3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos filmes.

O crescimento das camadas LbL dos filmes nanoestruturados foi monitorado por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis) usando um espectrômetro de fibra óptica Avantes AvaSpec2048 do Laboratório de Nanomateriais e Nanoestruturas Aplicadas (LANNA) da UFTM.

3.4.3. Voltametria cíclica dos filmes para avaliação como sensores.

Para avaliar se os filmes apresentam resposta eletroquímica aos compostos Catecol e Resorcinol, foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando os filmes obtidos como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina como contraeletrodo. As medições foram feitas em três tipos de soluções aquosas, a primeira contendo apenas o eletrólito de suporte KCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), já a segunda e a terceira contendo, além do eletrólito de suporte, os analitos de interesse, Catecol (CC) e Resorcinol (RC), ambas a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A velocidade de varredura foi de 100 mV/s , e a janela de varredura variou entre $-2,3 \text{ V}$ e $0,3 \text{ V}$ [69].

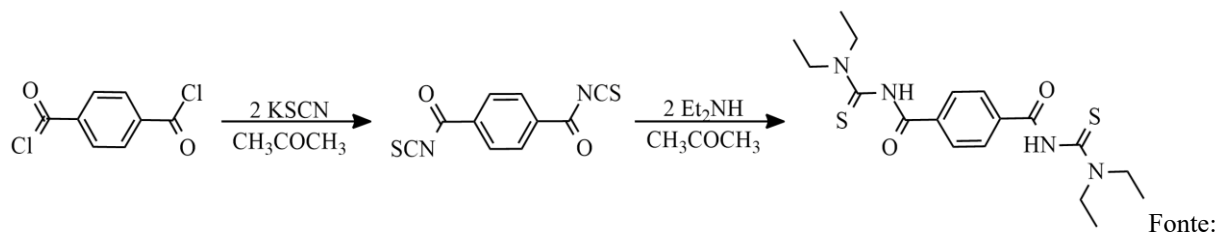
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados as discussões e os resultados experimentais dos compostos de acordo com a seguinte ordem: agente complexante, complexos de cobre(II), níquel(II) e complexo de paládio(II). Alguns dados detalhados da caracterização podem ser encontrados nos apêndices, sendo que foram abordadas as técnicas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (**Apêndice A**), espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (**Apêndice B**) e as análises das estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X em monocristal (**Apêndice C**). Por fim, nesta seção também são apresentadas as medidas de voltametria cíclica dos compostos obtidos (**Apêndice D**), estudos teóricos por DFT, bem como os testes iniciais dos complexos na montagem de filmes.

4.1. AGENTE COMPLEXANTE

O ligante H₂TBT foi preparado visando a obtenção de moléculas bipodais contendo o grupo tioureias, conforme descrito anteriormente [70]. Em resumo (**Esquema 4.1**), inicialmente foi realizada uma reação do cloreto de tereftaloila com o Tiocianato de potássio (KSCN) sob agitação e aquecimento brando. Em seguida, o produto da primeira etapa da reação reage com a dietilamina para formação do produto final. Foi obtido um sólido cristalino amarelado com rendimento igual a 85 %.

Esquema 4.1 - Esquema de síntese do ligante H₂TBT.

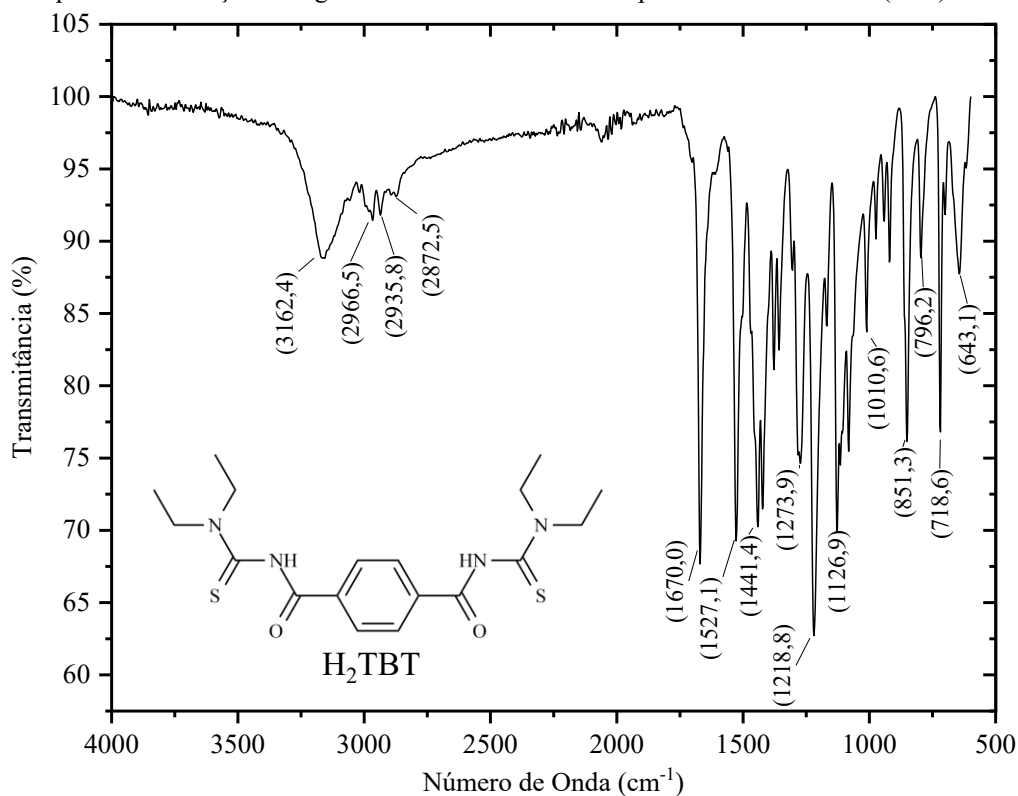


O autor.

O ligante H₂TBT foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O espectro do H₂TBT é apresentado na **Figura 4.1** e apresenta bandas características da estrutura esperada, conforme encontrado na literatura [70]. Foi observada uma banda referente ao estiramento $\nu(\text{N-H})$ em 3164 cm^{-1} . Outras três bandas atribuídas aos

estiramentos $\nu(\text{C-H})$ foram observadas em 2968, 2935 e 2872 cm^{-1} . A presença do grupo carbonila no espectro, pode ser caracterizada por uma banda fina e intensa referente ao estiramento $\nu(\text{C=O})$, a qual foi observada em 1670 cm^{-1} . Além disso, as bandas referentes à deformação beta do anel (β anel, Ph) foram observadas em 1441, 1527 e 718 cm^{-1} . Por fim, destaca-se também a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=S})$, a qual foi encontrada em 1274 cm^{-1} , condizente com estruturas semelhantes [67].

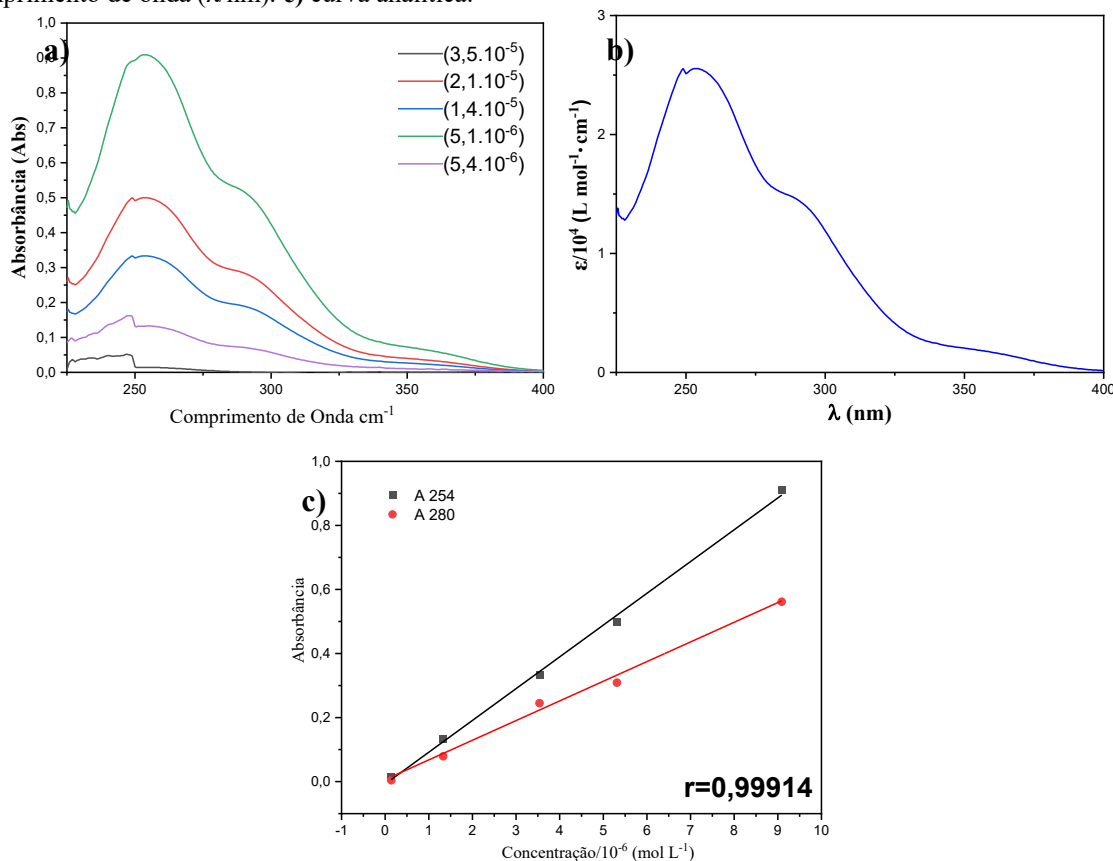
Figura 4.1 - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto H_2TBT em ATR (cm^{-1}).



Fonte: Dados da pesquisa.

O espectro de UV-Vis experimental do ligante foi obtido em solução de diclorometano. O ligante H_2TBT exibe duas bandas de absorção no intervalo da varredura em 254 e 290 nm. A fim de obter com melhor precisão os valores das absorvidades molares, foram obtidos os espectros eletrônicos de absorção para o ligante através da diluição de uma solução estoque em 5 concentrações diferentes (**Figura 4.2**). Os valores das concentrações e absorbâncias (**Tabela B1, Apêndice B**) levaram à obtenção de um gráfico com uma reta de regressão linear (**Figura B1, Apêndice B**). Os máximos de absorção observados para o ligante livre podem ser atribuídos a transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \pi^*$.

Figura 4.2 - a) Espectro de absorção experimental na região de 210 à 400 nm do ligante H₂TBT em solução de diclorometano. Absorbância versus comprimento de onda (λ /nm); **b)** Espectro de absorção experimental com concentração de $2,045 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ em diclorometano do Ligante. Coeficiente de extinção molar (ϵ) versus comprimento de onda (λ /nm). **c)** curva analítica.

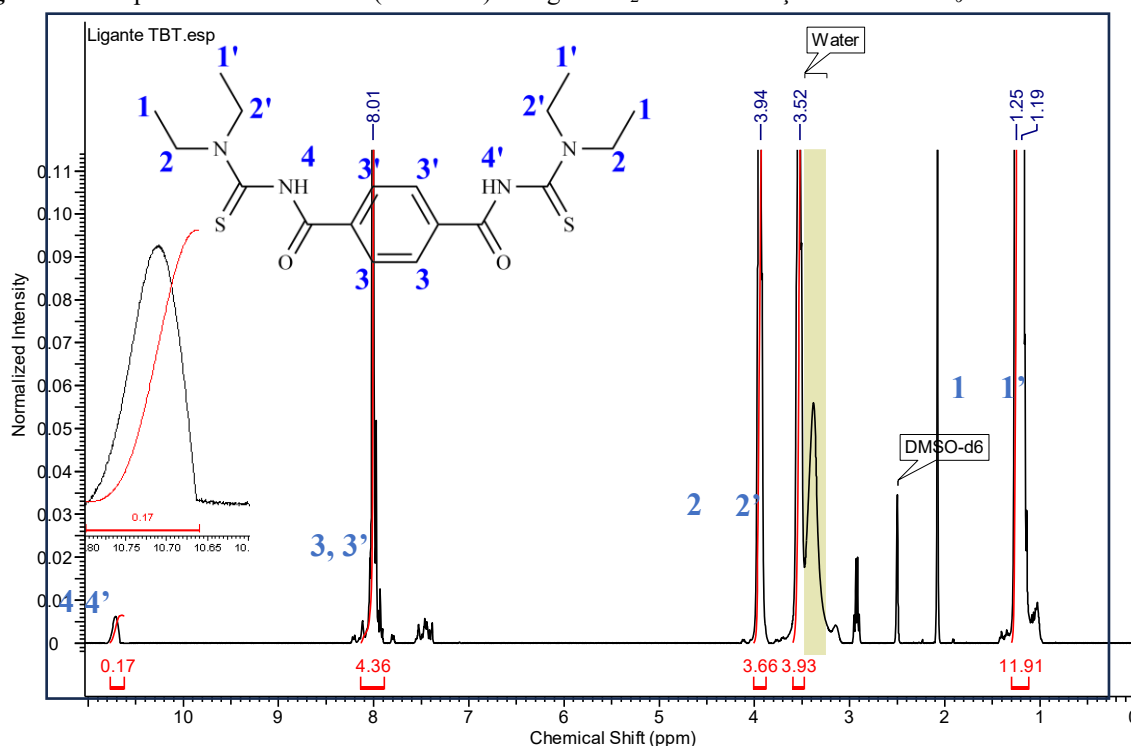


Fonte: Dados da pesquisa.

Para a caracterização do ligante H₂TBT, foi realizada Ressonância Magnética Nuclear de ¹H em DMSO-*d*₆. No espectro foram observados todos os sinais esperados (**Figura 4.3**) em acordo com o reportado na literatura realizado em CDCl₃ [77]. Dois sinais tripletos intensos aparecem no ligante livre em 1,19 ppm e 1,21 ppm, correspondendo aos hidrogênios dos grupos CH₃. Os hidrogênios metilênicos, da porção de etilamina, aparecem como dois sinais separados: um multipeto em 3,94 ppm e outro em 3,52 ppm. Em relação aos prótons NH, foi observado um sinal equivalente entre 10,65 e 10,80 ppm. No entanto, a integração desse sinal não corresponde ao número esperado de hidrogênios. A redução da intensidade do sinal dos prótons NH no espectro pode ser atribuída principalmente a dois fatores: (i) a troca química dinâmica do próton NH com traços de água presentes no DMSO-*d*₆ [70-73] e (ii) a natureza quadrupolar do núcleo de ¹⁴N. A interação do momento quadrupolar do nitrogênio com gradientes de campo elétrico locais promove uma relaxação rápida, resultando na diminuição significativa da

intensidade do sinal de NH [73-74]. Por fim, os sinais dos hidrogênios aromáticos aparecem na região esperada, exibindo um sinal singlete intenso localizado em torno 8,0 ppm. A integração desses sinais está coerente com a quantidade de prótons esperada para o ligante H₂TBT. Os sinais de baixa intensidade podem ser associados a impurezas.

Figura 4.3 - Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do ligante H₂TBT em solução de DMSO-*d*₆.



Fonte: Dados da pesquisa.

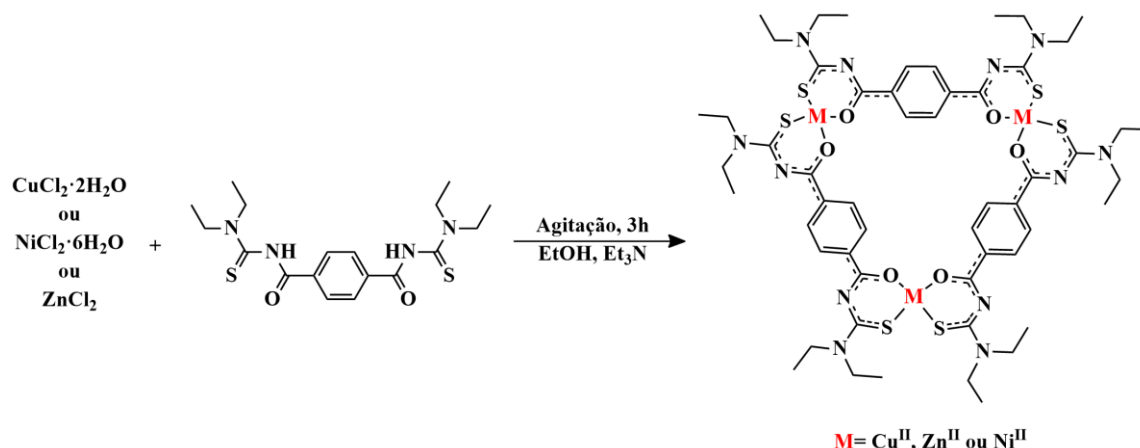
4.2. Complexos Trinucleares de Ni^{II}, Cu^{II} e Zn^{II} do tipo [{M(TBT)}₃]

4.2.1. Síntese e caracterização estrutural

Os complexos de Cu^{II}, [{Cu(TBT)}₃] (**1**); Ni^{II}, [{Ni(TBT)}₃] (**2**) e Zn^{II}, [{Zn(TBT)}₃] (**3**) foram obtidos através da reação dos íons Cu^{II}, Ni^{II} e Zn^{II} com o ligante H₂TBT, respectivamente (**Esquema 4.4**). A reação ocorre na proporção de 1:1 metal:ligante em etanol, na presença de uma base suporte (triethylamina), sob agitação. Os rendimentos das reações observados são de 98% para o complexo **1**, 81% para o complexo **2** e 87% para o complexo (**3**). Foi obtido um sólido verde escuro para **1**, marrom escuro para **2** e branco para o **3** os quais são solúveis em

Diclorometano e DMSO. Apesar de ambos serem solúveis apenas nestes dois solventes, o complexo **1** apresentou maior solubilidade que o complexo **2**.

Esquema 4.2 – Reações de síntese dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$, $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$.

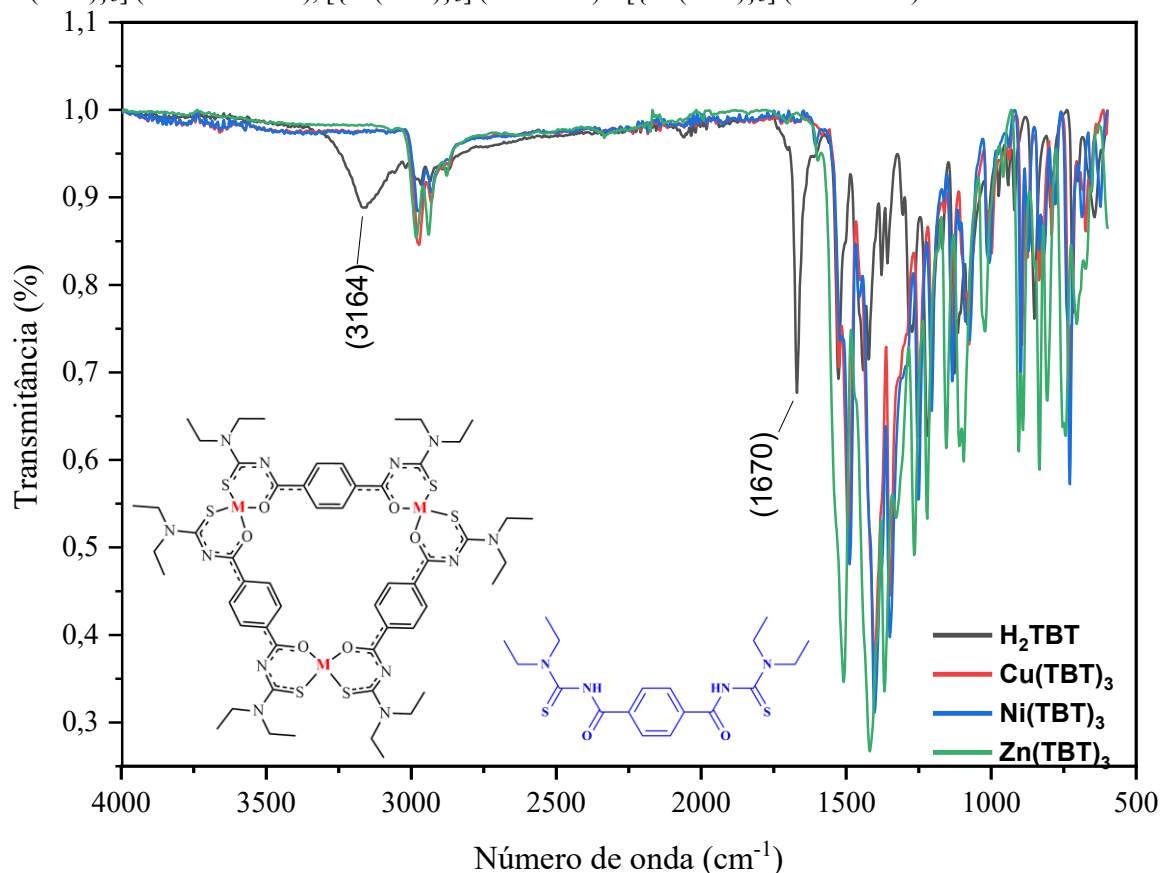


Fonte: O autor.

Os complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**1**), $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ (**3**) foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros detalhados podem ser encontrados no Apêndice A. Os espectros dos complexos **1** e **2** apresentaram perfis similares, indicando que as estruturas são análogas. Já para o complexo **3** notam-se algumas bandas deslocadas, alterando o perfil de forma considerável, indicando que podem existir diferenças estruturais. Foi observado para todos os complexos: uma banda referente aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ do anel aromático em 2978 cm^{-1} e uma banda relativa ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ em torno de 1350 cm^{-1} . Para os complexos **1** e **2** são encontradas duas bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$, uma na região de 2980 cm^{-1} e outra na região de 2930 cm^{-1} . Já para o complexo **3** estas mesmas bandas referentes ao estiramento (C-H) aparecem na região de 2980 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} . Uma banda referente ao estiramento $\nu(\text{C-S})$ de intensidade relativamente baixa foi observada em 894 cm^{-1} para o complexo **1**, em 898 cm^{-1} para o complexo **2** e 893 cm^{-1} para o complexo **3**. Comparando-se os espectros do ligante livre com os espectros dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$, $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ (**Figura 4.5**), após a complexação, foi observado a ausência da banda referente ao estiramento $\nu(\text{N-H})$, a qual está presente na região de 3164 cm^{-1} no espectro do ligante livre, indicando a desprotonação dos hidrogênios. Outro aspecto importante observado, foi a ausência das bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=S})$, encontradas no ligante livre em 1670 cm^{-1} e 1274 cm^{-1} , respectivamente, dando lugar ao surgimento de duas novas bandas relativas aos estiramentos

$\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-S})$, indicando que a coordenação dos ligantes aos íons metálicos ocorre via átomos de oxigênio e enxofre.

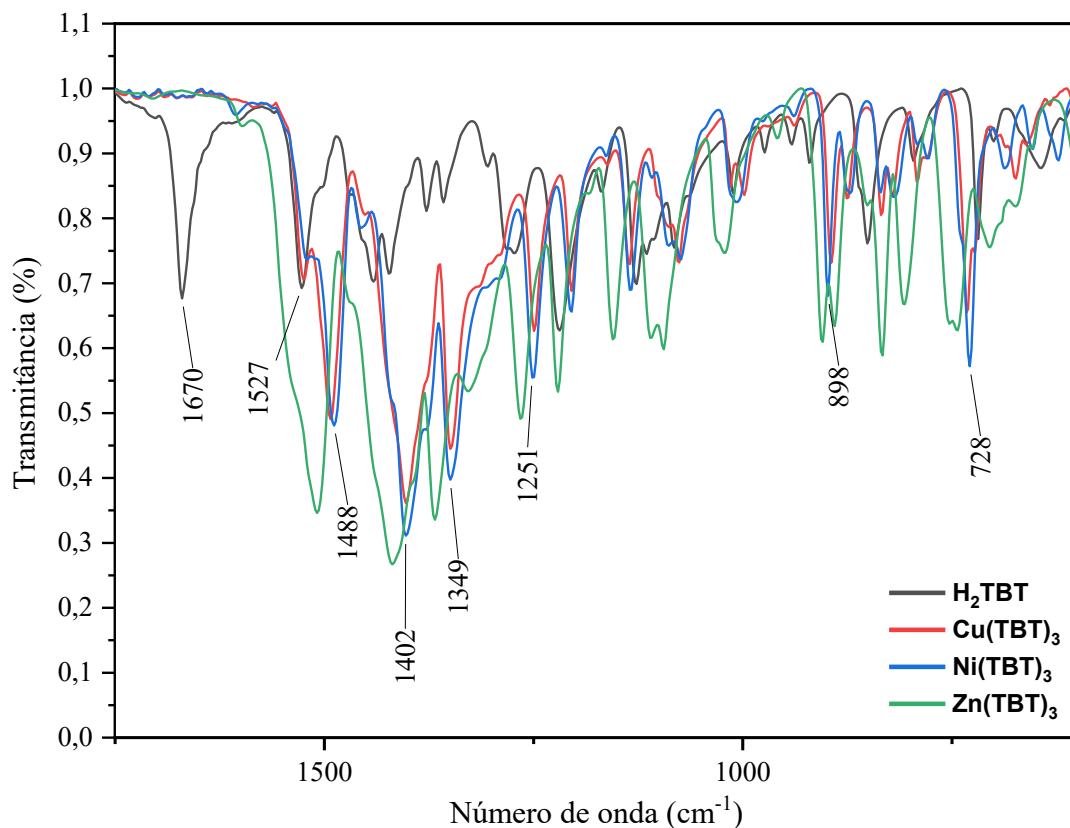
Figura 4.5 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H_2TBT (linha cinza) e dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (linha vermelha), $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (linha azul) e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ (linha verde).



Fonte: Dados da pesquisa.

Na **Figura 4.6** é apresentado os espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante livre H_2TBT (linha cinza) em comparação aos dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (linha vermelha), $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (linha azul) e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ (linha verde) na região de 1750 a 600 cm^{-1} , para melhor visualização da diferença dos vários modos vibracionais presentes nesta faixa entre os complexos **1** e **2** em comparação com o complexo **3**. Tais diferenças podem ser explicadas pelo fato de que para o zinco é mais provável que a geometria dos núcleos seja um tetraedro distorcido. Esta proposta é sustentada por outros compostos de zinco(II) derivados de ligantes tioureia cujas estruturas cristalinas já foram determinadas [68,69-73].

Figura 4.6 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H_2TBT (linha cinza) e dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (linha vermelha), $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (linha azul) e $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ (linha verde), na região entre 1750 e 600 cm^{-1} .



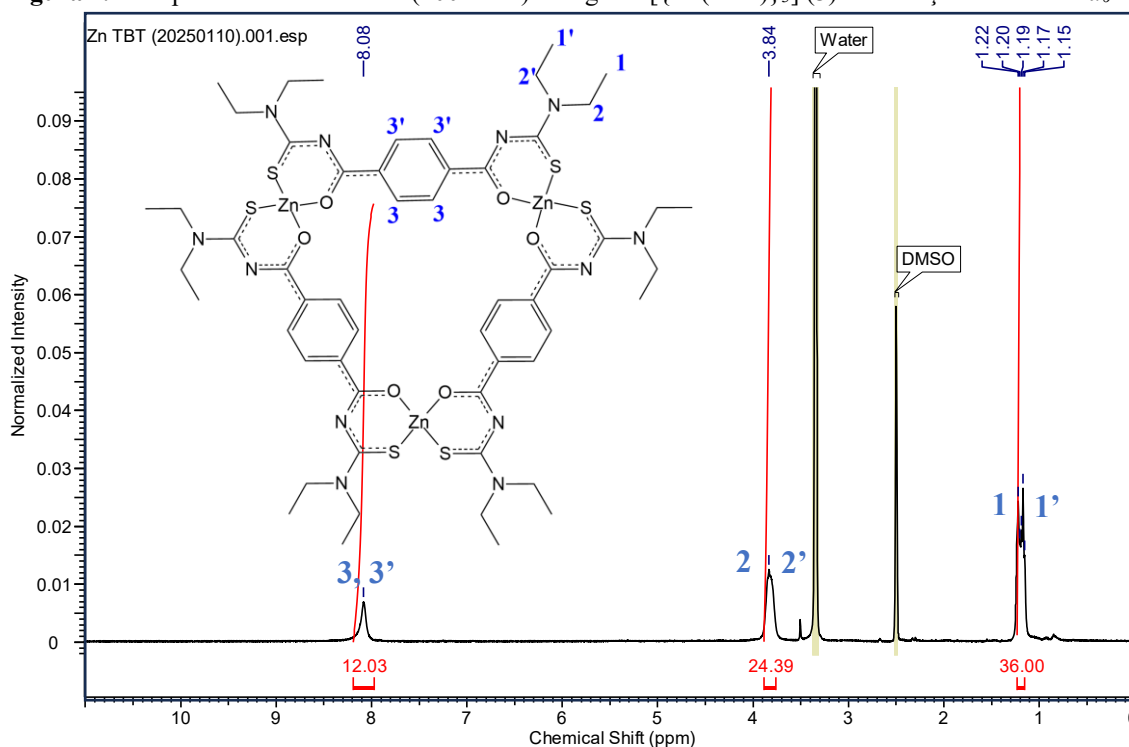
Fonte: Dados da pesquisa.

Os complexos **2** e **3** foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H . Entretanto, apenas o complexo $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ revelou os sinais esperados. Para o complexo **1** esta análise não foi realizada uma vez que o centro de cobre II é conhecido por apresentar momento magnético elevado, decorrente de configurações eletrônicas parcialmente preenchidas em orbitais d , o que gera efeitos paramagnéticos. Esses efeitos resultam em aumento significativo da relaxação nuclear, tornando os espectros de RMN de difícil interpretação. Supõe-se que esta seja a mesma razão para obtenção de sinais alargados no espectro do complexo **2** uma vez que o Ni^{2+} na configuração d^8 também pode ser paramagnético. Deste modo, apenas o espectro do complexo **3** se mostrou adequado para uma análise de RMN de ^1H , **Figura 4.7**.

No espectro do complexo **3**, observa-se a presença de um sinal singlete, referente aos seus hidrogênios (3 e 3'), na região de 8,08 ppm, condizente com a substituição do anel em posição *para* do anel aromático. As etilaminas foram identificadas por meio de um sinal tripleto atribuído aos hidrogênios dos grupos CH_3 (1 e 1'), localizado entre 1,15 e 1,22 ppm, e um multipletto observado em torno de 3,84 ppm, referente aos hidrogênios do grupo CH_2 (2 e 2'). Outro aspecto muito importante é a ausência do sinal referente aos prótons NH , presente no

ligante livre entre 10,65 e 10,80 ppm. A ausência deste sinal indica a desprotonação dos hidrogênios e corrobora com os dados do FTIR.

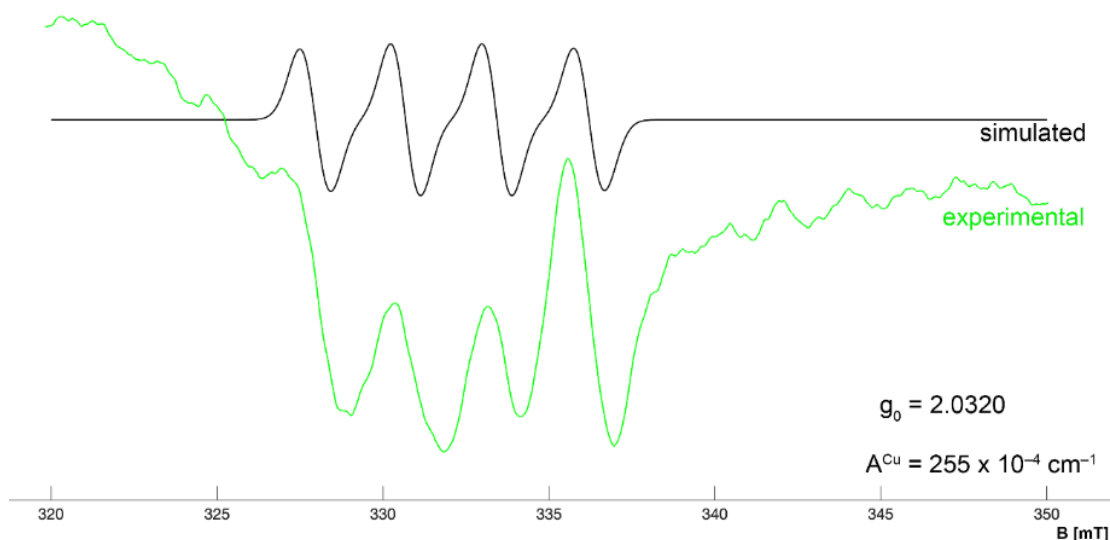
Figura 4.7 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do ligante [$\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3$] (**3**) em solução de $\text{DMSO}-d_6$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Como discutido acima, diante do paramagnetismo esperado para o complexo **1**, decidiu-se realizar a análise do mesmo por ressonância paramagnética eletrônica. De fato, o complexo apresenta um sinal no EPR (**Figura 4.8**) com um padrão hiperfino composto por quatro linhas, característico de centros Cu^{2+} ($I = 3/2$). O valor do fator g ($g_0 = 2,0320$) confirma a natureza metálica do centro paramagnético e é condizente com o valor calculado por DFT: Termos diagonais da matriz g (tensor g): $g(\text{xx}) = 2.0158549$, $g(\text{yy}) = 2.0070155$, $g(\text{zz}) = 2.0075744$. A constante de acoplamento hiperfino do cobre ($A^{\text{Cu}} = 255 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) indica forte interação núcleo-elétron, sugerindo que o elétron desemparelhado ocupa predominantemente o orbital $d_{x^2-y^2}$. O comportamento anisotrópico observado no espectro é compatível com um ambiente de coordenação axialmente distorcido, típico de complexos de Cu^{2+} com geometria quadrado-planar ou octaédrica distorcida [74-76].

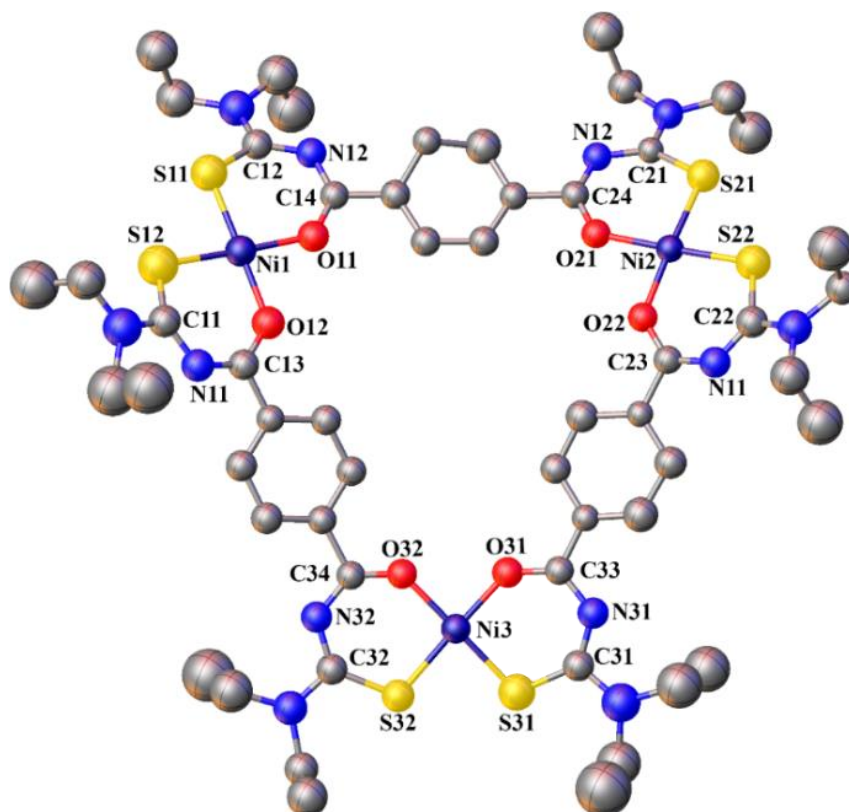
Figura 4.8 – Espectro EPR do complexo $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ em solução de clorofórmio.



Fonte: Dados da pesquisa

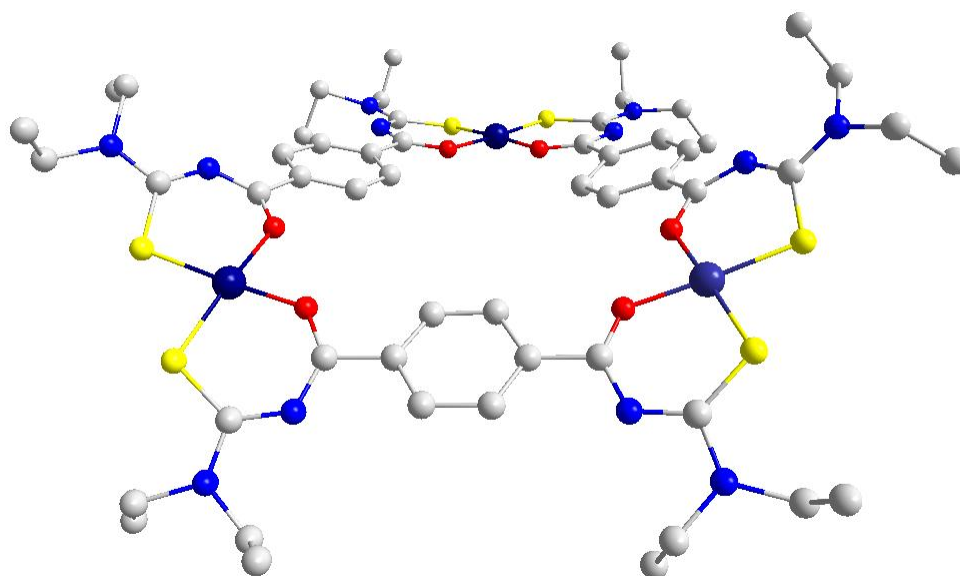
O complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) foi estudado através da análise de difração de raios X em monocristal. O complexo se cristaliza no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$. Os detalhes a respeito de comprimentos e ângulos de ligação não serão discutidos, pois os dados obtidos não apresentaram qualidade adequada, entretanto, foi possível obter a estrutura cristalina do complexo **2** (**Figura 4.9**). O complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ é composto por três ligantes H_2TBT e três íons metálicos de Ni^{II} , formando um complexo trinuclear. O centro metálico de Ni^{II} apresenta geometria quadrado planar e está coordenado em modo *O,S*-bidentado por cada ligante, conforme indicado pelo espectro de IV. Uma cavidade que pode chegar a 9,5 Å é formada no centro do trímero, formando uma cavidade relativamente côncava, conforme mostrado na **Figura 4.10**.

Figura 4.9 - Estrutura cristalina do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**).



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 4.10 – Perspectiva do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) mostrando sua cavidade.

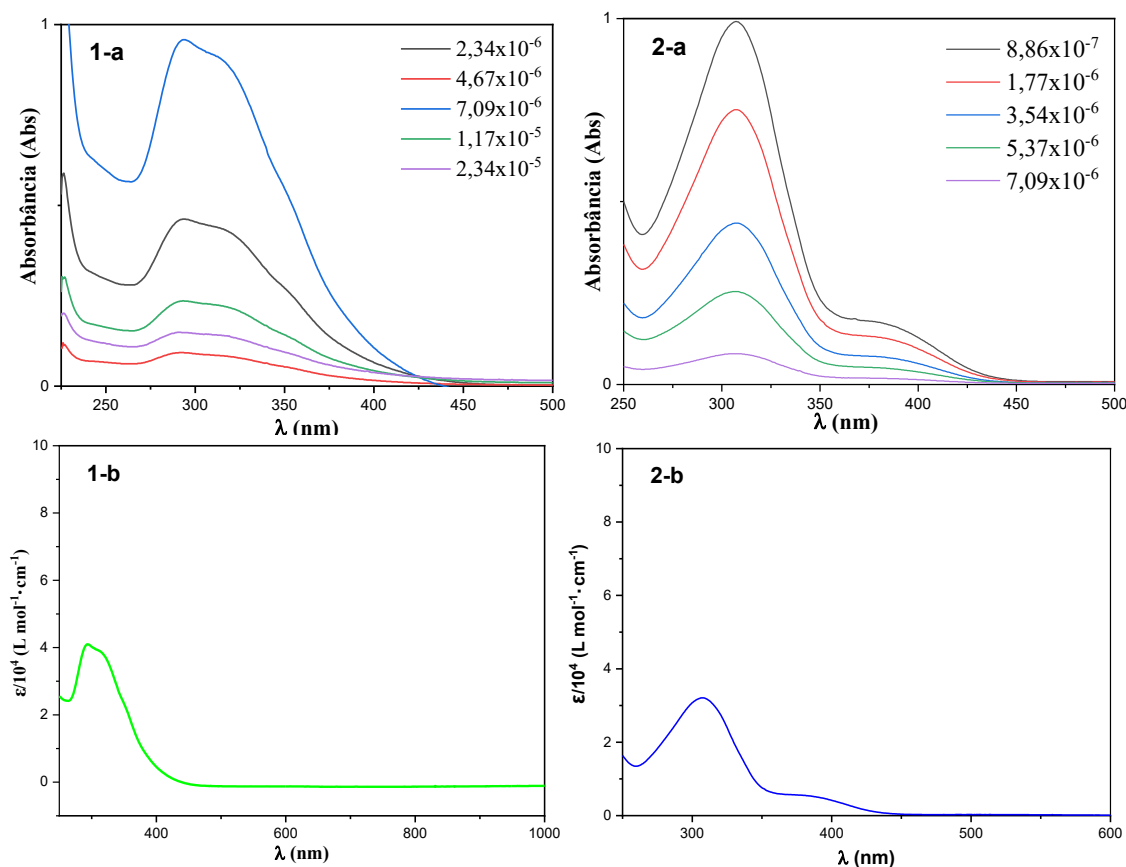


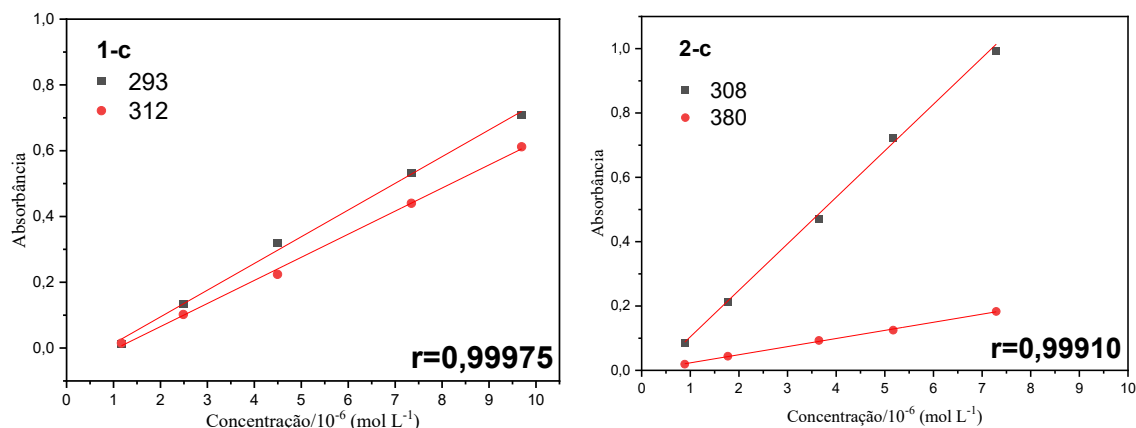
Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.2. Estudo das propriedades eletrônicas dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$

Os espectros de UV-Vis experimentais dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**1**) e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) foram obtidos em solução de diclorometano e exibiram duas bandas de absorção. Afim de obter com melhor precisão os valores das absorvidades molares, foram obtidos os espectros eletrônicos de absorção para os complexos **1** e **2** através da diluição de uma solução estoque em 5 concentrações diferentes (**Figura 4.11**). Os valores das concentrações e absorbâncias (**Tabelas B2 e B3, Apêndice B**) levaram à obtenção de um gráfico com uma reta de regressão linear (**Figuras B2 e B3, Apêndice D**).

Figura 4.11 – Espectros de absorção experimentais na região de 250 à 500 nm dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**1**), esquerda, e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**), direita, em solução de diclorometano. **a)** Espectro de absorbância versus comprimento de onda (λ/nm), **b)** Espectro de absorvidade molar experimental com concentração de $1,16938 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para **1** e de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para **2**. Coeficiente de extinção molar (ϵ) versus comprimento de onda (λ/nm), **c)** curva analítica.





Fonte: Dados da pesquisa.

Para o complexo **1** foram observados máximos de absorção em 293 e 312 nm nos espectros obtidos experimentalmente, com coeficientes de extinção molar de 40962 e 39337 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente. Enquanto para o complexo **2** foram observados máximos de absorção em 308 e 380 nm, com absorvidades molares de 32094 e 5512 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente. Em seguida, através de cálculos teóricos, foram obtidos os espectros de absorção teóricos para os complexos **1** e **2**. Para o complexo [Ni(TBT)]₃ Foram observados máximos de absorção em 337 e 385 nm (**Figura 4.12**), com absorvidades molares de 11000 e 3500 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente. Nota-se que o espectro teórico do complexo **2** foi condizente com o seu espectro experimental. Em contrapartida, o espectro teórico do complexo **1** apresentou um desvio consideravelmente grande em relação ao espectro experimental, por isso ele não será apresentado nos resultados. Além disso, as bandas observadas experimentalmente para os complexos foram similares às apresentadas pelo ligante livre, sendo atribuídas principalmente às transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \pi^*$. Adicionalmente, são observadas transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), no complexo **2**.

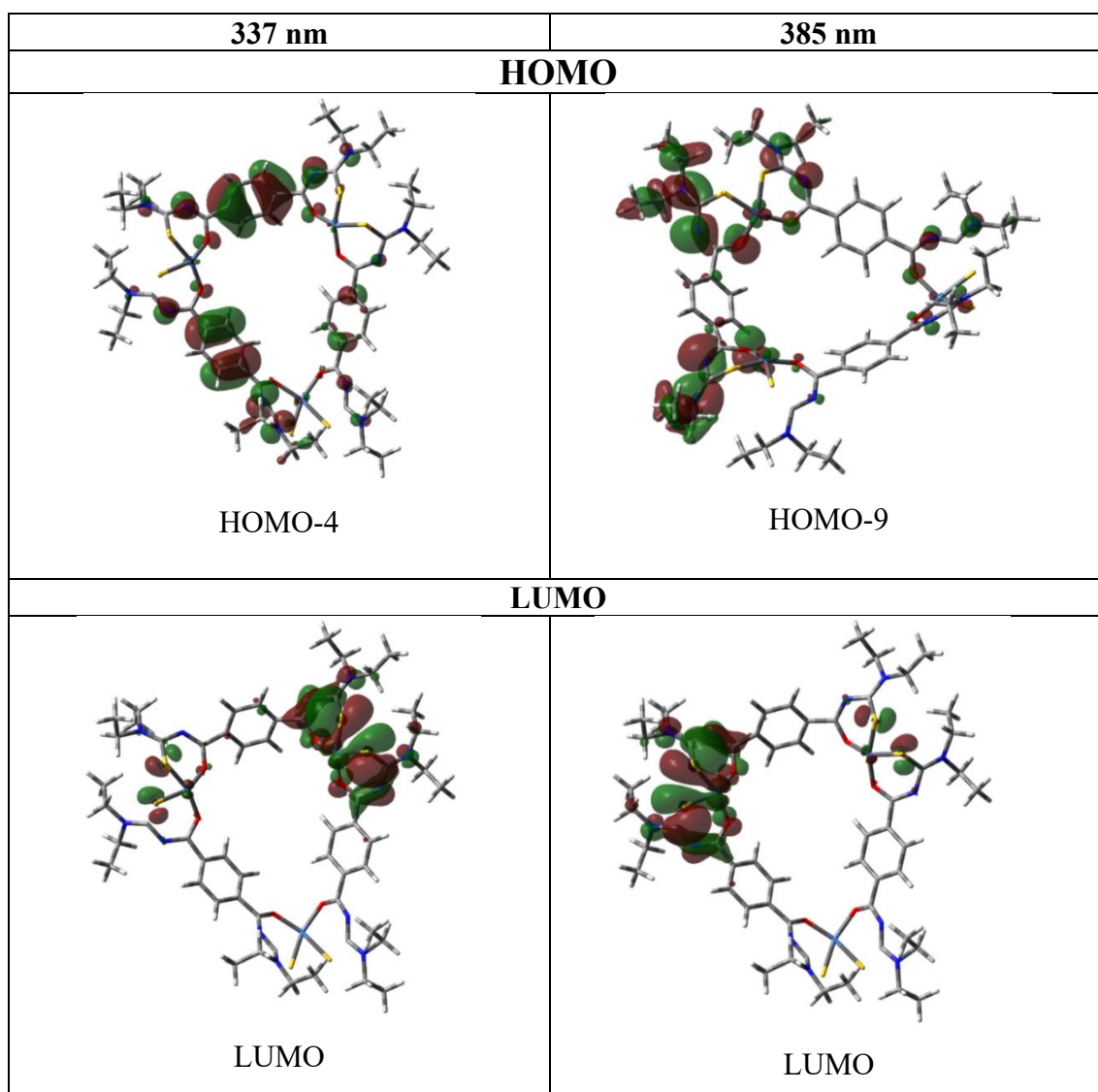
4.2.3. Cálculos teóricos por DFT para os complexos [Cu(TBT)]₃ e [Ni(TBT)]₃

Visando compreender melhor as transições eletrônicas, foram realizados cálculos teóricos (DFT) afim de verificar a composição dos orbitais participantes nas transições que ocorrem do estado fundamental para o estado excitado do complexo [Ni(TBT)]₃ (**2**). É possível observar transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \pi^*$ relativas a bandas intraligantes. Foi

observado ainda que há participação dos orbitais dos núcleos metálicos originando transições eletrônicas de transferência de carga de natureza ligante-metal, para o complexo **2**.

De acordo com o espectro de absorção teórico, a banda com máximo de absorção em 337 nm é gerada pela transição entre o orbital HOMO-4, formado principalmente pela porção aromática, e o orbital LUMO, formado pelos fragmentos de tioureias em torno do centro metálico. Já a banda com máximo de absorção em 385 nm é composta principalmente pelas aminas com alguma participação dos orbitais do íon Ni^{2+} , como foi observado na transição do HOMO-9 para o orbital LUMO, composto principalmente pelos fragmentos de tioureias em torno do centro metálico. (**Figura 4.12**)

Figura 4.12 - Orbitais participantes nas transições do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**).



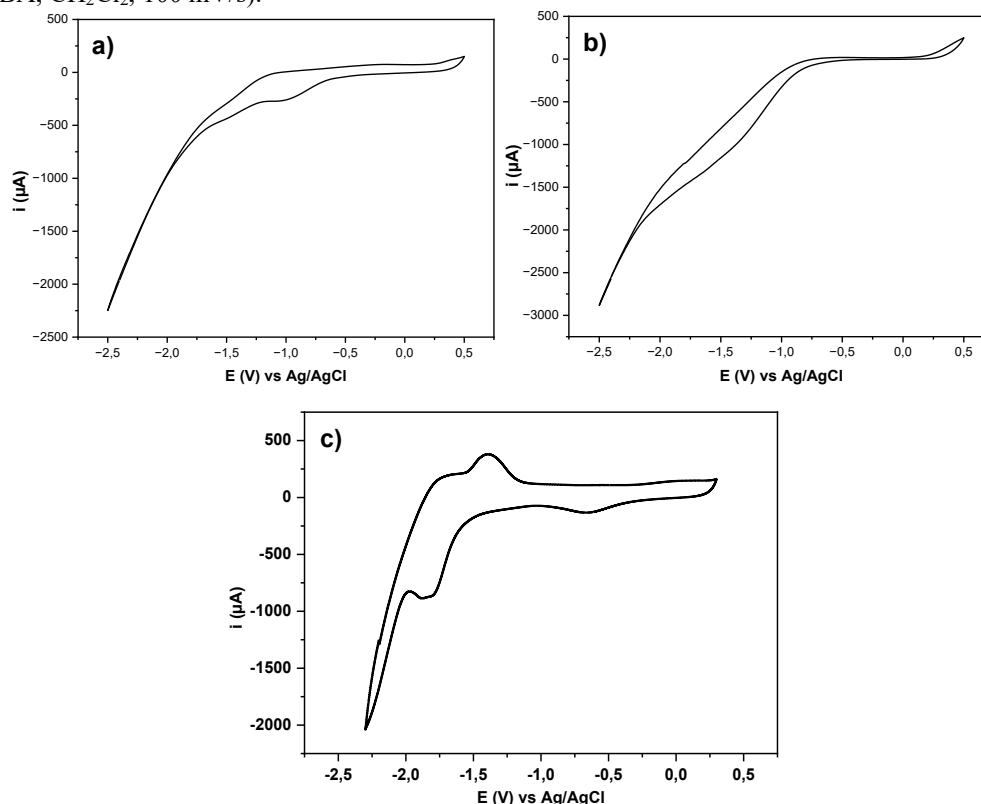
Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.4. Estudo das propriedades eletroquímicas dos complexos de Cu^{II} e Ni^{II}.

De forma complementar às análises espectroscópicas, foi realizado um estudo eletroquímico dos complexos [$\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3$] (**1**) e [$\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3$] (**2**), através da técnica de voltametria cíclica. Essa técnica é de extrema importância para mensurar a viabilidade dos complexos metálicos como sensores eletroquímicos, fornecendo informações sobre os processos redox das espécies e direcionando os estudos dos compostos para as devidas aplicações. Sendo assim, os complexos de Ni^{II} e Cu^{II}, derivados do ligante aroilbistioureia, foram analisados por meio dessa técnica. Os voltamogramas dos complexos **1** e **2** foram medidos em solução de diclorometano 0,3 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (HTBA), na faixa de potencial de -2,5-1 V e velocidade de varredura de 100 mV/s.

De forma análoga, para determinar os pares redox do ligante livre e do ligante coordenado, foram realizados três voltamogramas. O primeiro e o segundo correspondem, respectivamente, à solução contendo apenas o eletrólito de suporte, que atua como branco, e à solução com o ligante livre. Esses voltamogramas servem como referência para avaliar se as respostas eletroquímicas observadas decorrem, de fato, da interação entre o sensor e o analito. O terceiro voltamograma refere-se ao complexo [$\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3$]. Neste caso, a presença de ligações π deslocalizadas pode alterar os pares redox em comparação ao ligante não coordenado [79]. Além disso, como o zinco é considerado redox-inativo — por apresentar apenas dois estados de oxidação estáveis (0 e 2+) [83] —, o voltamograma do complexo representa essencialmente as propriedades eletroquímicas do ligante coordenado, sem contribuição direta do centro metálico. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na **Figura 4.13**.

Figura 4.13 – Voltamogramas cíclicos do **a)** ligante H_2TBT livre e **b)** do complexo $[Zn(TBT)]_3$ ($Ag/AgCl$, 0,3 M de HTBA, CH_2Cl_2 , 100 mV/s).



Fonte: Dados da pesquisa.

Foram observados dois picos anódicos e dois picos catódicos para o complexo $[Zn(TBT)]_3$ (**3**), todos atribuídos ao ligante, os quais foram caracterizados como processos não reversíveis, pois a separação entre os picos anódicos e catódicos são maiores que 0,2 V e os potenciais variam de acordo com velocidade de varredura (**Tabela 4.1**), enquanto o branco apresenta um pico anódico e outro catódico, que por sua vez não são observados no complexo. É importante ressaltar que o uso complexo de Zn^{II} se dá, neste trabalho, unicamente como uma forma de identificação dos picos REDOX provenientes do ligante, descritos na **Tabela 4.1**. No mais, a fim de encontrar a melhor opção para o eletrodo de trabalho nas análises de voltametria cíclica para o complexo **1**, foram feitas comparações entre o ITO e o eletrodo de platina. A comparação desses voltamogramas pode ser encontrada no **Apêndice C**.

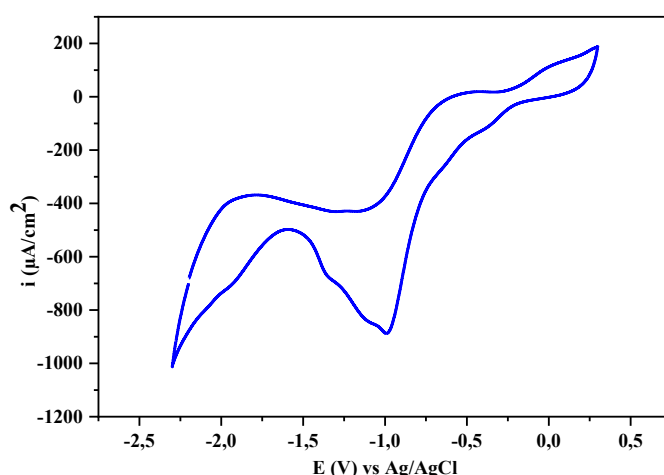
Tabela 4.1 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[Zn(TBT)]_3$.

Complexo	E_{pc1}	E_{pa1}	ΔE_p	E_{pc1}	E_{pa2}	ΔE_p
$[Zn(TBT)]_3$ / Ligante coordenado	-1,39	-1,88	0,49	-0,15	0,66	0,81

Fonte: Dados da pesquisa.

Segundo os voltamogramas obtidos para o composto $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**Figura 4.14**), foi notado que o complexo apresenta um pico anódico (possivelmente do par redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$) e um pico catódico (atribuído ao par redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$), os quais foram caracterizados como processos não reversíveis, pois a separação entre os picos anódicos e catódicos são maiores que 0,2 V e os potenciais variam de acordo com velocidade de varredura. A **Tabela 4.2** contém os dados dos potenciais identificados para os complexos. No voltamograma cíclico do composto **1**, a velocidade de varredura que apresentou a melhor definição dos processos foi a de 100 mV/s.

Figura 4.14 – Voltamograma cíclico do complexo $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**1**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH_2Cl_2 , 100 mV/s).



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.2 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**1**).

Complexo	E_{pc}	E_{pa}	ΔE_p
$[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$	-0,52	-1	0,48

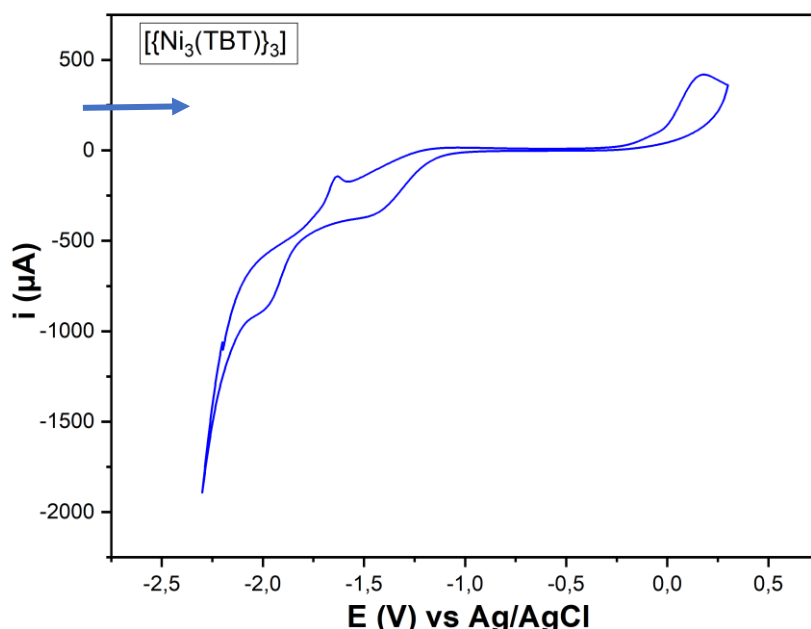
Fonte: Dados da pesquisa.

Para o complexo **2**, de acordo com os voltamogramas obtidos (**Figura 4.15**), foi notado que o complexo apresenta um pico anódico (possivelmente do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$) e um pico catódico (atribuído ao par redox $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$), o qual foram caracterizados como processos não reversíveis. A **Tabela 4.3** contém os dados dos potenciais identificados para o complexo.

A fim de analisar a relação entre os processos foi realizado outro voltamograma nas mesmas condições, para os complexos **1** e **2**, porém o processo foi iniciado em direção oposta. A comparação dos dois voltamogramas para o complexo **1** pode ser encontrada do Apêndice C. Assim como observado no voltamograma no sentido inverso para o complexo **2** (**Figura 4.16**), ambos os voltamogramas apresentam o mesmo perfil, o que demonstra que os processos são

independentes entre si. Desta forma, espera-se que o filme fino dos complexos de Cu^{II} e Ni^{II} sejam boas opções para aplicações como sensores eletroquímicos, já que apresentam pares redox em regiões bem definidas e independentes entre si. No voltamograma cíclico do composto **2**, a velocidade de varredura que apresentou a melhor definição dos processos também foi a de 100 mV/s.

Figura 4.15 - Voltamograma cíclico do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH_2Cl_2 , 100 mV/s).



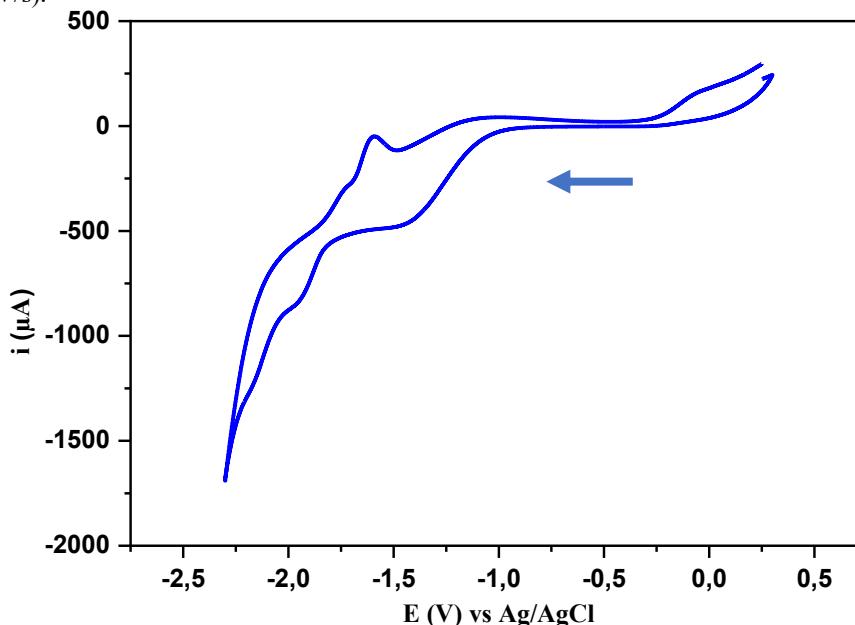
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.3 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**).

Complexo	E_{pc}	E_{pa}	ΔE_{p}
$[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$	0,18	-1,48	1,66

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 4.16 – Voltamograma no sentido inverso para o complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) (Ag/AgCl , 0,3 M de HTBA, CH_2Cl_2 , 100 mV/s).



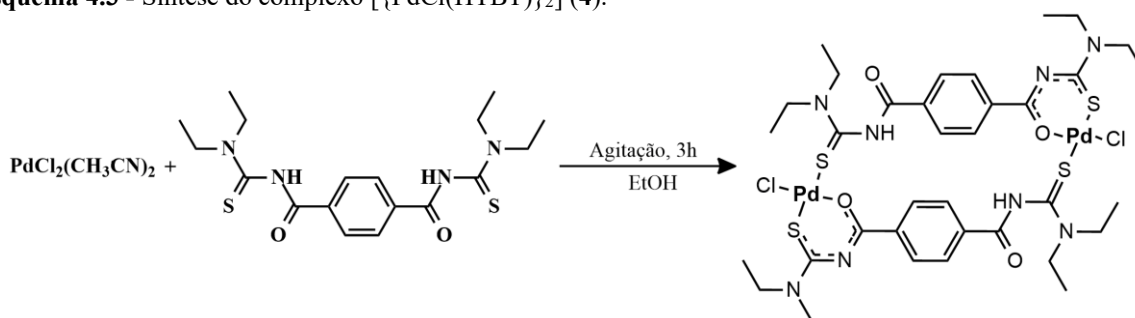
Fonte: Dados da pesquisa

4.3. Complexos de Pd^{II} derivado do ligante H_2TBT

4.3.1. Síntese e caracterização estrutural do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$

O novo complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ (**4**) foi obtido a partir da reação do ligante H_2TBT com o precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**Esquema 4.3**). A reação ocorre em proporção de 1:1 (mmol/mmol) metal:ligante em metanol sob agitação, sem a presença de uma base suporte (triethylamina). O rendimento da reação observado foi de 72 %. O complexo (**4**) apresenta ponto de fusão na faixa de temperatura entre 230-231 °C. O sólido laranja é solúvel em diclorometano e DMSO.

Esquema 4.3 - Síntese do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ (**4**).

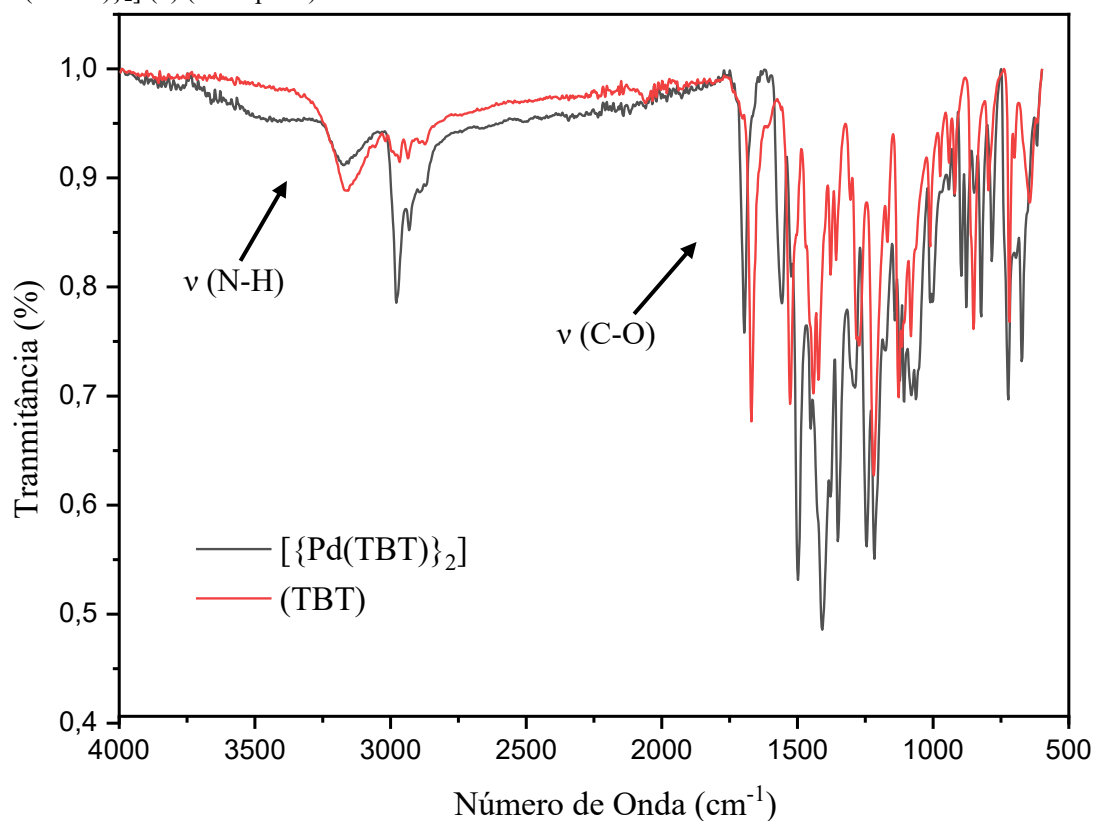


Fonte: O autor.

O complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ (**4**) foi caracterizado por espectroscopia vibracional da região do infravermelho. No espectro do complexo **4** comparado ao espectro do ligante livre (**Figura 4.17**), foram observadas bandas características que condizem com a estrutura do composto. As bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ foram encontradas na região de 2900 cm^{-1} . Foram observadas duas bandas em 1412 e 1349 cm^{-1} , as quais caracterizam os estiramentos $\nu(\text{C-N})$. Para o estiramento $\nu(\text{C=S})$, foram observadas duas bandas em 1135 e 1075 cm^{-1} que também se encontram presentes no espectro do ligante livre, entretanto, possuem menor intensidade para o complexo **4**.

Comparado aos espectros dos complexos **1** e **2**, para o complexo **4** foi observado apenas uma redução da intensidade da banda referente ao estiramento $\nu(\text{N-H})$, a qual é encontrada em 3184 cm^{-1} . Essa observação indica a não desprotonação ou a desprotonação imparcial dos hidrogênios no grupo NH do complexo **4**. Este mesmo comportamento foi observado para a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ observado na região de 1694 cm^{-1} encontrada no ligante livre na região de 1670 cm^{-1} indicando a permanência do caráter de dupla ligação e que nem todos os oxigênios estão coordenados aos centros metálicos. Por outro lado, um comportamento diferente foi observado para a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C=S})$ observado na região de 1296 cm^{-1} encontrada no ligante livre na região de 1274 cm^{-1} , pois o mesmo apresenta uma intensidade consideravelmente menor, indicando a permanência do caráter de dupla ligação, mas que todos os átomos de enxofre estão coordenados aos centros metálicos. Estas análises demonstram que complexo de paládio(II) é estrutural e quimicamente diferente em relação aos complexos de níquel(II), cobre(II) e zinco(II).

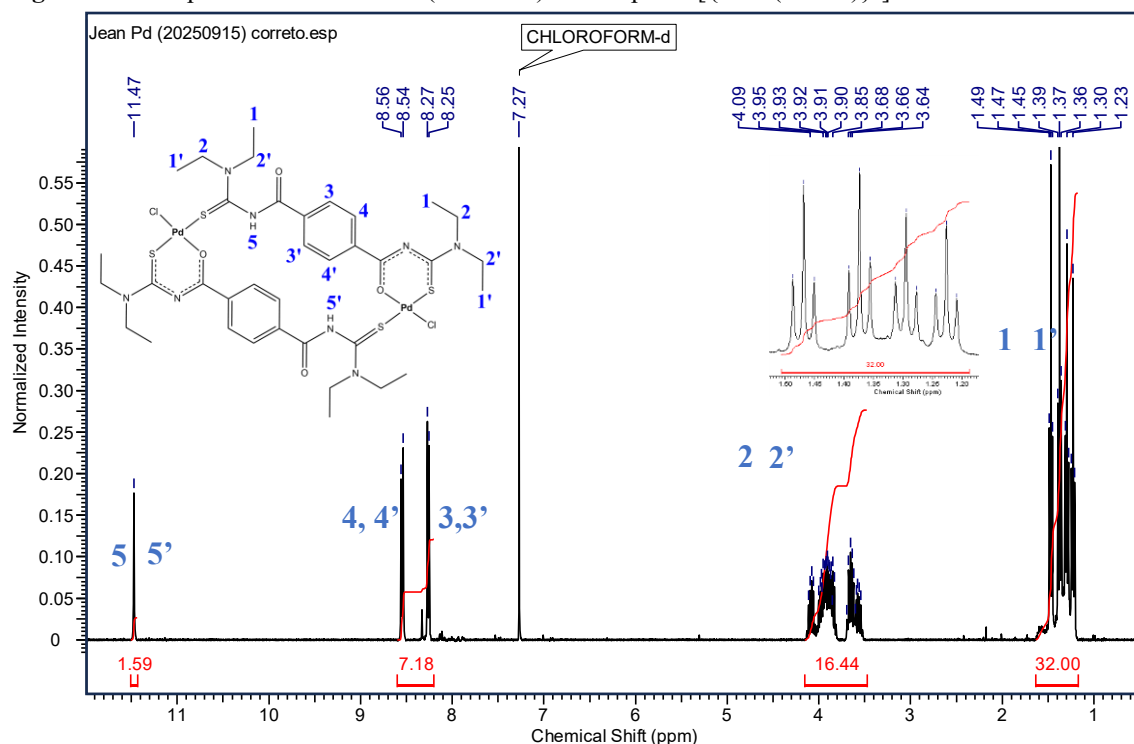
Figura 4.17 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H₂TBT (linha vermelha) e do complexo [PdCl(HTBT)]₂ (**4**) (linha preta).



Fonte: Dados da pesquisa.

Assim como os complexos **1-3**, o composto **4** também foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H cujo espectro (**Figura 4.18**). Devido à baixa solubilidade, o espectro apresentou sinais com baixa intensidades e bastante ruído. Entretanto, foi possível obter o espectro do complexo [PdCl(HTBT)]₂ revelou uma estrutura condizente com os resultados esperados. Os anéis benzênicos foram caracterizados pela presença de dois sinais singlete, referentes aos seus hidrogênios (3, 3', 4 e 4'), na região entre 8,00 e 9,00 ppm. As dietilaminas foram identificadas por meio de quatro sinais tripleto atribuído aos hidrogênios do grupo CH₃ (1 e 1'), localizado em 1,23 ppm, e um sinal multiplete observado na região de 3,94 ppm, referente aos hidrogênios do grupo CH₂ (2 e 2'). Outro aspecto muito importante é a presença do sinal referente aos prótons NH em 11,55 ppm. Este sinal indica a presença dos hidrogênios e corrobora com os dados do FTIR.

Figura 4.18 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ em $\text{DMSO}-d_6$.

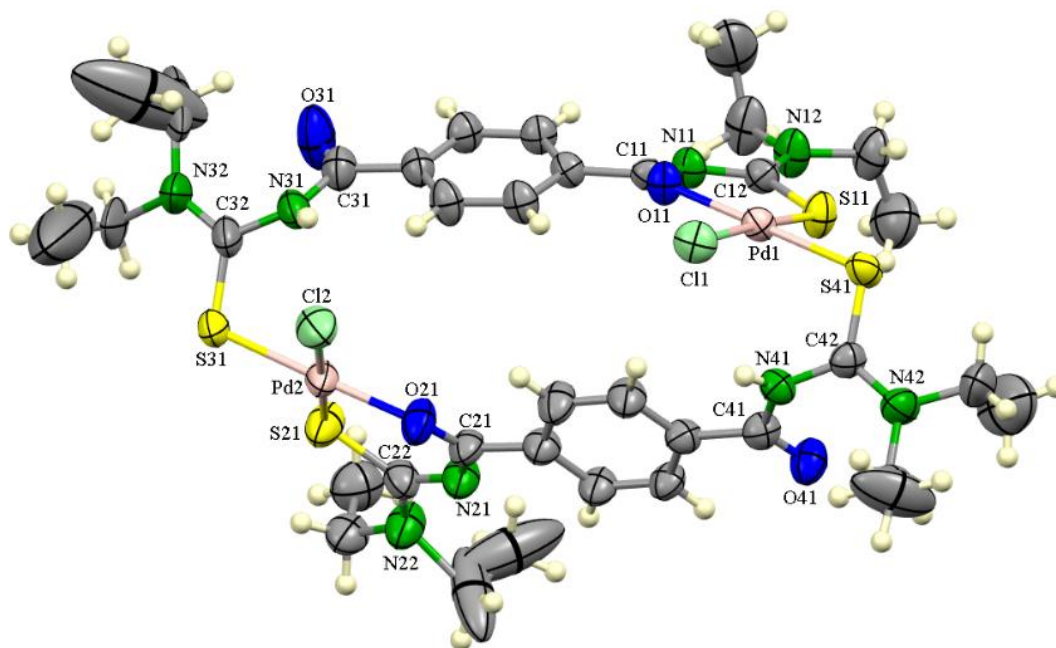


Fonte: Dados da pesquisa.

A estrutura cristalina para o complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ (**4**) foi determinada por difração de raios X. Os detalhes a respeito do refinamento de estrutura podem ser encontrados na **Tabela D1 (Apêndice D)**. A estrutura cristalina do complexo **4** pode ser observada na **Figura 4.19**. Os valores de comprimento de ligação e ângulos da estrutura do complexo são apresentados na **Tabela 4.4**. O complexo se cristaliza em sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. O centro metálico de Pd^{II} apresenta geometria quadrado planar, onde é coordenado por dois ligantes diferentes, um lado em modo bidentado, através dos átomos de oxigênio e enxofre, e outro em modo monodentado, através do átomo de enxofre. A quarta coordenação do centro metálico de paládio(II) é ocupada por um ligante de cloro. A estrutura apresentada corrobora com os dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho, uma vez que ocorre a desprotonação de apenas um dos braços do ligante bipodal. É importante mencionar que não há relatos de estruturas com este modo de coordenação. Sendo assim, a estrutura obtida neste trabalho, é inédita. Para o ligante livre, os comprimentos de ligação $\text{O}_{(11)}-\text{C}_{(11)}$ e $\text{S}_{(11)}-\text{C}_{(12)}$ são de 1,2185(16) Å e 1,6660(13) Å, respectivamente [74]. Enquanto para o complexo, os comprimentos de ligação dos átomos de carbono com os átomos de oxigênio e enxofre apresentam duas relações diferentes, a primeira, referente ao lado que se coordena em

modo bidentado, foram de 1,269(7) e 1,738(7) Å, respectivamente, indicando um caráter de intermediário entre simples e dupla para as ligações devido a ressonância no anel quelato. A segunda, referente ao lado que se coordena de forma monodentada, foram da ordem de 1,70 Å para ligação carbono-enxofre e 1,20 Å para ligação carbono-oxigênio, indicando que um caráter de ligação dupla em ambos os casos. Isto também pode ser confirmado através da mudança no comprimento de ligação entre os átomos de carbono e nitrogênio. Em relação ao ligante livre, na ligação N₍₁₁₎-C₍₁₂₎ fica aproximadamente 0,1 Å mais curta após a complexação, em relação ao anel quelato, enquanto que na ligação N₍₁₁₎-C₍₁₁₎ o valor do comprimento de ligação diminui aproximadamente 0,05 Å. Já na parte da estrutura em que a coordenação ao centro metálico ocorre apenas pelo átomo de enxofre os valores são semelhantes aos ligante livre [74]. Para os ângulos de ligação do centro de coordenação há uma ótima concordância com os ângulos de 90° esperados para uma geometria quadrado planar, sendo que o ângulo S₍₁₁₎-Pd₍₁₎-Cl₍₁₎ foi de 176,47(6)°, cerca de apenas 3° mais agudo do que o esperado. Uma possível explicação para essa pequena distorção pode ser explicada pela densidade eletrônica observada nos fragmentos de tioureia.

Figura 4.19 - Estrutura cristalina do complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (**4**).



Fonte: Dados da pesquisa.

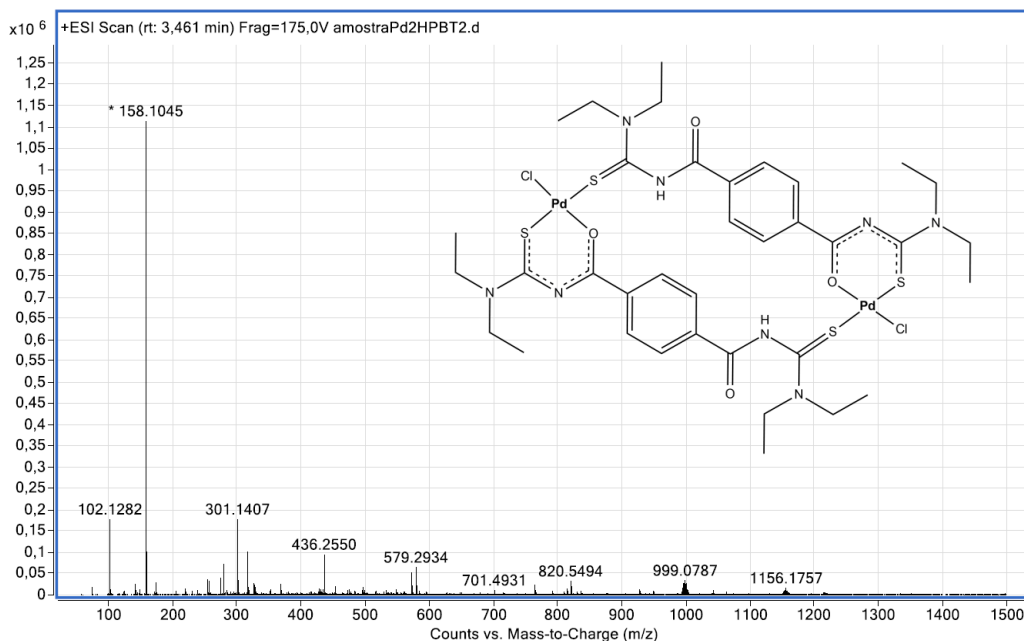
Tabela 4.4 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) de ligação experimentais para o complexo **4**.

Comprimentos de ligação (Å)			
Pd ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	2,3503(1)	O ₍₃₁₎ -C ₍₃₁₎	1,2022(0)
Pd ₍₂₎ -Cl ₍₂₎	2,3570(1)	O ₍₄₁₎ -C ₍₄₁₎	1,2096(0)
Pd ₍₁₎ -S ₍₄₁₎	2,2837(1)	S ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1,7273(0)
Pd ₍₁₎ -S ₍₁₁₎	2,2414(1)	S ₍₂₁₎ -C ₍₂₂₎	1,7380(1)
Pd ₍₂₎ -S ₍₃₁₎	2,2783(1)	S ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	1,7004(1)
Pd ₍₂₎ -S ₍₂₁₎	2,2447(1)	S ₍₄₁₎ -C ₍₄₂₎	1,6940(1)
Pd ₍₁₎ -O ₍₁₁₎	2,032(4)	N ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	1,3897(1)
O ₍₁₁₎ -C ₍₁₁₎	1,2615(0)	N ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1,3520(6)
O ₍₂₁₎ -C ₍₂₁₎	1,2687(0)	N ₍₄₂₎ -C ₍₄₂₎	1.319(7)
N ₍₄₁₎ -C ₍₄₂₎	1,387(7)		
Ângulos de ligação (°)			
S ₍₄₁₎ -Pd ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	92,319(20)	S ₍₃₁₎ -Pd ₍₂₎ -Cl ₍₂₎	92,306(2)
S ₍₁₁₎ -Pd ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	176,46492)	S ₍₂₁₎ -Pd ₍₂₎ -Cl ₍₂₎	178,072(2)
S ₍₁₁₎ -Pd ₍₁₎ -S ₍₄₁₎	86,229(2)	S ₍₂₁₎ -Pd ₍₂₎ -S ₍₃₁₎	85,978(2)
O ₍₁₁₎ -Pd ₍₁₎ -S ₍₄₁₎	179,068(3)	O ₍₂₁₎ -Pd ₍₂₎ -S ₍₂₁₎	95,123(2)
O ₍₁₁₎ -Pd ₍₁₎ -Cl ₍₁₎	86,807(2)	O ₍₂₁₎ -Pd ₍₂₎ -Cl ₍₂₎	86,581(2)
O ₍₁₁₎ -Pd ₍₁₎ -S ₍₁₁₎	94,661(2)	O ₍₂₁₎ -Pd ₍₂₎ -S ₍₃₁₎	178,633(3)

Fonte: Dados da pesquisa.

Assim como os trímeros de Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ o complexo **4** também foi caracterizado por espectrometria de massas de alta resolução em modo positivo. O espectro de massas do complexo **4** (**Figura 4.20 e Figura E3, Apêndice E**), revela que o composto não apresentou um pico correspondente ao íon molecular [M+H]⁺. No entanto, foi observado um pico em *m/z* 999,0787, atribuído ao complexo após a perda dos ligantes clorido e de um próton, [M-HCl-Cl]⁺, com valor calculado de *m/z* 999,0833, condizente a coordenação do segundo átomo de oxigênio para formar uma espécie como dois anéis quelatos.

Figura 4.20 - Espectro de massas ESI(+) do complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$.

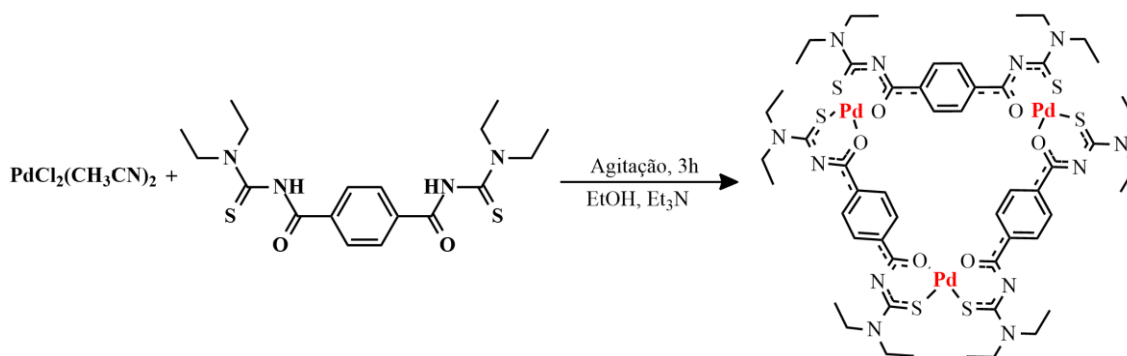


Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.2. Síntese e caracterização estrutural do complexo $[\{Pd(TBT)\}_3]$

O complexo $[\{Pd(TBT)\}_3]$ (**5**) foi obtido a partir da reação do ligante H_2TBT com o precursor $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (**Esquema 4.4**). A reação ocorre em proporção de 1:1 (mmol/mmol) metal:ligante em metanol sob agitação, na presença de uma base suporte (triethylamina). O rendimento da reação observado foi de 82 %. O complexo (**5**) apresenta ponto de fusão na faixa de temperatura entre 245-246 °C. O sólido laranja é solúvel apenas em DMSO.

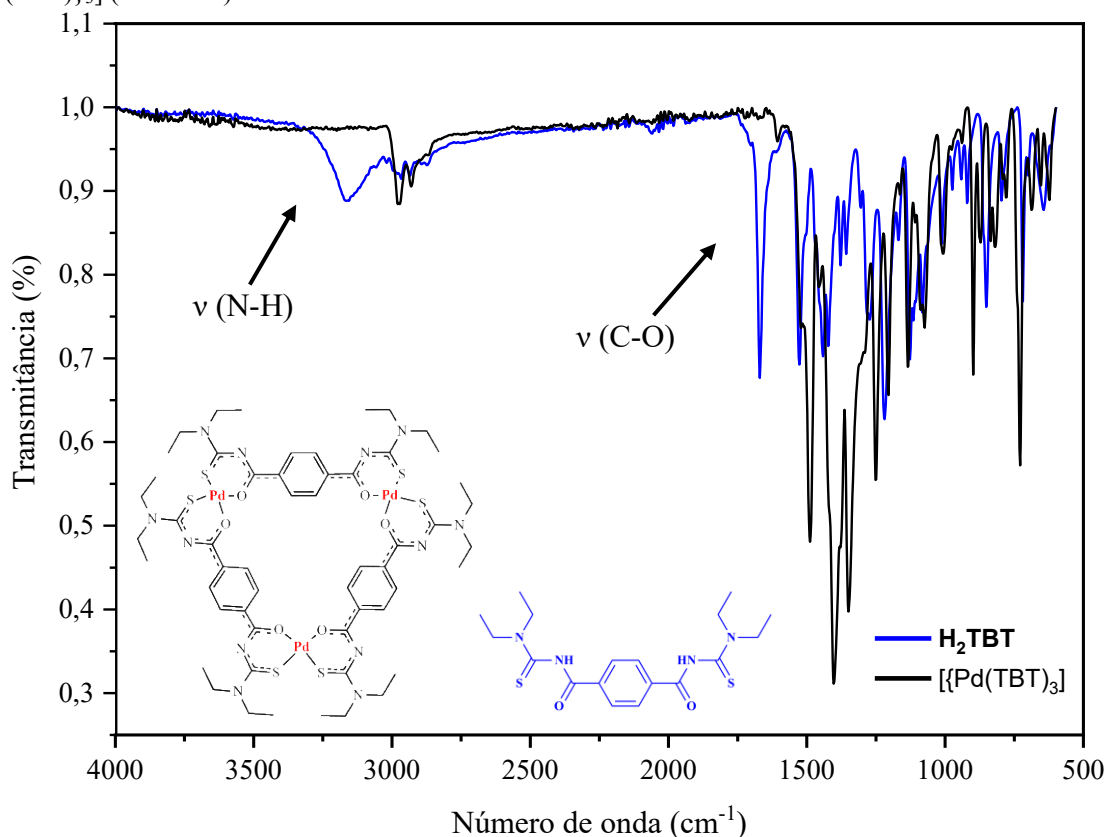
Esquema 4.4 - Síntese do complexo $[\{Pd(TBT)\}_3]$ (**5**)



Fonte: O autor

Os complexos $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (**5**) foi inicialmente caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O espectro apresentara perfil similar aos complexos (**1**) e (**2**), indicando que as estruturas são análogas. As principais bandas observadas são: uma banda referente aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ do anel aromático em 2980 cm^{-1} e uma banda relativa ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ em torno de 1350 cm^{-1} . Outras duas bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$, uma na região de 2983 cm^{-1} e outra na região de 2930 cm^{-1} . Comparando-se os espectros do ligante livre com os espectros do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (**Figura 4.21**), após a complexação, foi observado a ausência da banda referente ao estiramento $\nu(\text{N-H})$, a qual está presente na região de 3164 cm^{-1} no espectro do ligante livre, indicando a desprotonação dos hidrogênios. Outro aspecto importante observado, foi a ausência das bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=S})$, encontradas no ligante livre em 1670 cm^{-1} e 1274 cm^{-1} , respectivamente, dando lugar ao surgimento de duas novas bandas relativas aos estiramentos $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-S})$, indicando que a coordenação dos ligantes aos íons metálicos ocorre via átomos de oxigênio e enxofre.

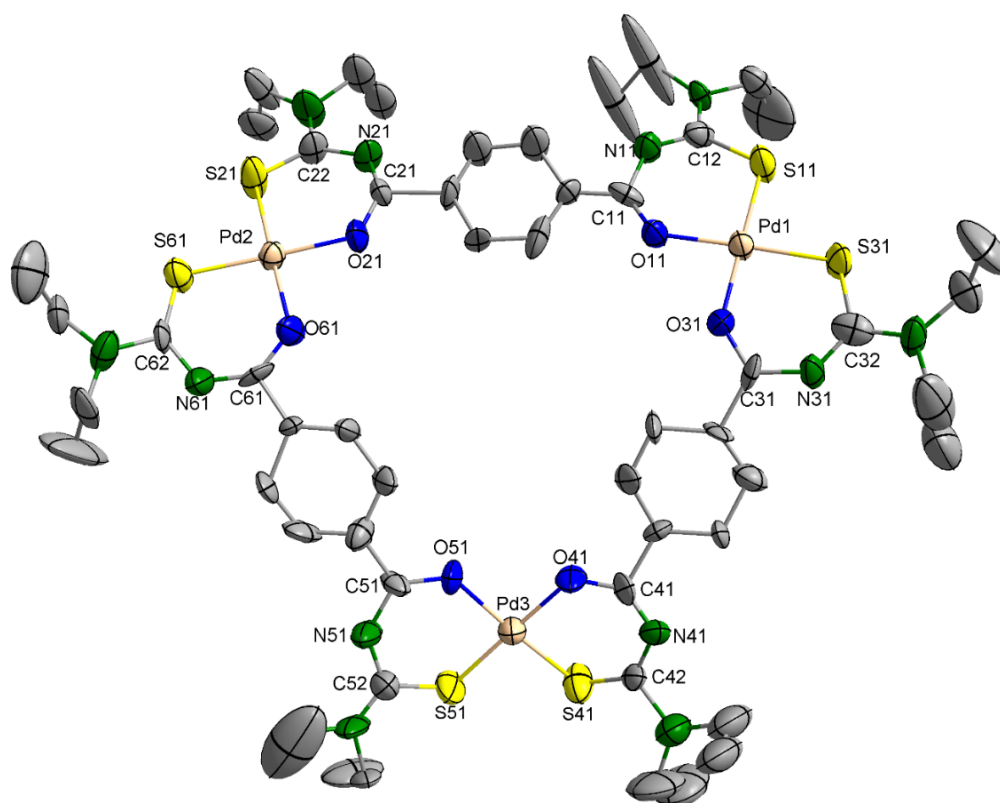
Figura 4.21 - Comparação dos espectros de infravermelho do ligante livre H_2TBT (linha cinza) e do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (linha azul).



Fonte: Dados da pesquisa.

A estrutura cristalina para o complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (**5**) foi determinada por difração de raios X. Os detalhes a respeito do refinamento de estrutura podem ser encontrados na **Tabela D2 (Apêndice D)**. A estrutura cristalina do complexo **4** pode ser observada na **Figura 4.22**. Os valores de comprimento de ligação e ângulos da estrutura do complexo são apresentados na **Tabela 4.5**. O complexo se cristaliza em sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $P2_12_12_1$. O complexo (**5**) é composto por três ligantes H_2TBT e três íons metálicos de Pd^{II} , formando um complexo trinuclear. O centro metálico de Pd^{II} apresenta geometria quadrado planar e está coordenado em modo *O,S*-bidentado por cada ligante, conforme indicado pelo espectro de IV.

Figura 4.22 - Estrutura cristalina do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3]$ (**5**).



Fonte: Dados da pesquisa.

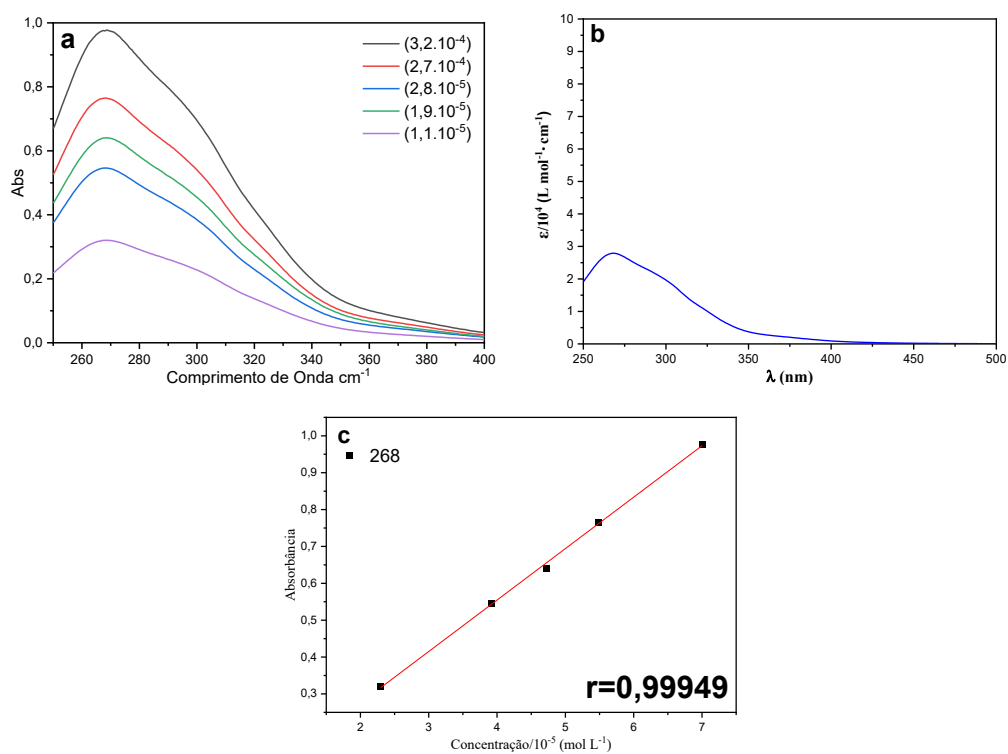
Tabela 4.5 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) de ligação experimentais para o complexo **5**.

Comprimentos de ligação (Å)			
Pd ₍₁₎ -S ₍₁₁₎	2.219(5)	Pd ₍₃₎ -S ₍₅₁₎	2.244(4)
Pd ₍₁₎ -O ₍₁₁₎	2.002(8)	Pd ₍₃₎ -O ₍₄₁₎	2.063(9)
Pd ₍₁₎ -S ₍₃₁₎	2.235(4)	Pd ₍₃₎ -O ₍₅₁₎	1.986(9)
Pd ₍₁₎ -O ₍₃₁₎	2.004(10)	O ₍₃₁₎ -C ₍₃₁₎	1.310(14)
Pd ₍₂₎ -S ₍₂₁₎	2.239(4)	O ₍₁₁₎ -C ₍₁₁₎	1,2096(0)
Pd ₍₂₎ -O ₍₂₁₎	2.052(8)	S ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1,7273(0)
Pd ₍₂₎ -S ₍₆₁₎	2.233(4)	S ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	1,7380(1)
Pd ₍₂₎ -O ₍₆₁₎	2.012(10)	N ₍₃₁₎ -C ₍₃₂₎	1.308(16)
Pd ₍₃₎ -S ₍₄₁₎	2.212(4)	N ₍₃₁₎ -C ₍₃₁₎	1.360(13)
Ângulos de ligação (°)			
S ₍₁₁₎ -Pd ₍₁₎ -O ₍₁₁₎	92,319(20)	S ₍₃₁₎ -Pd ₍₂₎ -O ₍₂₎	92,306(2)
S ₍₃₁₎ -Pd ₍₁₎ -O ₍₃₁₎	176,46492)	S ₍₂₁₎ -Pd ₍₂₎ -O ₍₂₎	178,072(2)
S ₍₄₁₎ -Pd ₍₃₎ -O ₍₄₁₎	86,229(2)	S ₍₅₁₎ -Pd ₍₃₎ -O ₍₅₁₎	179,068(3)

4.3.3. Estudo das propriedades eletrônicas do complexo [{PdCl(HTBT)}₂]

O espectro de UV-Vis experimental do complexo [{PdCl(HTBT)}₂] (**4**) foi obtido em solução de diclorometano. O complexo **4** exibe uma banda de absorção com máximo de absorção em 268 nm, no intervalo da varredura com um ombro, em torno de 300 nm, que se estende até a região de aproximadamente 360 nm. Afim de obter com melhor precisão os valores das absorvidades molares, foram obtidos os espectros eletrônicos de absorção para o complexo **4** através da diluição de uma solução estoque em 5 concentrações diferentes (**Figura 4.23**). Os valores das concentrações e absorbâncias (**Tabela B4, Apêndice B**) levaram à obtenção de um gráfico com uma reta de regressão linear (**Figura B4, Apêndice B**). Experimentalmente, foram obtidos máximos de absorção em 260 e 300 nm, com absorvidades molares de 27914 e 19639 L.mol⁻¹.cm⁻¹, além disso, as bandas observadas experimentalmente para os complexos foram similares às apresentadas pelo ligante livre, sendo atribuídas principalmente às transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \pi^*$. Adicionalmente, são observadas transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), considerando-se que o Pd^{II} possui a mesma configuração eletrônica do Ni^{II}.

Figura 4.22 - a) Espectro de absorção experimental na região de 250 à 500 nm do complexo $[\{Pd(HTBT)\}_2]$ (**3**) em solução de diclorometano. Absorbância versus comprimento de onda (λ /nm). **b)** Espectro de absorção experimental com concentração de $1,95778 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano do Ligante. Coeficiente de extinção molar (ϵ) versus comprimento de onda (λ /nm). **c)** curva analítica.



Fonte: Dados da pesquisa.

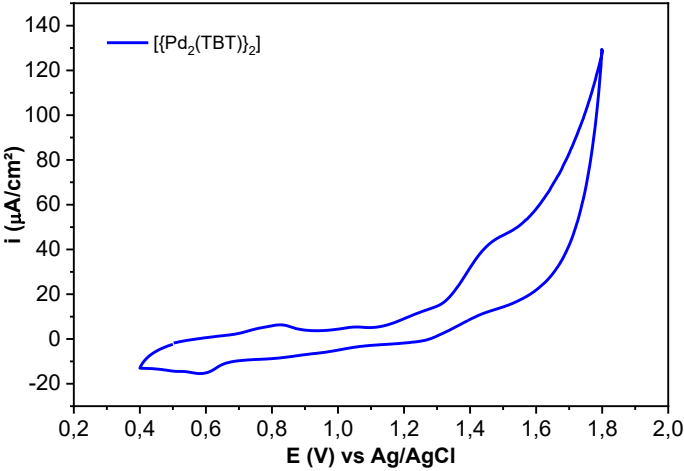
4.3.4. Estudo das propriedades eletroquímicas do $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$

De forma análoga aos complexos **1**, **2** e **3** foi realizado um estudo eletroquímico para investigar a viabilidade do complexo $[\{PdCl(HTBT)\}_2]$ (**4**), derivado do ligante aroilbistioureia, como sensor eletroquímico. Para a análise, como descrito na parte experimental, foi utilizado como solução eletrolítica o hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (HTBA) em diclorometano (CH_2Cl_2) 0,3 M. Os voltamogramas foram medidos na faixa de potencial de -2,5-1 V velocidade de varredura de 10 a 100 mV/s. A **Figura 4.24** mostra os voltamogramas obtidos a partir das soluções contendo o complexo **4**. A **Tabela 4.6** contém os dados dos potenciais identificados para os complexos.

De acordo com os voltamogramas obtidos, nota-se que o complexo **4** apresenta um pico anódico (possivelmente do par redox Pd^{II}/Pd^{III}) e um pico catódico (atribuído ao par redox Pd^{III}/Pd^{II}), os quais foram caracterizados como um processo irreversível. No voltamograma

cíclico do composto **4**, a velocidade de varredura que apresenta a melhor definição dos picos é a de 100 mV/s.

Figura 4.24 - Voltamograma cíclico do complexo $[\{ \text{PdCl}(\text{HTBT}) \}_2]$ (**4**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH_2Cl_2 , 100 mV/s).



Fonte: Dados da pesquisa.

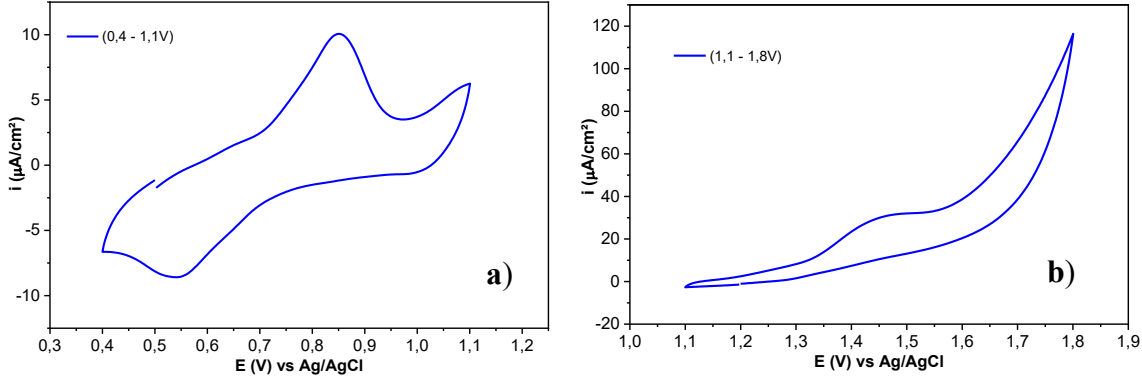
Tabela 4.6 - Valores de potenciais obtidos no voltamograma para o complexo $[\{ \text{PdCl}(\text{HTBT}) \}_2]$ (**3**).

Complexo	Epc	Epa	ΔEp
$[\{ \text{PdCl}(\text{HTBT}) \}_2]$ (4).	1,48	1,29	0,19

Fonte: Dados da pesquisa.

A fim de analisar relação entre os processos foi realizado dois voltamogramas do complexo **4**, de forma a isolar os processos redox de 0,3 a 1,3 V (processo **A**) e de 1 à 1,9 V (processo **B**). De acordo com a **Figura 4.25**, foi observado que ambos os processos continuam ocorrendo normalmente. Dessa forma, pode ser deduzido que os pares redox dos processos **A** e **B** são reversíveis e independentes da presença um do outro.

Figura 4.25 - Voltamogramas do complexo $[\{ \text{PdCl}(\text{HTBT}) \}_2]$ (**4**) (Ag/AgCl, 0,3 M de HTBA, CH_2Cl_2 , 100 mV/s). **a)** Processo **A** (0,4 à 1,1V) **b)** Prcesso **B** (1,1 a 1,8V).

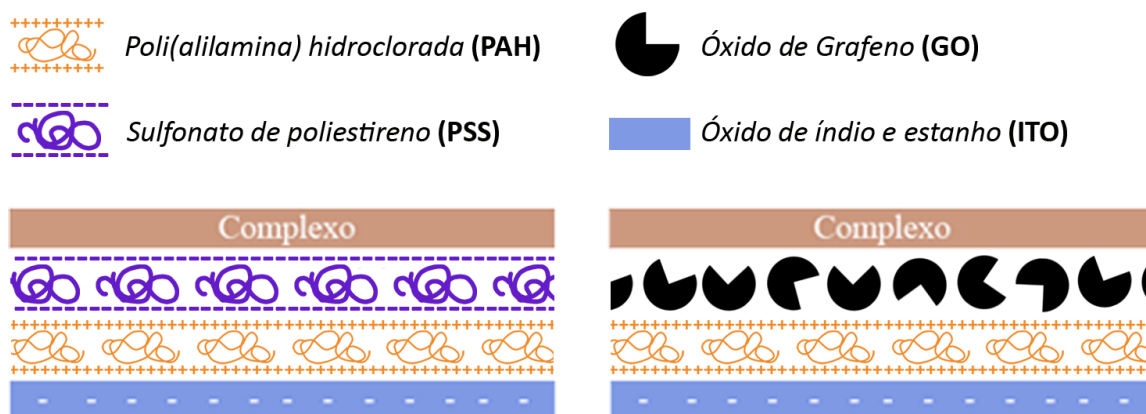


Fonte: Dados da pesquisa.

4.4. FILMES AUTOMONTADOS

Uma vez determinada a existência dos pares redox, foi realizado a montagem dos filmes do tipo LbL dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**1**), $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) e $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ (**4**), afim de testar a viabilidade dos complexos como sensores. Os filmes foram fabricados a partir da sobreposição de bicamadas de PAH/PSS/Complexo, consecutivamente, e da sobreposição de camadas de PAH/GO/Complexo, consecutivamente, ambos na forma de camadas sobrepostas, por meio do método LbL, aplicando-se os polímeros PAAH e PSS por imersão (*dip-coating*) e o complexo por gotejamento (*Drop-Casting*). Os filmes foram fabricados com 5 bicamadas em substrato de ITO (**Figura 4.26**). A caracterização dos filmes foi realizada através de espectroscopia UV-Visível, que podem atestar a estabilidade e a uniformidade dos filmes [82] e Voltametria Cíclica, a fim de verificar a atividade catalítica dos filmes sobre o analito.

Figura 4.26 – Esquema da montagem dos filmes LBL.



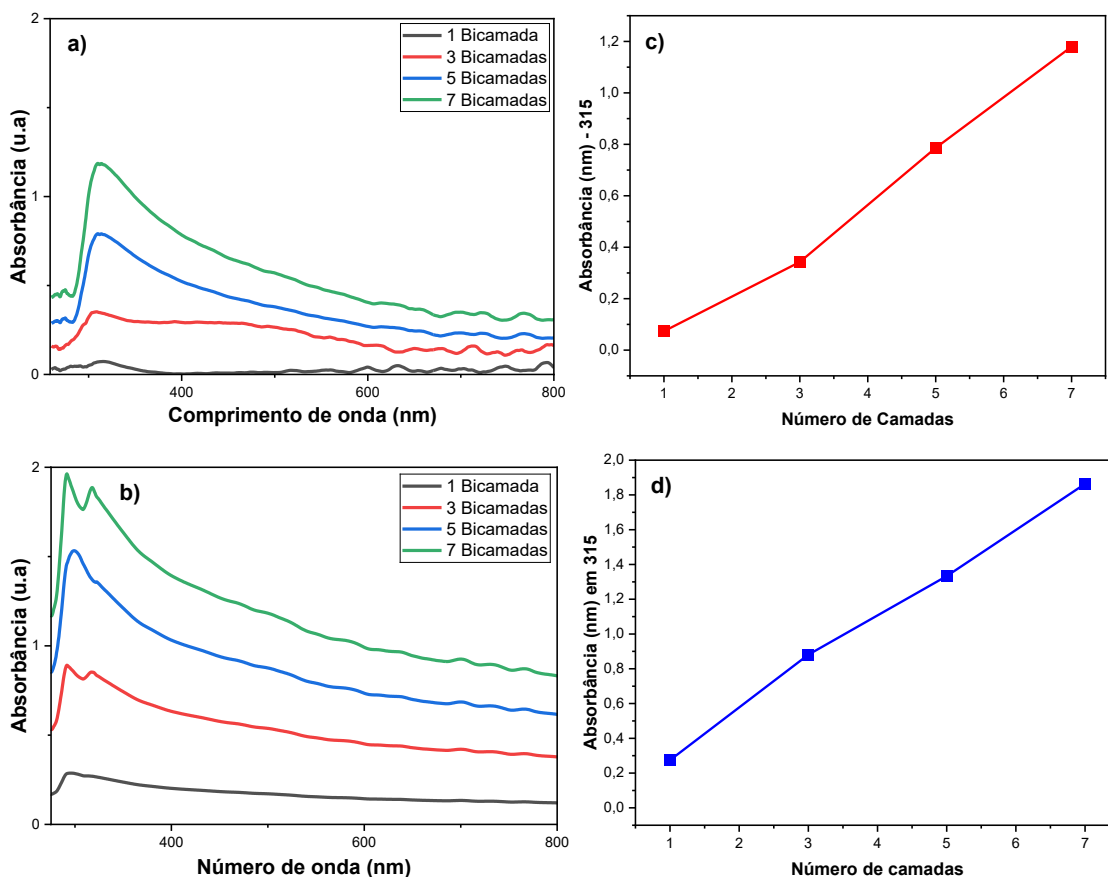
Fonte: o autor, 2024.

4.4.1. Automontagem utilizando os complexos de $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$

Os filmes produzidos a partir do complexo de Cu(II), foram monitorados por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) para ambos os filmes, PAH/PSS/ $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ e PAH/GO/ $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$, ambos com 1, 3, 5 e 7 bicamadas (**Figuras 4.27a e 4.27b**), já que a partir de 7 bicamadas o filme começou a apresentar deslocamento. O aumento consistente e uniforme dos espectros da absorbância para ambos os filmes sugere uma

deposição uniforme relativa as bicamadas. Este último pode ser confirmado pela observação da relação linear, entre a absorbância a 300 nm e o número de bicamadas, como mostrado nas **Figuras 4.27c e 4.27d**.

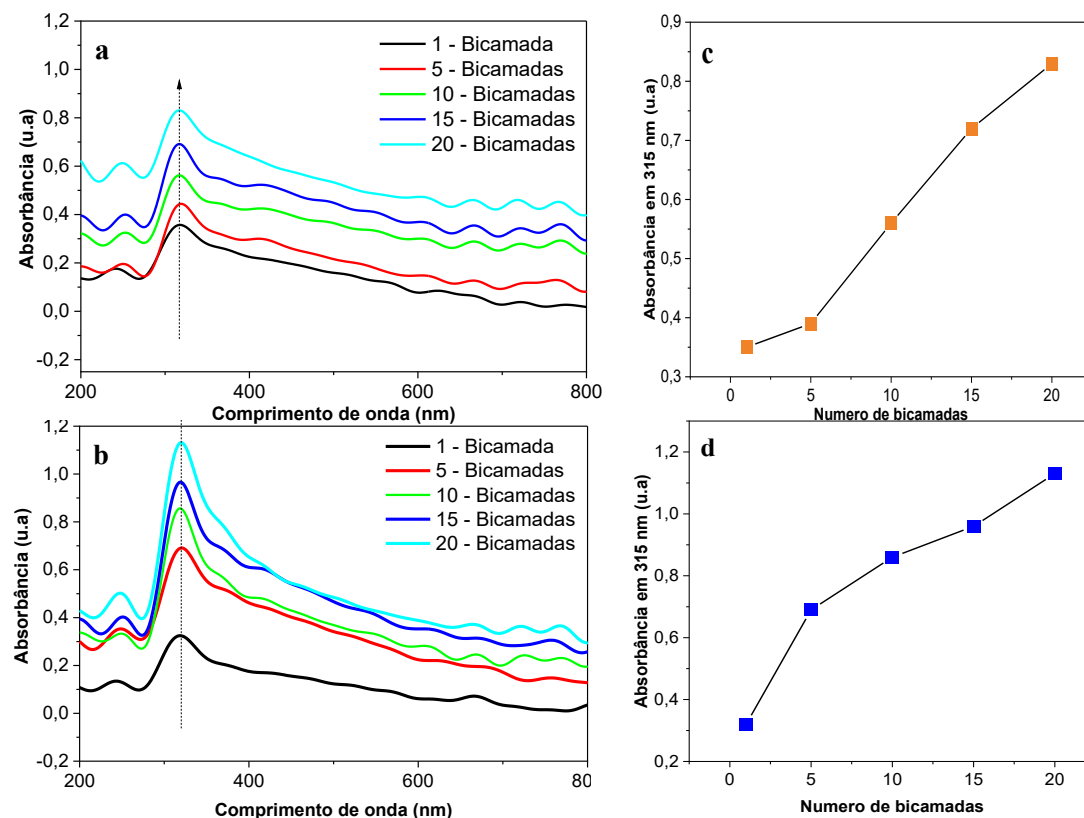
Figura 4.27 - Espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) com diferentes números de bicamadas. a) PAH/PSS; b) PAH/GO; c) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/PSS e d) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/GO.



Fonte: Dados da pesquisa.

O crescimento das camadas LbL dos filmes construídos a partir do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$, também foi monitorado por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) para ambos os filmes, PAH/PSS/ $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ e PAH/GO/ $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$, entretanto ambos com 1, 3, 5, 10 e 20 bicamadas (**Figuras 4.28a e 4.28b**). O aumento consistente e uniforme dos espectros de absorbância para ambos os filmes sugere uma deposição uniforme relativa as bicamadas. Este último pode ser confirmado pela observação da relação linear, entre a absorbância a 300 nm e o número de bicamadas, como mostrado nas **Figuras 4.28c e 4.28d**.

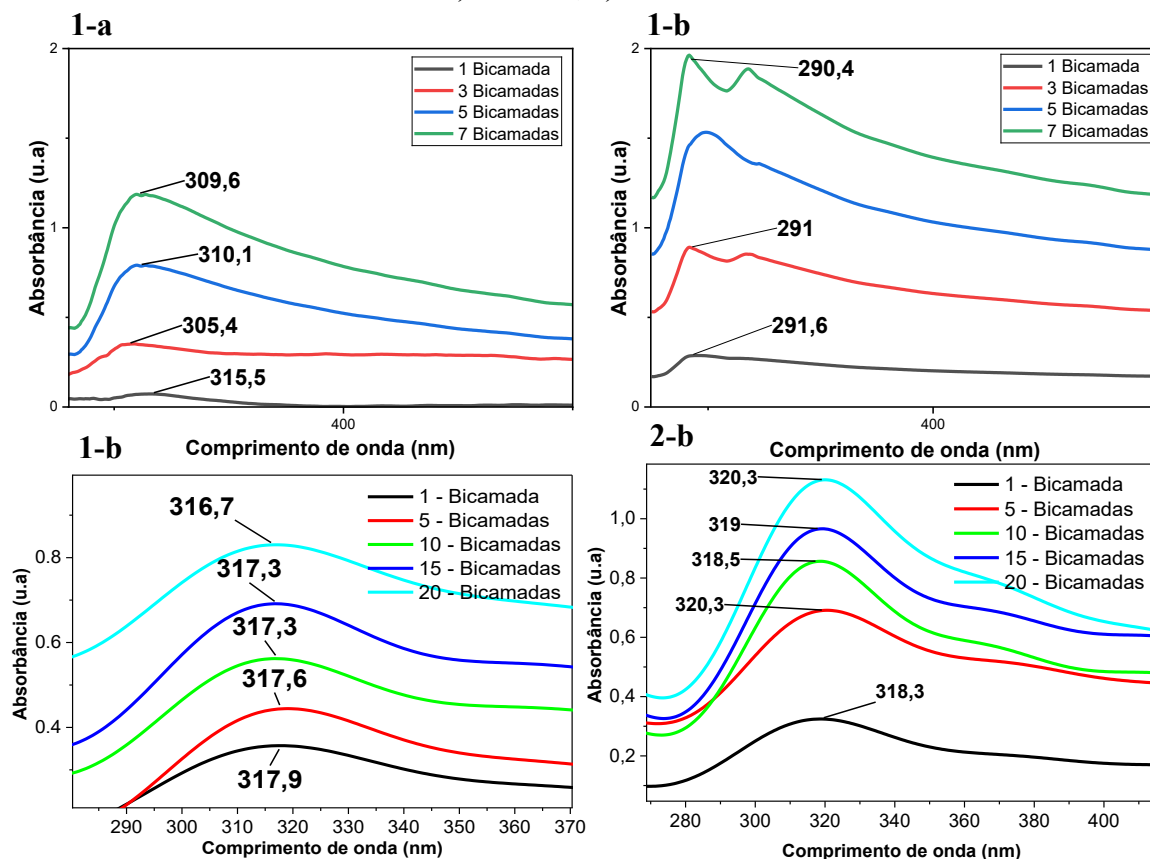
Figura 4.28 - Espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo $[\{Ni(TBT)\}_3]$ (**2**) com diferentes números de bicamadas. a) PAH/PSS; b) PAH/GO; c) correlação linear entre absorvância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/PSS e d) correlação linear entre absorvância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/GO



Fonte: Dados da pesquisa.

Tal comportamento tem origens nas interações eletrostáticas entre as bicamadas, sugerindo fortes interações intermoleculares entre os materiais utilizados nas bicamadas automontadas, esta afirmação pode ser apoiada no fato de que as bandas sofrem deslocamento à medida que o número de bicamadas aumenta [67-70], como mostrado na **figura 4.29**.

Figura 4.29 – Detalhe do espectros UV-VIS de filmes LbL dos complexos $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (1) e $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (2) com diferentes números de bicamadas. **a)** PAH/PSS; **b)** PAH/GO.



Fonte: Dados da pesquisa

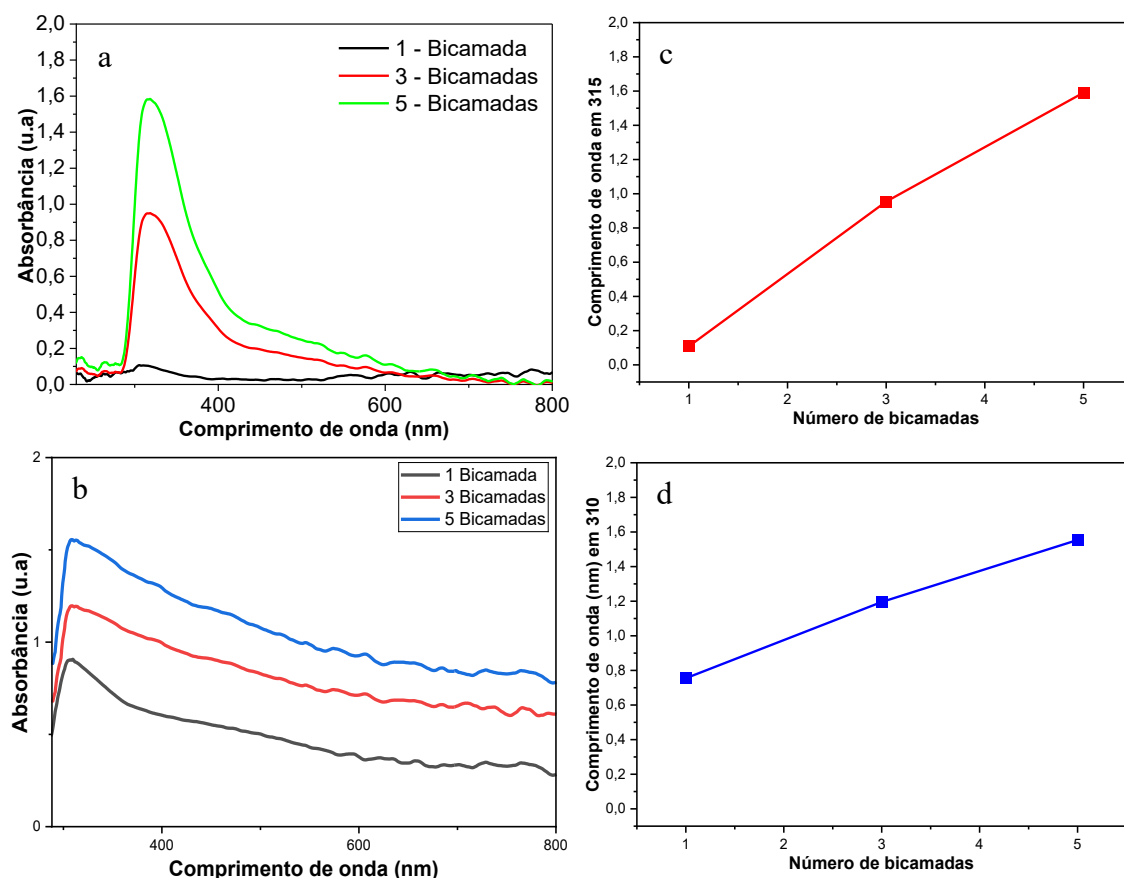
Pode-se observar que o deslocamento médio das bandas nos filmes de PAH/GO é ligeiramente maior do que o deslocamento médio das bandas apresentadas pelos filmes de PAH/PSS, o que sugere interações mais fortes entre as bicamadas dos filmes de GO.

4.4.2. Automontagem utilizando o complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$

A confecção dos filmes do complexo de Pd(II), também foram monitorados por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) para ambos os filmes, PAH/PSS/ $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$ e PAH/GO/ $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$, ambos com 1, 3 e 5 bicamadas (Figuras 4.30a e 4.30b), já que a partir da 5ª bicamada o filme começou a apresentar deslocamento. O aumento consistente e uniforme dos espectros de absorbância para ambos os filmes sugere uma deposição uniforme relativa as bicamadas o que pode ser confirmado pela

relação linear, entre a absorbância a 300 nm e o número de bicamadas, como mostrado nas Figuras 4.30a e 4.30b.

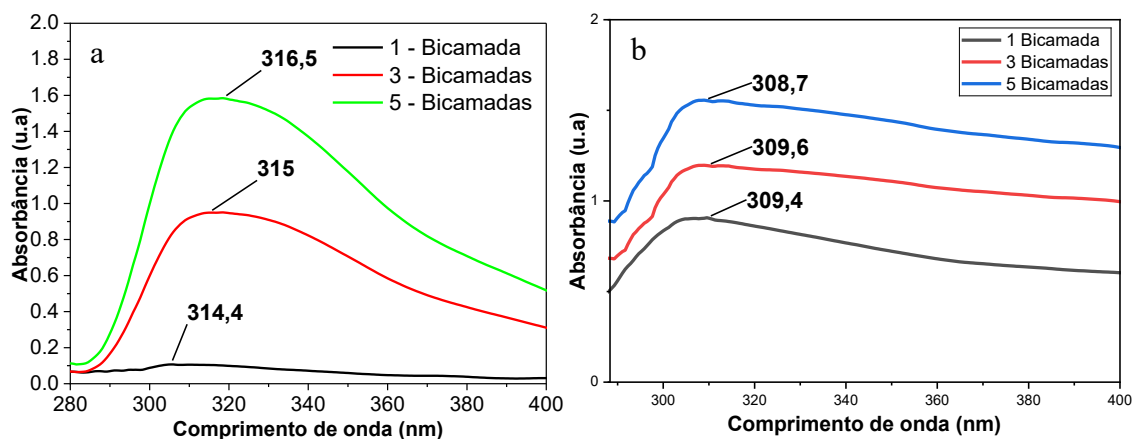
Figura 4.30 - Espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo PAH/GO/[PdCl(HTBT)]₂ (**4**) com diferentes números de bicamadas. a) PAH/PSS; b) PAH/GO; c) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/PSS e d) correlação linear entre absorbância em 320 nm e o número de bicamadas para o filme PAH/GO



Fonte: dados da pesquisa.

Assim como nos filmes de Cu(II) e Ni(II), é possível observar deslocamentos nas bandas do espectro de UV-Vis, o que sugere interações intermoleculares entre os materiais utilizados nas bicamadas automontadas como mostrado na **figura 4.31**.

Figura 4.31 – Detalhe do espectros UV-VIS de filmes LbL do complexo PAH/GO/[PdCl(HTBT)]₂ (**4**) com diferentes números de bicamadas. **a)** PAH/PSS; **b)** PAH/GO.



Fonte: dados da pesquisa.

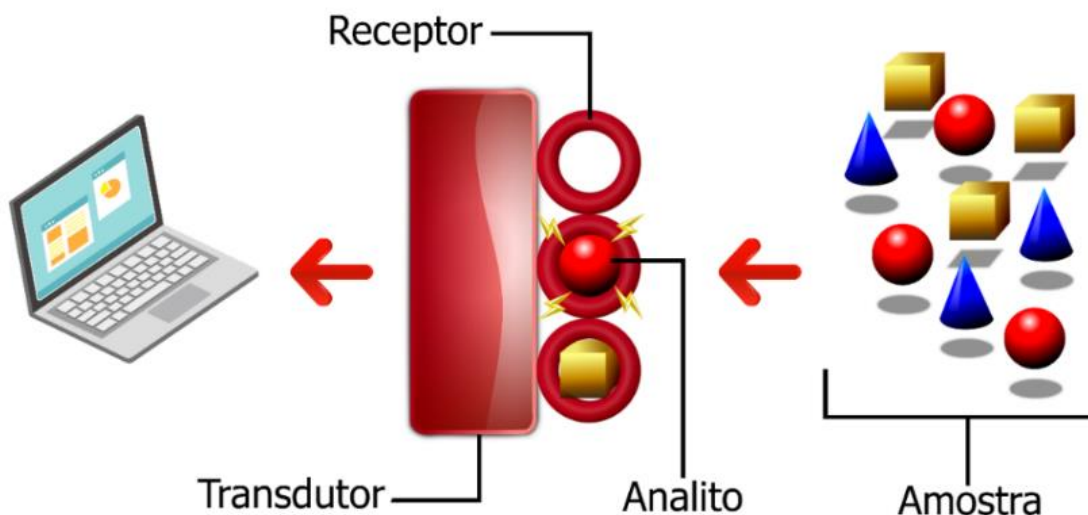
Pode-se concluir assim que os filmes de PAH e GO preparados para os três compostos apresentam as características requeridas para a construção de sensores, sendo, a partir desse momento, é necessário realizar teste diretos na presença do analito, a fim de determinar se, de fato, os filmes podem atuar como sensores eletroquímicos.

4.5. TESTES PRELIMINARES COMO SENSORES

Os sensores desempenham um papel crucial na Química Analítica moderna, especialmente no campo da eletroanalítica, permitindo a conversão de informações químicas, como a concentração de analitos, em sinais mensuráveis [79-81]. Eles são amplamente aplicados em diagnósticos médicos, monitoramento ambiental e controle industrial. Avanços recentes incluem o uso de nanomateriais, como nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono, que aumentam a sensibilidade e seletividade, além de técnicas de microfabricação que viabilizam sensores compactos e portáteis [84-89].

Compostos por um receptor, que interage com o analito gerando energia química, e um transdutor, que converte essa energia em um sinal analítico, esses dispositivos podem incluir membranas para otimizar seu desempenho, o esquema básico de funcionamento de um sensor é ilustrado na **Figura 4.32** [84-86].

Figura 4.32 - Esquema simplificado de um sensor químico.



Fonte: [81].

Sensores eletroquímicos destacam-se por sua alta detectabilidade, baixo custo e praticidade, gerando sinais qualitativos e quantitativos a partir de reações eletroquímicas. Entre os principais tipos, estão os potenciométricos, amperométricos e condutimétricos, sendo os amperométricos amplamente utilizados devido à alta seletividade e robustez. Esses sensores registram o fluxo de corrente em um potencial controlado, possibilitando a detecção de gases e a determinação de concentrações com técnicas como voltametria, que analisa reações redox e auxilia no desenvolvimento de novos dispositivos.

4.5.1. Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas

A aplicação dos filmes como potencial sensor eletroquímico para detecção de catecol e resorcinol foi testada pela técnica de voltametria cíclica, a fim de medir o efeito catalítico por meio de sua aplicação como eletrodo de trabalho, para isso os filmes foram isolados com o uso de “fita de Teflon” de forma que somente a parte do eletrodo com o filme ficasse exposta e conectados ao terminal do potenciostato, conforme ilustrado na **Figura 4.33** [89-90].

Figura 4.33 - Filme LbL de PAH/PSS/[{CuTBT)}₃] aplicado como eletrodo de trabalho.



Fonte: dados do trabalho.

Foram realizadas análises voltamétricas em célula de três eletrodos (**Figura 4.34**), utilizando os filmes LbL PAH/PSS/[{CuTBT)}₃], PAH/PSS/[{NiTBT)}₃] e PAH/PSS/[{PdCl(HTBT)}₂] como eletrodos de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina como contraeletrodo. As medições foram feitas em soluções aquosas de catecol (CC) e resorcinol (RC), ambas a 1,0 mM, com KCl 0,1 M como eletrólito de suporte. A velocidade de varredura foi de 100 mV/s, e a janela de varredura variou entre -2,3 V e 0,3 V. Conforme visto na literatura [92- 95].

Figura 4.34 - Célula utilizada nas análises voltamétricas.

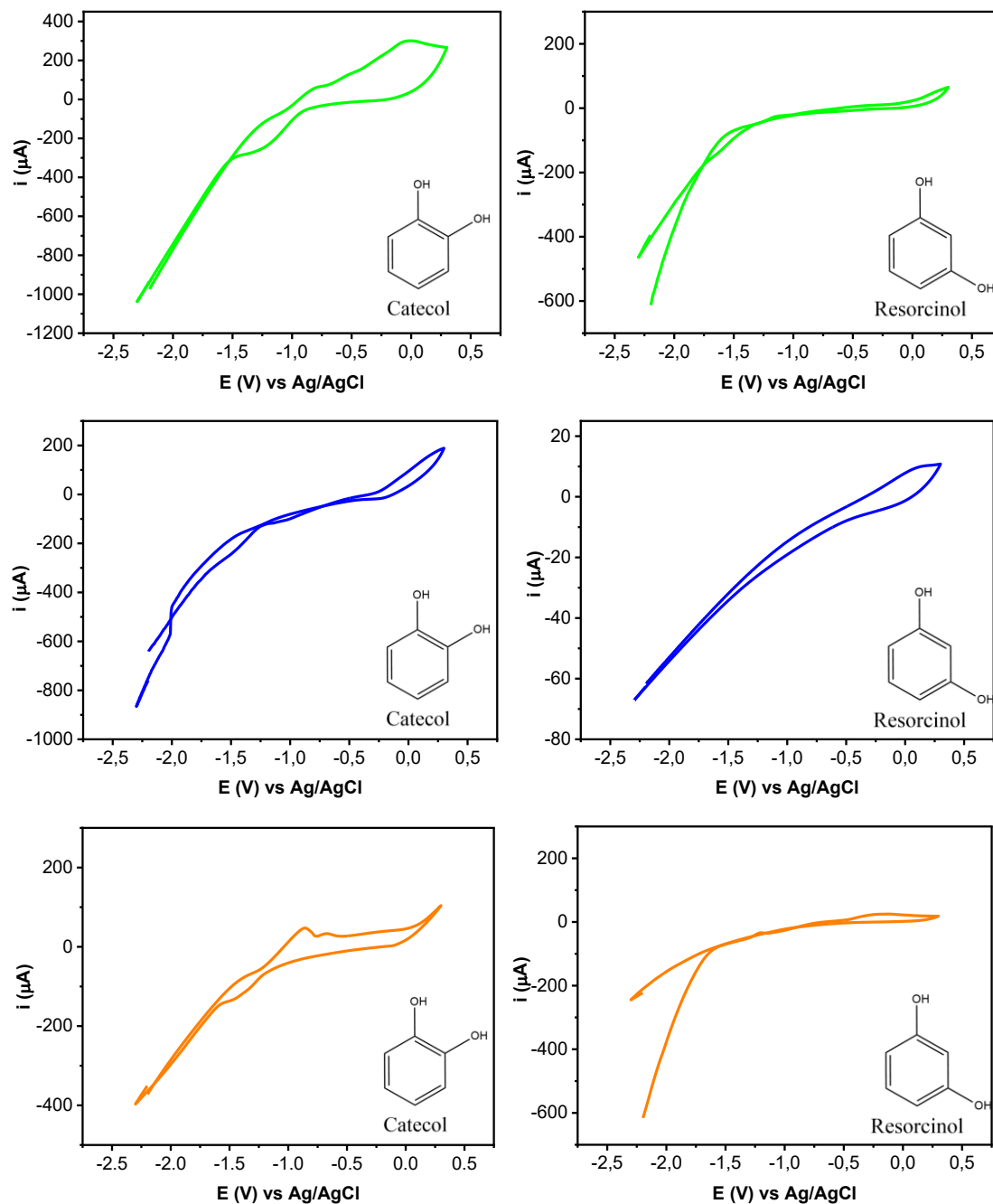


Fonte: dados da pesquisa

A partir dessas análises, foram obtidos seis voltamogramas que são apresentados na **Figura 4.35**, os quais demonstram que os filmes não apresentaram atividade eletroquímica na presença de resorcinol (RC). No entanto, a voltametria cíclica dos filmes LbL dos complexos

de Cu(II) e Pd(II) como eletrodo de trabalho exibiram picos REDOX na presença de catecol (CC).

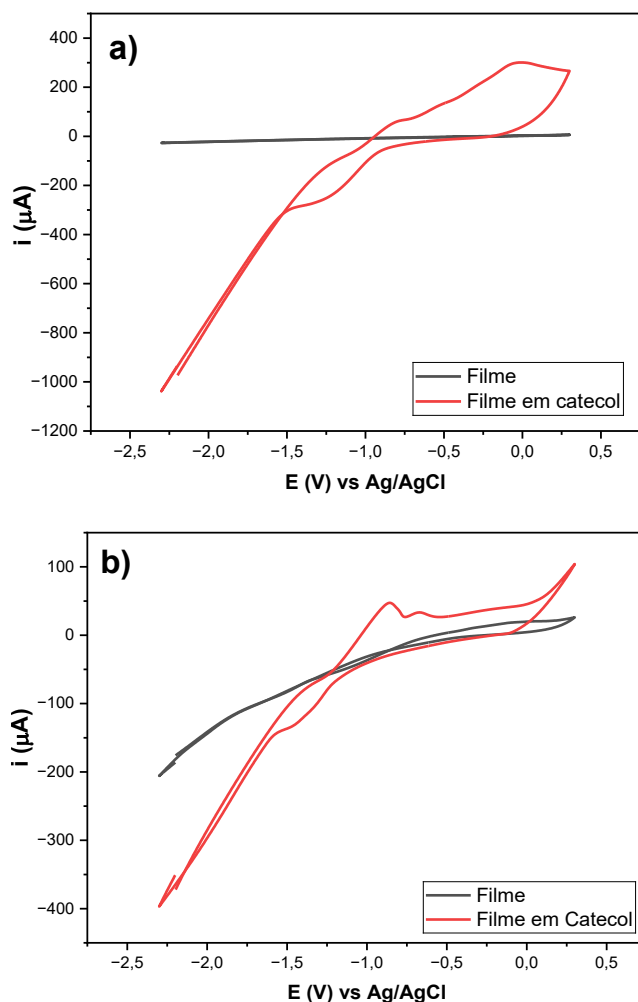
Figura 4.35 – Voltamogramas das soluções de a) Catecol b) Resorcinol, tendo como eletrodo de trabalho os filmes LbL dos complexos de Cu^{II} (Verde), Ni^{II} (Azul) Pd^{II} (Laranja) à 100 mV/s.



Fonte: dados da pesquisa.

A atividade eletroquímica apresentada pode ter duas origens prováveis, a primeira seria a atividade catalítica entre o sensor e o analito, que indicaria o potencial uso dos filmes como sensor, a outra seria que a atividade se origine nos próprios filmes e não na interação entre os filmes e os analitos. A fim de investigar essa possibilidade as voltametrias foram feitas nos mesmos parâmetros anteriores, entretanto, sem a presença do Catecol. Os gráficos da **Figura 4.36** apresentam a sobreposição dos voltamogramas com e sem a presença do Catecol, demonstrando que a atividade eletroquímica só é observada na presença do analito, não deixando dúvidas de que a atividade eletroquímica parte da interação entre o eletrodo e o analito. Assim, podemos concluir que os filmes estão, de fato, induzindo a oxidação catalítica do Catecol conforme o **Esquema 4.5** atuando como sensores na presença do Catecol.

Figura 4.36 – Comparação dos voltamogramas da solução aquosa de Catecol a 1 M e KCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (em vermelho) e solução aquosa de KCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (em preto) usando os filmes de **a)** Cu(II) e **b)** Pd(II) como eletrodo de trabalho.

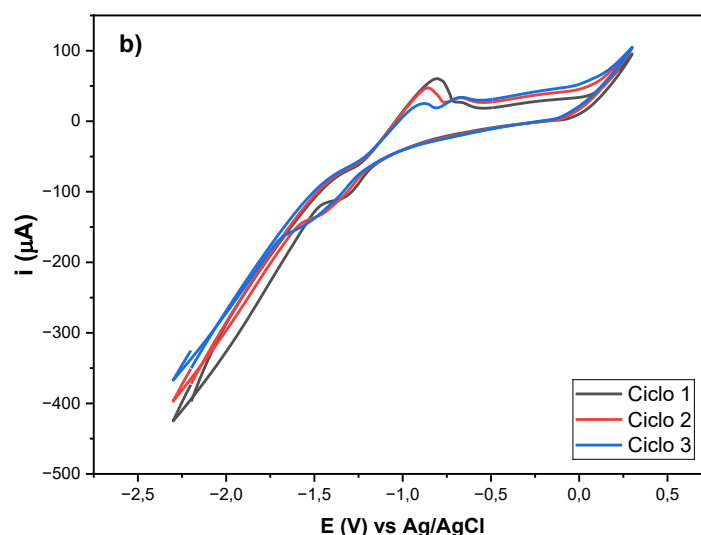


Fonte: dados da pesquisa.

Oc1ccccc1O.O=O>>O=C1C=CC(=O)C=C1.O

Catecol + O₂ → 1,2 Benzoquinona + H₂O

Outro aspecto interessante a ser analisado é o número de ciclos em que o sensor é capaz de suportar sem perder a capacidade de detectar o Catecol, esta análise é capaz de demonstrar a estabilidade do filme e a reprodutibilidade da análise [90]. Torna-se assim interessante demonstrar a permanência ou a alteração no perfil da voltametria. A **Figura 4.37** apresenta 3 ciclos consecutivos de voltametria cíclica, entretanto alguns estudos exploram números muito maiores de ciclos chegando a 10 ciclos por exemplo [88]. Podemos concluir, portanto, que os filmes de Cu^{II} e Pd^{II} apresentam boa estabilidade e, consequentemente, boa reprodutibilidade da análise.



Fonte: dados da pesquisa.

Assim sendo, os filmes LbL automontados, formados a partir dos complexos de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pd^{2+} , demonstraram estabilidade e funcionalidade. Apesar da ausência de atividade eletroquímica na presença de Resorcinol, os filmes de Cu(II) e Pd(II) apresentaram atividade eletroquímica significativa na presença de Catecol.

Esses resultados indicam que os filmes automontados dos complexos de Cu^{2+} e Pd^{2+} possuem potencial para aplicação como sensores amperométricos, com destaque para a seletividade ao catecol. A análise reforça a viabilidade do uso desses materiais em sensores eletroquímicos e da técnica de montagem LbL na construção de filmes de complexos neutros e insolúveis em água bem como sua possibilidade de melhora através da incorporação de nanopartículas, promovendo o desenvolvimento de dispositivos inovadores e eficientes para aplicações analíticas e industriais.

4.5.2. Comparação com trabalhos da literatura

Na literatura, a construção de filmes automontados contendo complexos metálicos tem sido amplamente estudada devido às suas aplicações em sensores, dispositivos eletroquímicos e optoeletrônicos. A seguir, é apresentada uma comparação entre o presente trabalho e outras metodologias empregadas na construção de filmes baseados em complexos metálicos insolúveis.

A estratégia utilizada neste estudo para a montagem de filmes a partir de complexos metálicos combina duas técnicas distintas. Primeiramente, a técnica *Layer-by-Layer* (LbL), amplamente utilizada na construção de filmes nanoestruturados, permite o controle preciso da espessura e composição do material. Estudos anteriores relatam a aplicação dessa técnica na formação de filmes contendo complexos metálicos solúveis [85-88] e até nanopartículas [98-100]. No entanto, durante este trabalho, não foram encontrados relatos de filmes fabricados a partir de complexos metálicos neutros e insolúveis.

A segunda abordagem é a deposição por gotejamento (*drop casting* – DC), uma técnica utilizada para incorporar tanto materiais solúveis quanto insolúveis, permitindo sua deposição direta sobre o substrato [94]. Embora o drop casting seja considerado um método confiável, sua reprodutibilidade pode ser limitada por problemas de uniformidade [97]. Para mitigar essas limitações, diversos estudos têm explorado alternativas para aprimorar a homogeneidade dos filmes obtidos por DC. Um exemplo é o trabalho de ESLAMIAN et al. (2018), que propõe uma variação denominada "*drop casting*" com múltiplas gotas", desenvolvida para minimizar efeitos indesejáveis, como a formação de anéis de café ("*coffee-ring effect*"), e melhorar a uniformidade e a reprodutibilidade dos filmes finos [98]. Na **Tabela 4.7** é mostrada a relação de materiais utilizados para a montagem de filmes automontados.

Tabela 4.7 - Complexos utilizados na preparação de filmes automontados pelas técnicas de LbL e DC nos últimos anos.

Técnica de automontagem	Materiais (Receptor/Substrato)	Classe de ligantes	Carga do complexo	Composto Detectado	Ref
LbL	FeTsPc/ Quartzo	Ftalocianina	3-	Polifenóis	[85]
LbL	CuPcSO/ ITO	Ftalocianina	3-	Catecol	[89]
LbL	LuPc ₂ / ITO	Ftalocianina	1-	Fenol	[90]
LbL	[Re(CO) ₃ (phen)(trans-stpyCOOH)] ⁺ / FTO- TiO ₂	Piridina	1-	—	[93]
LbL	AuNPs@CNCs/ Carbono vítreo	nanopartícula		Polifenóis	[94]
LbL	AuNCs/ SPCE	nanopartículas		Catecol Resorcinol	[95]
DC	[(H ₂ L ₁)Ru(H ₂ L ₂)Ru(H ₂ L ₁)] ⁴⁺ / ITO	Piridina	4-	—	[99]

Fonte: dados da pesquisa.

A combinação das técnicas LbL e DC no presente trabalho foi explorada para superar as limitações individuais de cada método. O LbL foi empregado na construção de uma base organizada e aderente ao substrato, enquanto o DC permitiu a deposição de camadas contendo os complexos insolúveis e neutros. Esse processo híbrido resultou em filmes estáveis e com novas funcionalidades, ampliando suas aplicações potenciais em sensores químicos, dispositivos optoeletrônicos e engenharia biomédica. Dessa forma, a metodologia utilizada apresenta características intermediárias entre as duas abordagens, conforme destacado na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8- comparação das características da técnica Layer by Layer, drop casting e a utilizada no presente trabalho.

Característica	LbL (<i>Layer-by-Layer</i>)	DC (<i>Drop-casting</i>)	LbL + DC
Controle da espessura	Preciso	Baixo-moderado	Preciso
Uniformidade da camada	Boa	Pode apresentar irregularidades	Pode apresentar irregularidades
Flexibilidade na escolha de materiais	Limitada a compostos solúveis	Pode incluir compostos insolúveis	Pode incluir compostos insolúveis
Adesão ao substrato	Boa devido à interação polieletrólítica	Depende das interações intermoleculares	Boa devido à interação polieletrólítica

Assim, diversos estudos demonstram a viabilidade do uso de eletrodos modificados fabricados pelas técnicas LbL e drop casting. No entanto, até o momento, não foram encontrados trabalhos que relatem a construção de filmes utilizando um complexo metálico insolúvel e neutro que atue diretamente como receptor do analito. Dessa forma, concluiu-se a metodologia utilizada no presente estudo é inédita quando comparada às reportadas anteriormente na literatura.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a síntese do ligante da classe das aroilbistioureias foi realizada com sucesso, assim como a preparação dos complexos a partir do ligante H₂TBT. Foram sintetizados e caracterizados quatro complexos metálicos, sendo dois trímeros — de Cu²⁺ e Ni²⁺ — ambos apresentando geometria quadrado planar. Foi sintetizado também um trímero de Zn²⁺, cuja geometria apresentada é um tetraedro distorcido. Também foi preparado um composto inédito de Pd²⁺, obtido na forma de um dímero onde os centros de paládio apresentam geometria quadrado planar. Importante destacar a síntese do ocorre em uma reação na ausência de base, uma vez que a adição da base suporte leva à formação de um trímero, como observado nos complexos **1** e **2**.

A caracterização dos compostos foi realizada por espectroscopia de infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), difração de raios X (DRX) e cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Os estudos de DFT revelaram as transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de absorção características dos complexos, fornecendo uma descrição detalhada dos orbitais envolvidos.

As propriedades eletroquímicas dos complexos foram investigadas, evidenciando processos redox e a formação de filmes estáveis em substratos de ITO. Esses resultados sugerem que a metodologia de montagem utilizada foi eficaz para essa classe de compostos com exceção do composto [$\text{Zn}(\text{TBT})_3$] do qual não foram fabricados filmes. Além disso, foram obtidos dois tipos de filmes a partir da metodologia LbL para cada complexo, formados por bicamadas de PAH/PSS/[Complexo] e PAH/GO/[Complexo]. Os complexos de Cu²⁺ e Pd²⁺ demonstraram atividade eletroquímica significativa quando utilizados como eletrodos de trabalho na presença de catecol, indicando seu potencial como sensores eletroquímicos.

Diante dos resultados apresentados, pode se afirmar que os objetivos desta pesquisa foram plenamente alcançados. Os filmes construídos apresentaram estabilidade, e os complexos estudados, particularmente os de Cu²⁺ e Pd²⁺, mostraram-se promissores para aplicação como sensores eletroquímicos. Este trabalho contribui para o desenvolvimento de novos materiais baseados em complexos metálicos com propriedades funcionais avançadas, ampliando o conhecimento sobre essa classe de compostos e suas possíveis aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.
- [2] AN, Qi; HUANG, Tao; SHI, Feng. Covalent layer-by-layer films: chemistry, design, and multidisciplinary applications. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 13, p. 5061-5098, 2018.
- [3] MOON, Hee Chul et al. Enzymatically degradable, starch-based layer-by-layer films: application to cytocompatible single-cell nanoencapsulation. *Soft Matter*, v. 16, n. 26, p. 6063-6071, 2020.
- [4] DECHER, Gero; HONG, Jong-Dal. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. In: *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. Basel: Hüthig & Wepf Verlag, 1991. p. 321-327.
- [5] CHAUDHARI, Mandakini N.; AHIRRAO, Rajendrakumar B.; BAGUL, Sanabhau D. Thin film deposition methods: A critical review. **Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol**, v. 9, n. 6, p. 5215-5232, 2021.
- [6] BUDIDA, Jyothi; SRINIVASAN, Kamala. Review of thin film deposition and techniques. **Materials Today: Proceedings**, v. 92, p. 1030-1033, 2023.
- [7] GANJEH, Alireza Mousakhani et al. Recent advances in nano-reinforced food packaging based on biodegradable polymers using layer-by-layer assembly: a review. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 7, p. 100395, 2024.
- [8] RICHARDSON, Joseph J.; BJÖRNMALM, Mattias; CARUSO, Frank. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. **science**, v. 348, n. 6233, p. aaa2491, 2015.
- [9] SHAHIDI, Sheila; MOAZZENCHI, Bahareh; GHORANNEVISS, Mahmood. A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 71, n. 3, p. 31302, 2015.
- [10] SHISHKOVSKY, I. V.; LEBEDEV, P. N. Chemical and physical vapor deposition methods for nanocoatings. In: **Nanocoatings and ultra-thin films**. Woodhead Publishing, 2011. p. 57-77.
- [11] MATTOX, Donald M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew, 2010.

- [12] SABZI, M. et al. A review on sustainable manufacturing of ceramic-based thin films by chemical vapor deposition (CVD): reactions kinetics and the deposition mechanisms. **Coatings**, v. 13, n. 1, p. 188, 2023.
- [13] KARIMI, Zahra; SADEGHI, Ali; GHAFARINEJAD, Ali. The comparison of different deposition methods to prepare thin film of silicon-based anodes and their performances in Li-ion batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 72, p. 108282, 2023.
- [14] LI, Wei-Jin et al. Metal–organic framework thin films: electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 32, p. 12356-12369, 2016.
- [15] STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. Supramolecular chemistry. John Wiley & Sons, 2022.
- [16] CALVERT, P. Inkjet printing for materials and devices. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 10, p. 3299-3305, 2001.
- [17] TOBJÖRK, D.; ÖSTERBACKA, R. Paper electronics. *Advanced Materials*, v. 23, n. 17, p. 1935-1961, 2011.
- [18] PARK, J. U. et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nature Materials*, v. 6, n. 10, p. 782-789, 2007.
- [19] PERELAER, J.; SMITH, P. J.; SCHUBERT, U. S. Printing function materials and devices. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 12, p. 2547-2561, 2010.
- [20] OLIVEIRA, Danilo Alves et al. Filmes nanoestruturados contendo grafeno e óxidos metálicos para estudo em dispositivos supercapacitores. 2021.
- [21] OLIVEIRA, Danilo A.; GASPAROTTO, Luiz HS; SIQUEIRA JR, Jose R. Processing of nanomaterials in Layer-by-Layer films: Potential applications in (bio) sensing and energy storage. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 91, n. 02, p. e20181343, 2019.
- [22] RONCHETTI, R. et al. Recent advances in urea-and thiourea-containing compounds: focus on innovative approaches in medicinal chemistry and organic synthesis. *RSC Medicinal Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1046-1064, 2021.
- [23] OLIVEIRA JR, Osvaldo N. et al. Nanomaterials for diagnosis: challenges and applications in smart devices based on molecular recognition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 17, p. 14745-14766, 2014.
- [24] NOUFELE, C. N. et al. Uranyl Complexes with Aroylbis (N, N-dialkylthioureas). *Inorganic Chemistry*, v. 57, n. 19, p. 12255-12269, 2018.

- [25] SANTOS, L. F.; et al. Organometallic complexes in chemical sensing: strategies for enhanced selectivity and sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 283, p. 177-191, 2019.
- [26] LIU, X.; et al. Functionalized organometallic complexes for chemical sensing applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 342, p. 102-118, 2017.
- [27] SINGH, A.; GUPTA, A.; KUMAR, R. Electrochemical biosensors in healthcare services. *Journal of Biomedical Sciences*, v. 12, n. 3, p. 121–129, 2023.
- [28] LI, Y.; WANG, H.; ZHANG, P. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. *Chemosensors*, v. 10, n. 9, p. 363, 2022.
- [29] AMORIM, Isilda; BENTO, Fátima. Electrochemical Sensors Based on Transition Metal Materials for Phenolic Compound Detection. **Sensors**, v. 24, n. 3, p. 756, 2024.
- [30] ZHANG, W.; LIU, X.; YANG, F. Recent advances in electrochemical sensors and biosensors for pharmaceutical and biological samples analysis. *Analytical Chemistry Reviews*, v. 45, n. 7, p. 102–110, 2024.
- [31] BROWN, T.; WILLIAMS, R.; GREEN, L. Nanomaterial-based Electrochemical Sensors for Multiplex Detection of Medicinal Compounds. *Journal of Nanotechnology in Medicine*, v. 8, n. 5, p. 455–468, 2024.
- [32] SMITH, J.; JONES, D. A review of organometallic compounds as versatile sensors in medical applications. *Reviews in Inorganic Chemistry*, v. 43, n. 4, p. 205–225, 2024.
- [33] LEE, T.; KIM, J.; PARK, S. MOFs-Modified Electrochemical Sensors and the Application in Opioid Detection. *Biosensors*, v. 13, n. 2, p. 284, 2023.
- [34] KHAN, Z.; AHMED, M.; RAHMAN, S. An Overview of Electrochemical Sensors Based on Transition Metal Carbides and Oxides. *Micromachines*, v. 15, n. 1, p. 42, 2024.
- [35] KUMAR, A.; SINGH, P.; JAIN, R. The usage of transition metal complexes in electrochemical sensor and biosensor applications. *Analytical Methods and Materials Science*, v. 22, n. 8, p. 789–803, 2023.
- [36] ANSELL, Michael A. et al. Self-Assembly of Cobalt/Bipyridine Multilayers Modeled After Hofmann Clathrate Compounds. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 351, p. 171, 1994.
- [37] SUZUKI, Iwao et al. Construction of positively-charged layered assemblies assisted by cyclodextrin complexation. **Chemical communications**, n. 2, p. 164-165, 2002.

- [38] SHIMAZAKI, Yuzuru et al. Preparation of the layer-by-layer deposited ultrathin film based on the charge-transfer interaction. **Langmuir**, v. 13, n. 6, p. 1385-1387, 1997.
- [39] GINZBURG, Madlen et al. Layer-by-layer self-assembly of organic– organometallic polymer electrostatic superlattices using poly (ferrocenylsilanes). **Langmuir**, v. 16, n. 24, p. 9609-9614, 2000.
- [40] STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. Supramolecular chemistry. John Wiley & Sons, 2022.
- [41] JOSHI, T.; GRAHAM, B.; SPICCIA, L. Macrocyclic metal complexes for metalloenzyme mimicry and sensor development. *Accounts of chemical research*, v. 48, n. 8, p. 2366-2379, 2015.
- [42] MILLER, A.; TAYLOR, S. Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ion Detection in Aqueous Solutions. *ACS Omega*, v. 9, n. 5, p. 2154–2163, 2024.
- [43] JAMIL, M. et al. Synthesis, Characterization, Antibacterial and Urease Inhibition Studies of Some Novel Symmetrical N3, N3'-bis-(disubstituted) isophthalyl-bis-(thioureas). *Asian Journal of Chemistry*, v. 25, n. 10, p. 5328, 2013.
- [44] LI, Zheng; ASKIM, Jon R.; SUSLICK, Kenneth S. The optoelectronic nose: colorimetric and fluorometric sensor arrays. *Chemical reviews*, v. 119, n. 1, p. 231-292, 2018.
- [45] HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, FOLKE. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and applied chemistry*, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.
- [46] JERKOVIĆ, Anita et al. Development of a cobalt (II) phthalocyanine-MWCNT modified carbon paste electrode for the detection of polyunsaturated fatty acids. **Analytica Chimica Acta**, v. 1038, p. 52-58, 2018.
- [47] ZHANG, W.; LIU, X.; YANG, F. Recent advances in electrochemical sensors and biosensors for pharmaceutical and biological samples analysis. *Analytical Chemistry Reviews*, v. 45, n. 7, p. 102–110, 2024.
- [48] PERUMAL, Veeradasan; HASHIM, Uda. Advances in biosensors: Principle, architecture and applications. **Journal of applied biomedicine**, v. 12, n. 1, p. 1-15, 2014.
- [49] YAO, Wu et al. An aptamer-based electrochemiluminescent biosensor for ATP detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 11, p. 3269-3274, 2009.
- [50] WEI, Ming et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives. *Chemical communications*, v. 56, n. 93, p. 14553-14569, 2020.

- [51] NAYAK, Madhura et al. Detection of microorganisms using biosensors—A smarter way towards detection techniques. **Biosensors and bioelectronics**, v. 25, n. 4, p. 661-667, 2009.
- [52] UEDA, Hiroshi; DONG, Jinhua. From fluorescence polarization to Quenchbody: Recent progress in fluorescent reagentless biosensors based on antibody and other binding proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, v. 1844, n. 11, p. 1951-1959, 2014.
- [53] KAUR, Baljinder; KUMAR, Santosh; KAUSHIK, Brajesh Kumar. Recent advancements in optical biosensors for cancer detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 197, p. 113805, 2022.
- [54] LI, M.; LI, Y.-T.; LI, D.-W.; LONG, Y.-T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 734, p. 31-44, 2012.
- [55] MARTÍN-YERGA, D.; PÉREZ-JUNQUERA, A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, M. B.; PERALES-RONDÓN, J. V.; HERAS-VIDAURRE, A. Quantitative Raman spectroelectrochemistry using silver screen-printed electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 283, p. 1832-1840, 2018.
- [56] LI, Y.; WANG, H.; ZHANG, P. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. *Chemosensors*, v. 10, n. 9, p. 363, 2022.
- [57] FARKA, Z.; KOVÁ, D; SKLÁDAL, P. Rapid detection of microorganisms based on active and passive modes of QCM. *Sensors*, v. 15, n. 1, p. 79-92, 2015.
- [58] STADNIK, A. et al. Eletrodo modificado com [CoO (OH)] coloidal aplicado na detecção de ácido oxálico. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 7, n. 2, p. 122-130, 2015.]
- [59] POHANKA, M. The piezoelectric biosensors: principles and applications. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 12, p. 496-506, 2017.
- [60] PRATYUSHA, Sambangi. Phenolic compounds in the plant development and defense: an overview. **Plant stress physiology-perspectives in agriculture**, p. 125-140, 2022.
- [61] SURESH, Sundaramurthy; SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MISHRA, Indra Mani. Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v. 3, p. 1-19, 2012.

- [62] DIAMOND [K. Brandenburg, Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization (Version 4.0.2), Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2018].
- [63] Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* 2006, 178, 42–55.
- [64] MATLAB Version: R2024b; The MathWorks Inc.: Natick, MA, 2024`.
- [65] MAHUGO SANTANA, Cristina et al. Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: new approaches. *Molecules*, v. 14, n. 1, p. 298-320, 2009.
- [66] KAMALULAZMY, N. et al. Characterization and antimicrobial studies of five substituted bis-thioureas. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 20, n. 1, p. 85-90, 2016.
- [67] HALLALE, O.; BOURNE, S. A.; KOCH, K. R. Doubly-linked 1D coordination polymers derived from 2? 2 metallamacrocyclic Ni (ii) complexes with bipodal acylthiourea and exo-bidentate N-donor bridging ligands: toward potentially selective chemical sensors?. *New Journal of Chemistry*, v. 29, n. 11, p. 1416-1423, 2005.
- [68] ARSLAN, H. et al. Crystal structure and thermal behaviour of copper (II) and zinc (II) complexes with N-pyrrolidine-N'-(2-chloro-benzoyl) thiourea. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 223-228, 2005.
- [69] JANATA, J. Peer Reviewed: Centennial Retrospective on Chemical Sensors. *Analytical Chemistry*, v. 73, n. 5, p. 150 A-153 A, 1 mar. 2001.
- [70] BECKER, Barbara; RADACKI, Krzysztof; WOJNOWSKI, Wiesław. Zinc silanethiolates: synthesis and properties. Crystal structures of bis(tri-tert-butoxysilanethiolato)(acetonitrile) zinc (II) and bis (tri-tert-butoxysilanethiolato)(bipyridine) zinc (II). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 521, n. 1-2, p. 39-49, 1996.
- [71] ANDRADE, Fabiana Diuk de; COLNAGO, Luiz Alberto. Uso da RMN como um sensor online em processos industriais. **Química Nova**, v. 35, p. 2019-2024, 2012.
- [72] FIGUEIREDO, Isis Martins; MARSAIOLI, Anita Jocelyne. Mapeamento das interações proteína-ligante através de técnicas de RMN de ¹H utilizando detecção do ligante. **Química Nova**, v. 30, p. 1597-1605, 2007.

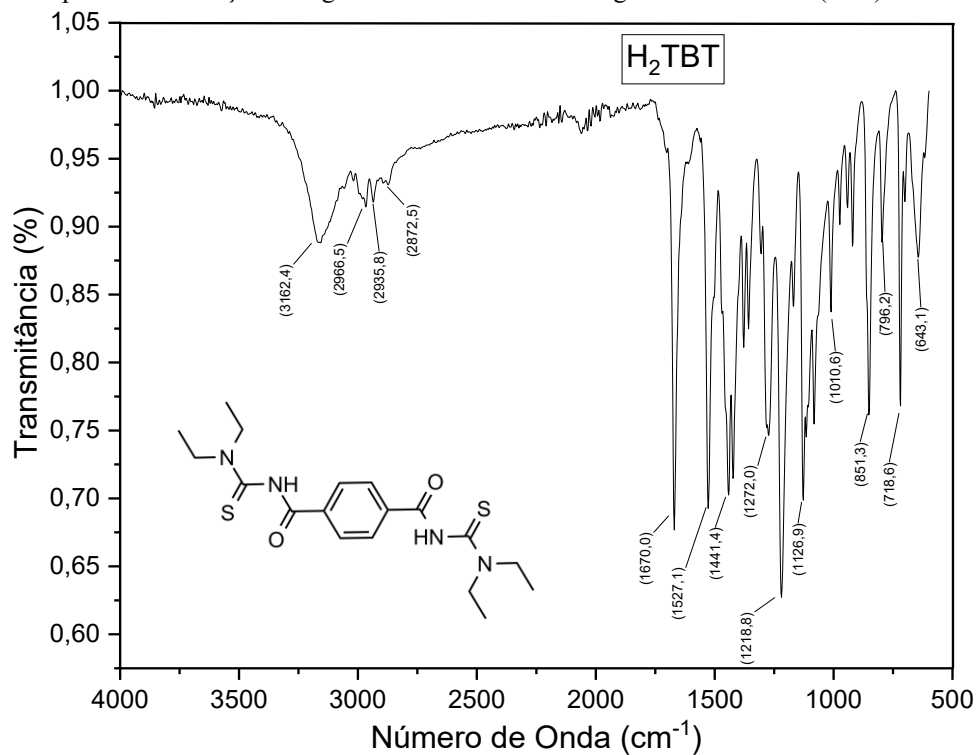
- [73] TAGHIZADEH, L. et al. New tetrahedral zinc halide Schiff base complexes: Synthesis, crystal structure, theoretical, 3D Hirshfeld surface analyses, antimicrobial and thermal studies. **Materials Science and Engineering: C**, v. 77, p. 229-244, 2017.
- [74] HAGEN, W. R. Chapter 4-EPR spectroscopy. Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry (Second Edition), RR Crichton, RO Louro, Eds.(Elsevier, 2020).
- [75] DREW, Simon C. et al. Cu²⁺ binding modes of recombinant α -synuclein— insights from EPR spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 24, p. 7766-7773, 2008.
- [76] NOWAK, Domenik et al. Thionitrosyl Complexes of Technetium and Rhenium with Sterically Encumbered m-Terphenyl Isocyanides— Steric Bulk Matters. **Organometallics**, v. 44, n. 17, p. 1965-1976, 2025.
- [77] WOLF, Tamar; JAROSZEWICZ, Michael J.; FRYDMAN, Lucio. Quadrupolar Isotope-Correlation Spectroscopy in Solid-State NMR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 22, p. 9386-9395, 2022.
- [78] WANG, G. et al. A living cell quartz crystal microbalance biosensor for continuous monitoring of cytotoxic responses of macrophages to single-walled carbon nanotubes. *Particle and fibre toxicology*, v. 8, n. 1, p. 1-17, 2011.
- [79] HUBNER, C.; HAASE, H. Interactions of zinc-and redox-signaling pathways. *Redox Biol.* 2021; 41: 101916 [em linha]. 2021.
- [80] UGUR, D.; ARSLAN, H.; KÜLCÜ, N. Synthesis, characterization and thermal behavior of 1, 1-dialkyl-3-(4-(3, 3-dialkylthioureidocarbonyl)-benzoyl) thiourea and its Cu (II), Ni (II), and Co (II) complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, v. 32, p. 669-675, 2006.
- [81] SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A*, v. 64(1), p. 112-122, 2008.
- [82] SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELX. *Acta Crystallographica Section C*, v. 71, p. 3-8, 2015.
- [83] IEFPCM: TOMASI, J. MENNUCCI, B., CANCÈS, E. “The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level,” *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464 (1999) 211-26.

- [84] R. Peverati & D.G. Truhlar (2011). "Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation". *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2 (21): 2810–2817. doi:10.1021/jz201170d.
- [85] SCHMITT, J.; KRUMM, C.; WOHLLEBEN, W. Layer-by-layer films in sustainable material science and technology. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 14, p. 7229-7263, 2020.
- [86] BAKKER, E.; CHUMBIMUNI-TORRES, K. Modern directions for potentiometric sensors. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, n. 4, p. 621–629, 1 jan. 2008.
- [87] M. F. AMARAL, E. et al. Electrochemical Sensors and Biosensors: Their Basic Working Principles and Some Applications. *Revista Virtual de Química*, 2022.
- [88] HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1 jan. 1991.
- [89] STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 159–173, 1 abr. 2003.
- [90] SILVA, Everton T. da; CASELLATO, Annelise; MACHADO, Sérgio de P. Estudo teórico de complexos binucleares de manganês (II) com o ligante 2-hidroxibenzilglicina, possíveis miméticos para a catecol oxidase. **Química Nova**, v. 39, n. 4, p. 437-441, 2016.
- [91] ALESSIO, Priscila et al. Mimetic biosensors composed by layer-by-layer films of phospholipid, phthalocyanine and silver nanoparticles to polyphenol detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 233, p. 654-666, 2016.
- [92] GARCIA-HERNANDEZ, Celia et al. Effect of nanoclays on the electrochemical performance of LbL catechol sensors. *Electrochimica Acta*, v. 476, p. 143717, 2024.
- [93] FERNANDES, Edson Giuliani R. et al. Immobilization of lutetium bisphthalocyanine in nanostructured biomimetic sensors using the LbL technique for phenol detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 12, p. 4715-4719, 2011.
- [94] PATROCINIO, Antonio Otavio T.; FRIN, Karina PM; MURAKAMI IHA, Neyde Y. Solid state molecular device based on a rhenium (I) polypyridyl complex immobilized on TiO₂ films. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 5889-5896, 2013.
- [95] HUANG, Yi Hong et al. Simultaneous electrochemical detection of catechol and hydroquinone based on gold nanoparticles@ carbon nanocages modified electrode. **Analyst**, v. 140, n. 23, p. 7939-7947, 2015.

- [96] KARIM, Md Nurul; LEE, Ji Eun; LEE, Hye Jin. Amperometric detection of catechol using tyrosinase modified electrodes enhanced by the layer-by-layer assembly of gold nanocubes and polyelectrolytes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 147-151, 2014.
- [97] KALIYARAJ SELVA KUMAR, A.; LI, D.; COMPTON, R. G. A mini-review: How reliable is the drop casting technique?. **Electrochemistry Communications**, v. 121, 2020.
- [98] PAVINATTO, Adriana; SOARES, Andrey Coatrini; TORRES, Bruno Bassi Millan; "Filmes Drop-Casting e Dip-Coating", p. 303-326. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Blucher, 2022.
- [99] ESLAMIAN, Morteza; SOLTANI-KORDSHULI, Firuze. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 2, p. 271-280, 2018.
- [100] XUE, Long-Xin et al. pH-induced photocurrent switching based on a highly stable drop-casting film of imidazole moiety-containing dinuclear Ru (II) Complex. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 776-783, 2014.

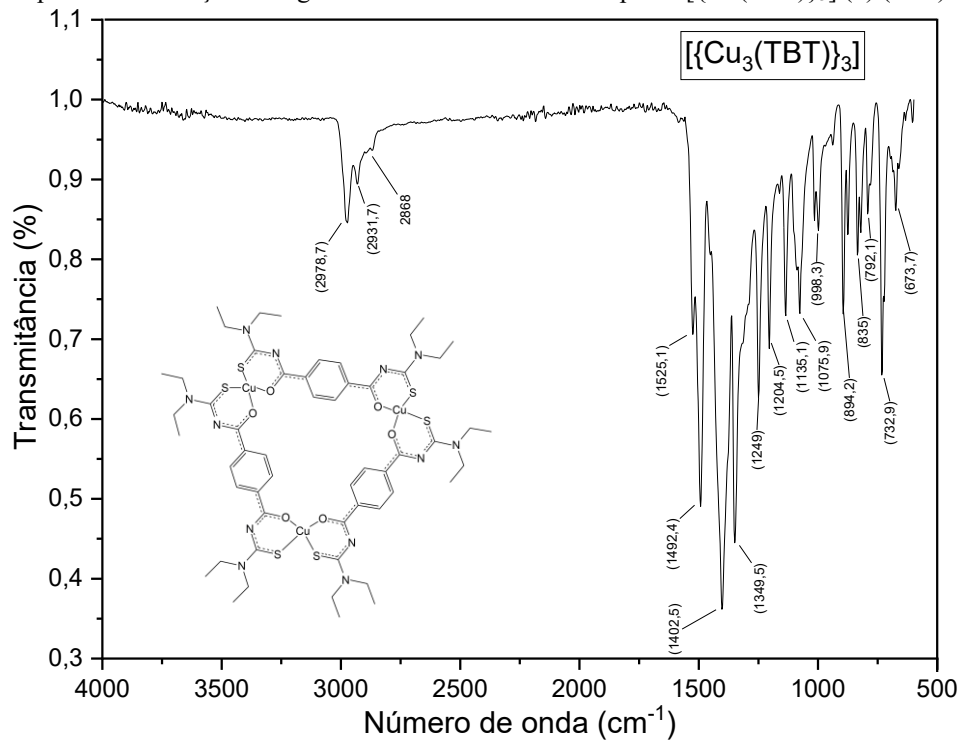
APÊNDICE A – ESPECTROS DE IV

Figura A1 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante livre H₂TBT (cm⁻¹).



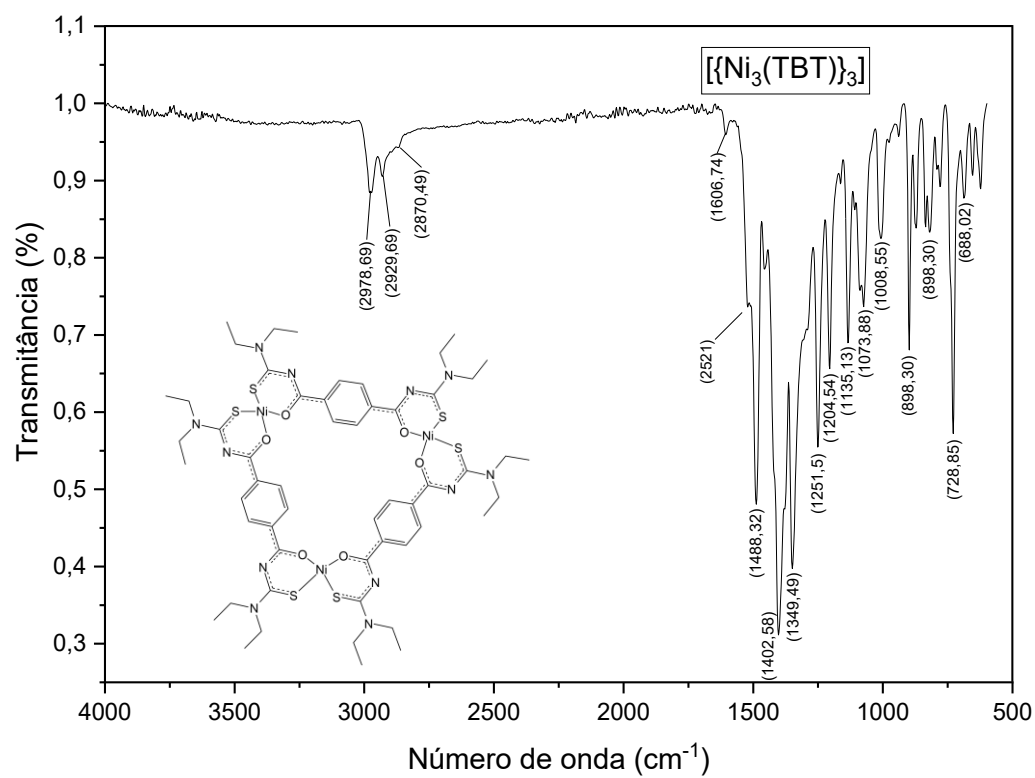
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura A2 - Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [{Cu(TBT)}₃] (1) (cm⁻¹).



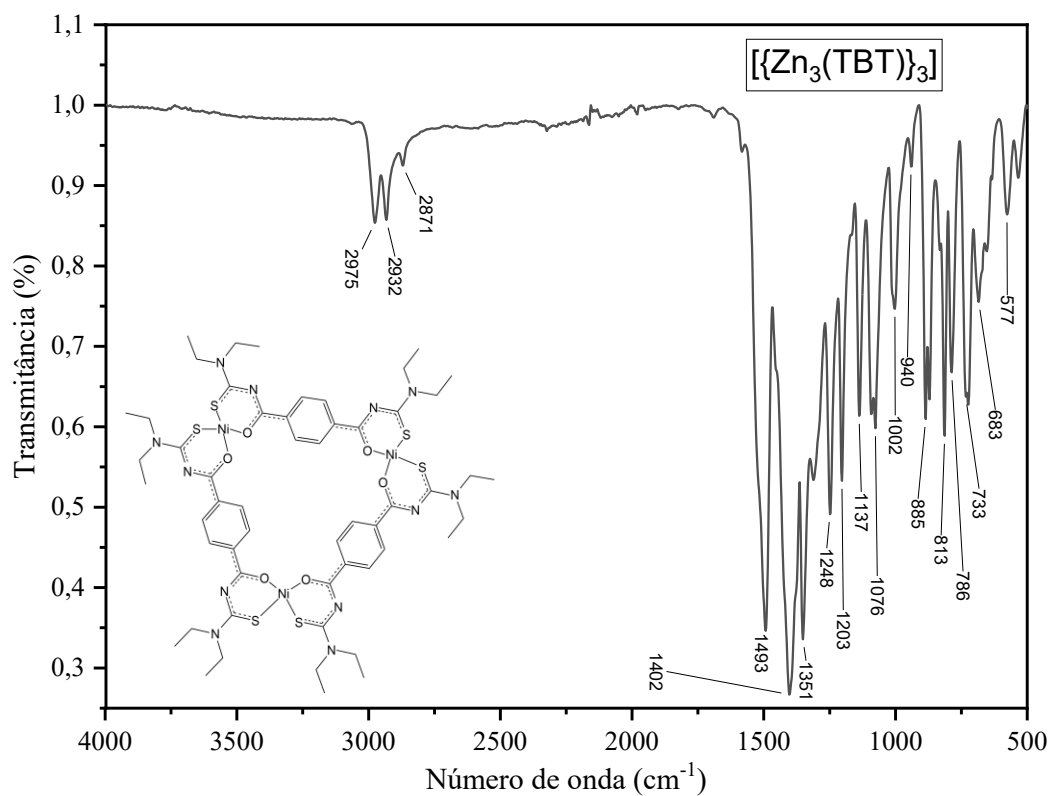
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura A3 - Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (**2**) (cm^{-1}).



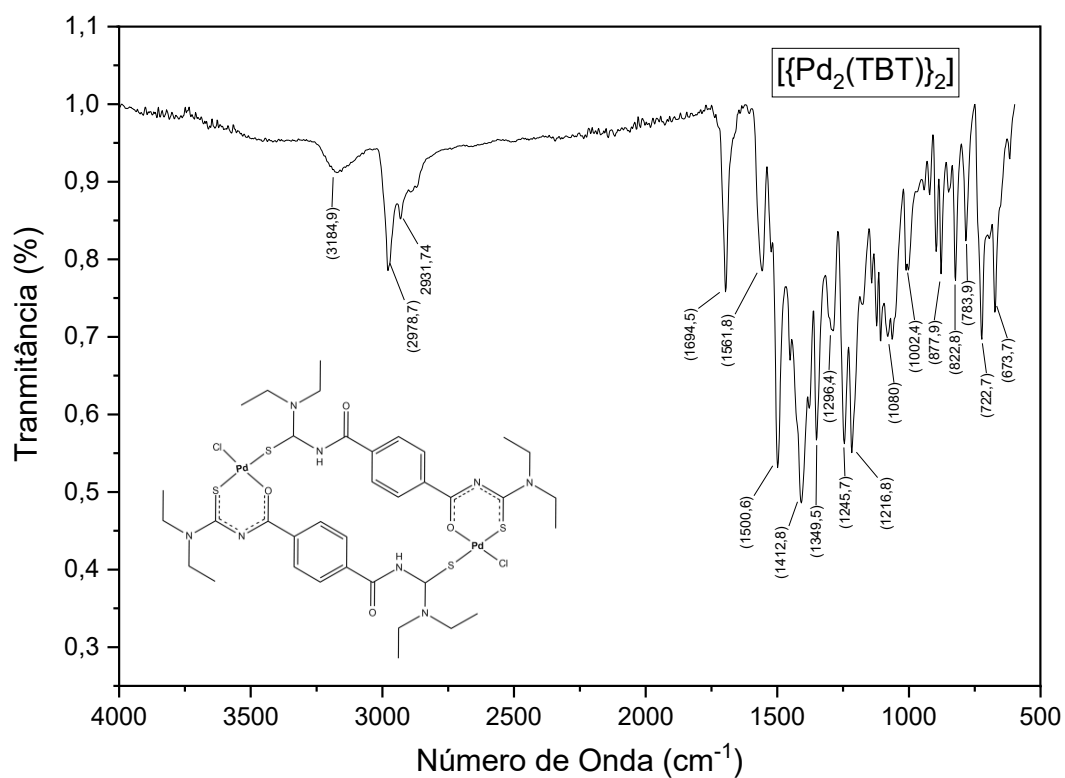
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura A4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_2]$ (**3**) (cm^{-1}).



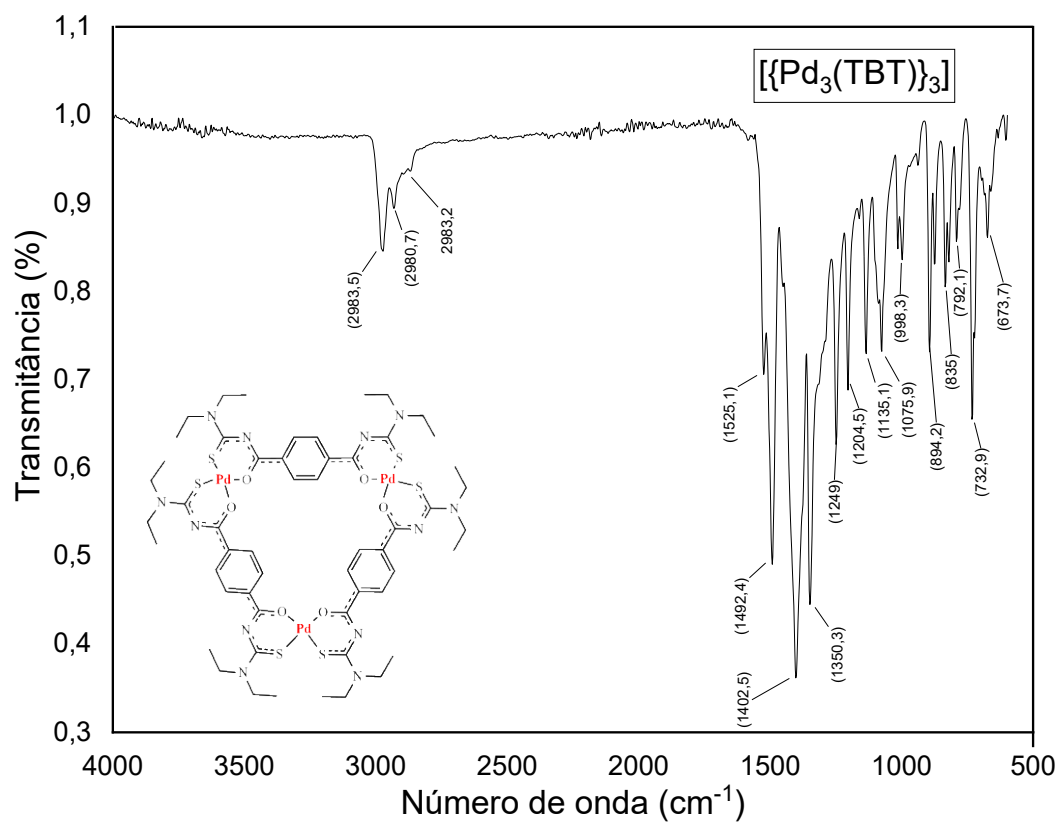
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura A5 - Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\{Pd(TBT)\}_2]$ (**3**) (cm^{-1}).



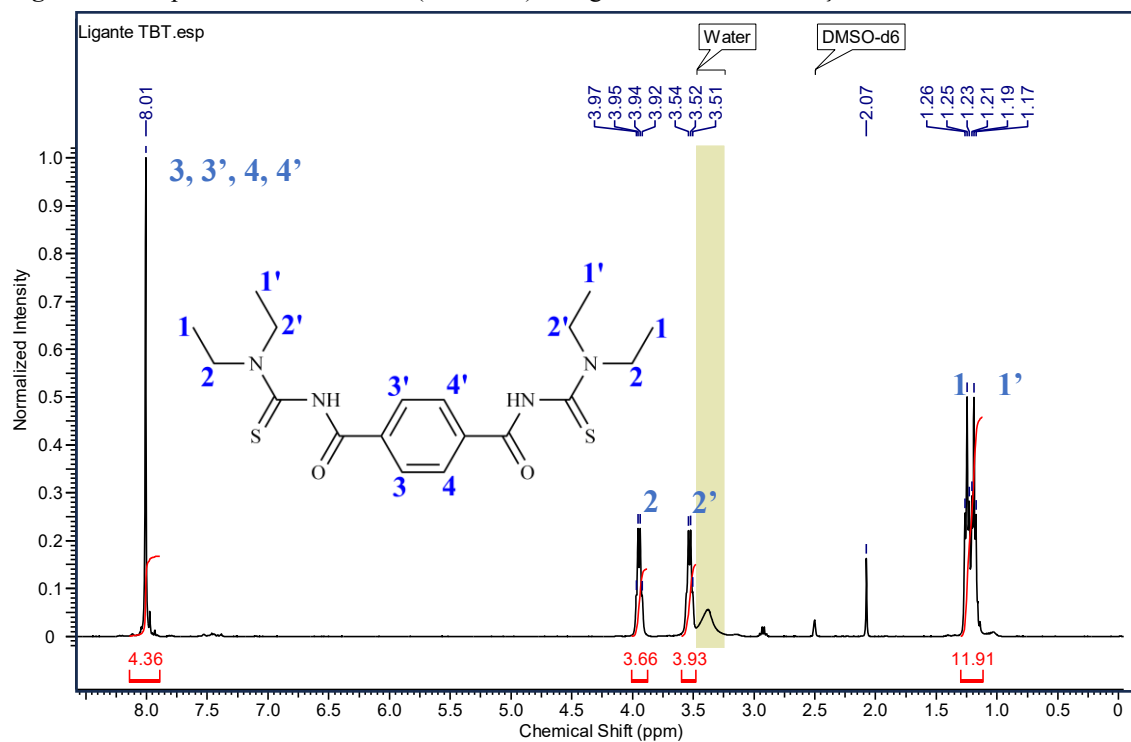
Fonte: Dados da pesquisa

Figura A4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_2]$ (**3**) (cm^{-1}).



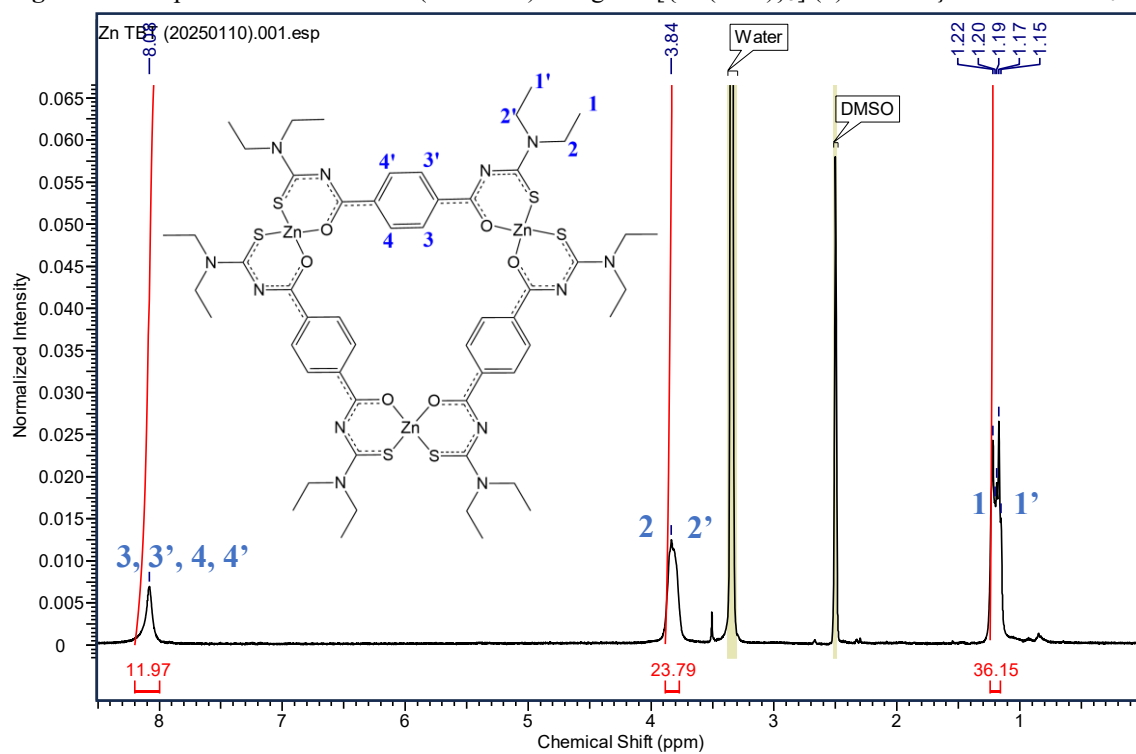
APÊNDICE B – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Figura B1 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do ligante H_2TBT em solução de $\text{DMSO}-d_6$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 4.7 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do ligante $[\{\text{Zn}(\text{TBT})\}_3]$ (**3**) em solução de $\text{DMSO}-d_6$.



Fonte: Dados da pesquisa.

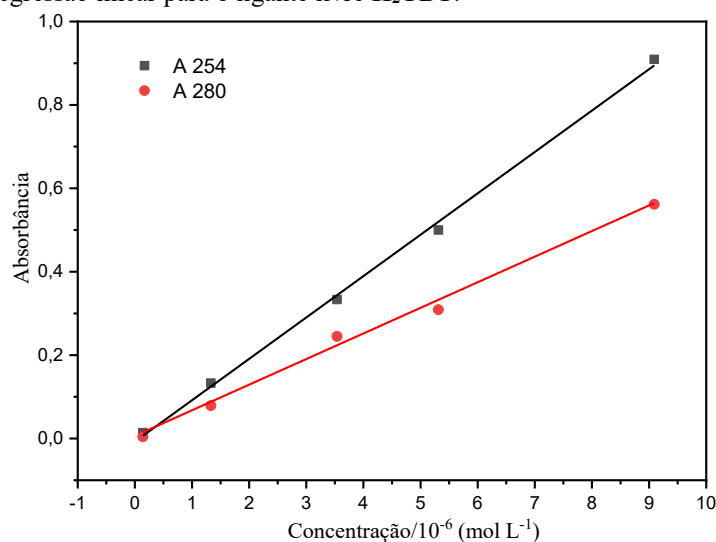
APÊNDICE C – DADOS DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS

Tabela C1 - Dados obtidos através dos espectros eletrônicos para o ligante livre **H₂TBT**.

Ligante H ₂ TBT		
Concentração (10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	A254	A290
0,00003500	0,90909	0,51727
0,00002045	0,5314	0,2845
0,00001362	0,35391	0,18967
0,00005120	0,133	0,071
0,00000539	0,014	0,001

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura C1 - Retas de regressão linear para o ligante livre **H₂TBT**.



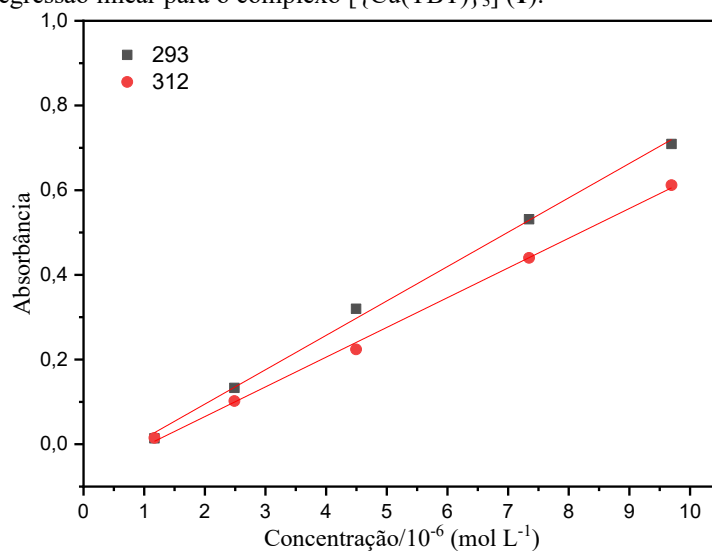
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela C2 - Dados obtidos através dos espectros eletrônicos para o complexo [**{Cu(TBT)}₃**] (1).

Complexo [{Cu(TBT)}₃]		
Concentração (10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	A293	A312
0,000035	0,90909	0,44
0,00002045	0,5314	0,085
0,00001362	0,35391	0,912
0,0000512	0,133	0,224
0,00000539	0,014	0,142

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura C2 - Reta de regressão linear para o complexo $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$ (1).



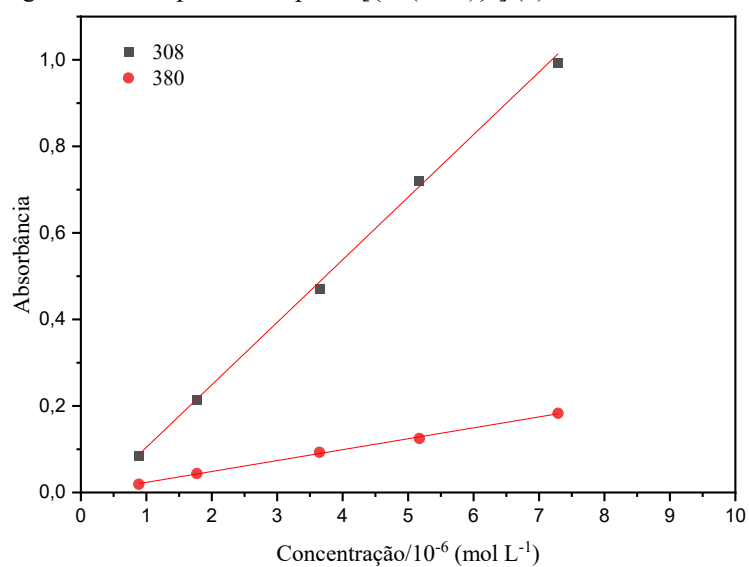
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela C3 - Dados obtidos através dos espectros eletrônicos para o complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (2).

Complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$		
Concentração ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)	A337	A385
8,86459E-07	0,084	0,163
1,77292E-06	0,214	0,125
3,54584E-06	0,471	0,073
5,37248E-06	0,751	0,044
7,09167E-06	0,992	0,016

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura C3 - Reta de regressão linear para o complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$ (2).



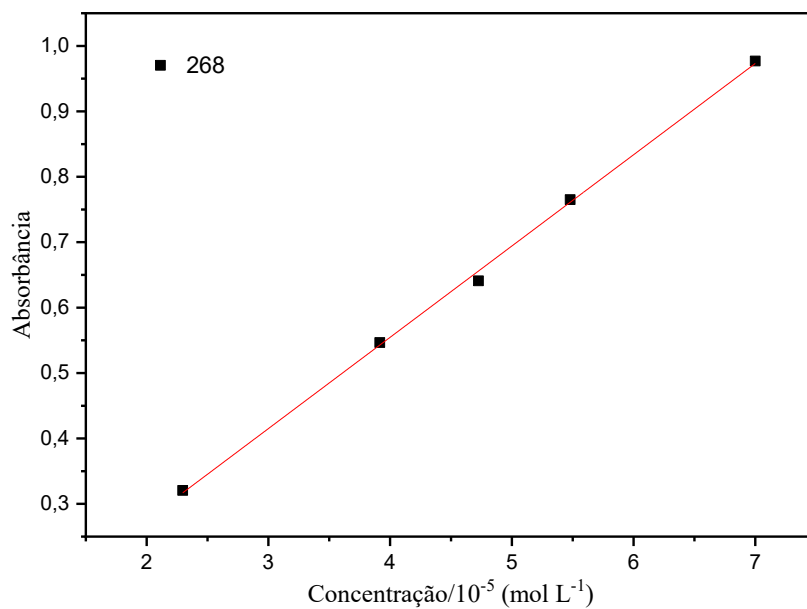
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela C4 - Dados obtidos através dos espectros eletrônicos para o complexo [$\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_2$] (**3**).

Complexo [$\{\text{Pd}(\text{HTBT})\}_2$]	
Concentração ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)	A268
0,000035	0,977
0,000274	0,765
0,000195778	0,5465
0,00029632	0,641
0,000114816	0,3205

Fonte: Dados da pesquisa.

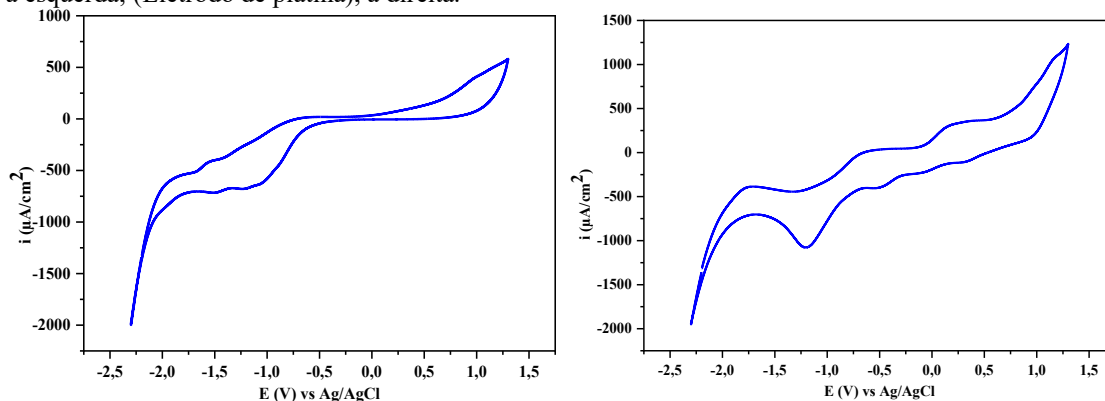
Figura C4 - Reta de regressão linear para o complexo [$\{\text{Pd}(\text{HTBT})\}_2$] (**3**).



Fonte: Dados da pesquisa.

APÊNDICE D – VOLTAMETRIA CÍCLICA

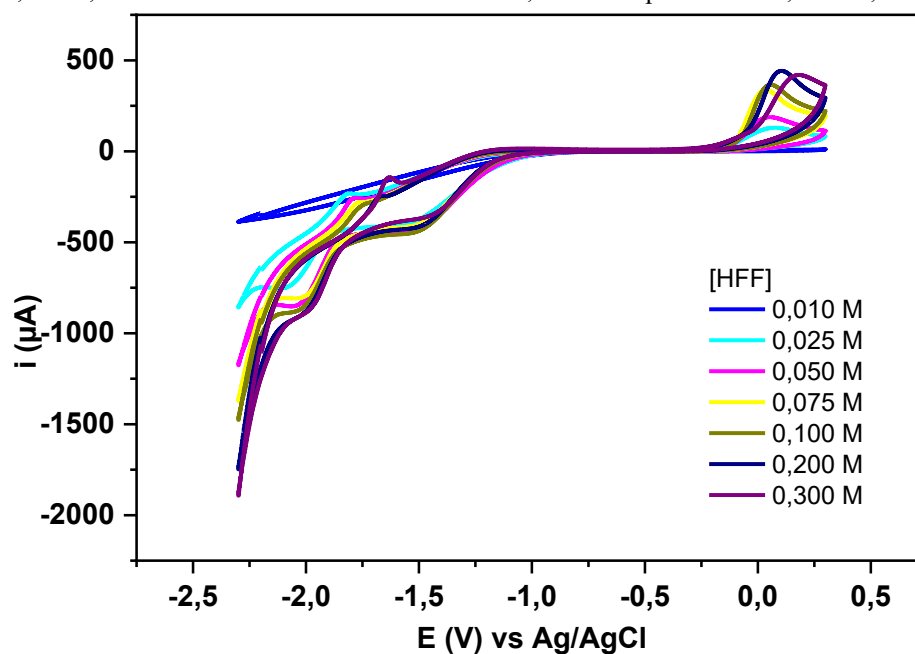
Figura D1 - Comparação dos Voltamogramas do complexo $[\{Cu(TBT)\}_3]$ (1) 0,6 M para concentração de eletrólitos de 0,3 M. Velocidade de varredura 100 mV/S, Janela de potencial: -2,6 V a 1 V. (ITO como eletrodo), à esquerda; (Eletrodo de platina), à direita.



Fonte:

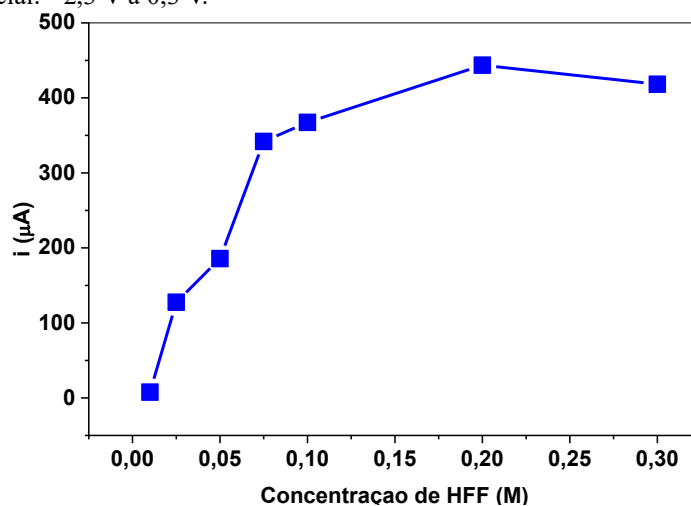
Dados da pesquisa

Figura D2 - Comparação dos Voltamogramas do complexo $[\{Ni(TBT)\}_3]$ (2) 0,6 M para concentrações de eletrólito de 0,01 à 0,3 M. Velocidade de varredura 100 mV/S, Janela de potencial: -2,3 V a 0,3 V.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura D3 - Comparação das correntes observadas para o pico de maior intensidade nos Voltamogramas do complexo $[\{Ni(TBT)\}_3]$ (2) 0,6 M para concentrações de eletrólito de 0,00 à 0,3 M. Velocidade de varredura 100 mV/S, Janela de potencial: -2,3 V a 0,3 V.



Fonte: Dados da pesquisa.

APÊNDICE E – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

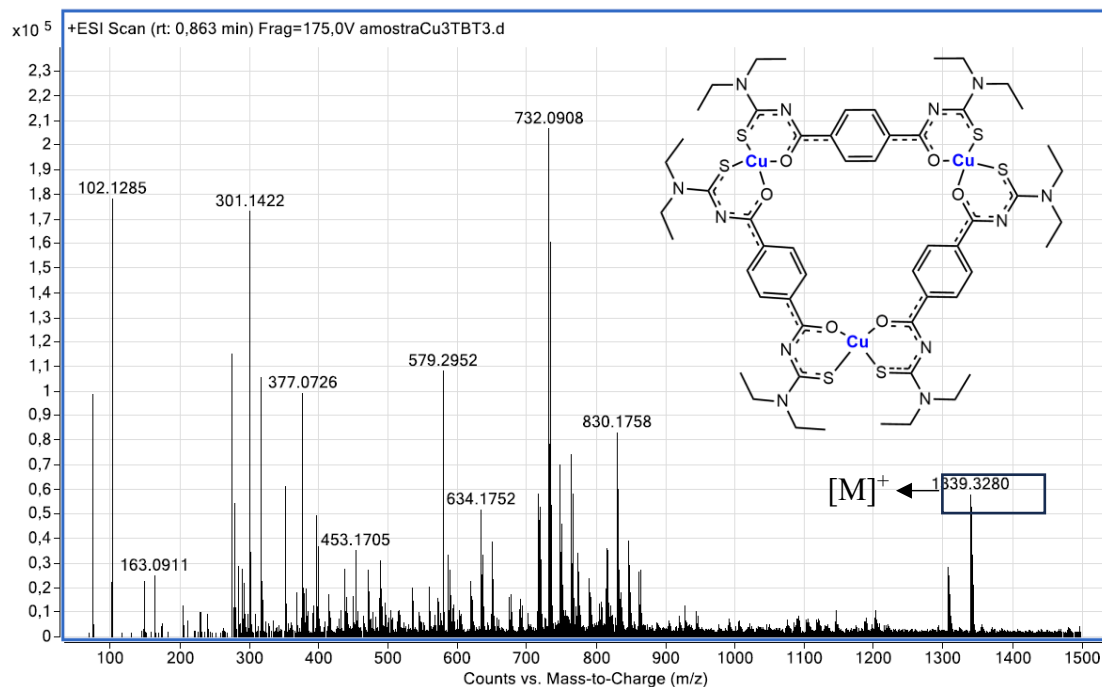
Tabela E1 – Dados de refinamento da estrutura cristalina do complexo [$\{\text{Pd}(\text{HTBT})\}_2$] (**4**) e [$\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3$] (**5**).

	[$\{\text{Pd}(\text{HTBT})\}_2$]	[$\{\text{Pd}(\text{TBT})\}_3$]
Fórmula	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{PdS}_2$	$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Pd}_3\text{S}_6$
Massa Molar	535,39	1496.79
Sistema Cristalino	monoclínico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
a (Å)	14,5230(6)	14.7967(3)
b (Å)	17,9922(7)	18.3897(4)
c (Å)	18,7537(8)	28.5517(6)
α (°)	90	90
β (°)	109,5310(10)	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	4618.4(3)	7769.1(3)
Z	8	4
ρ_{calcd} (g·cm ⁻³)	1,540	1.280
μ (mm ⁻¹)	1,120	0.894
Reflexões Coletadas	52483	658017
Reflexões independentes/ R_{int}	9473 [$R_{\text{int}} = 0,0409$, $R_{\text{sigma}} = 0,0332$]	19839 [$R_{\text{int}} = 0.3351$, $R_{\text{sigma}} = 0.1114$]
Dados/restrições/parâmetros.	9473/0/513	19839/6/704
Correção de Absorção	Multi-scan	
Transmissão max/min.	0,5304 e 0,7454	
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0524	0.0555
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1392	0.1429
GOF	1,137	0.853

Fonte: Dados da pesquisa.

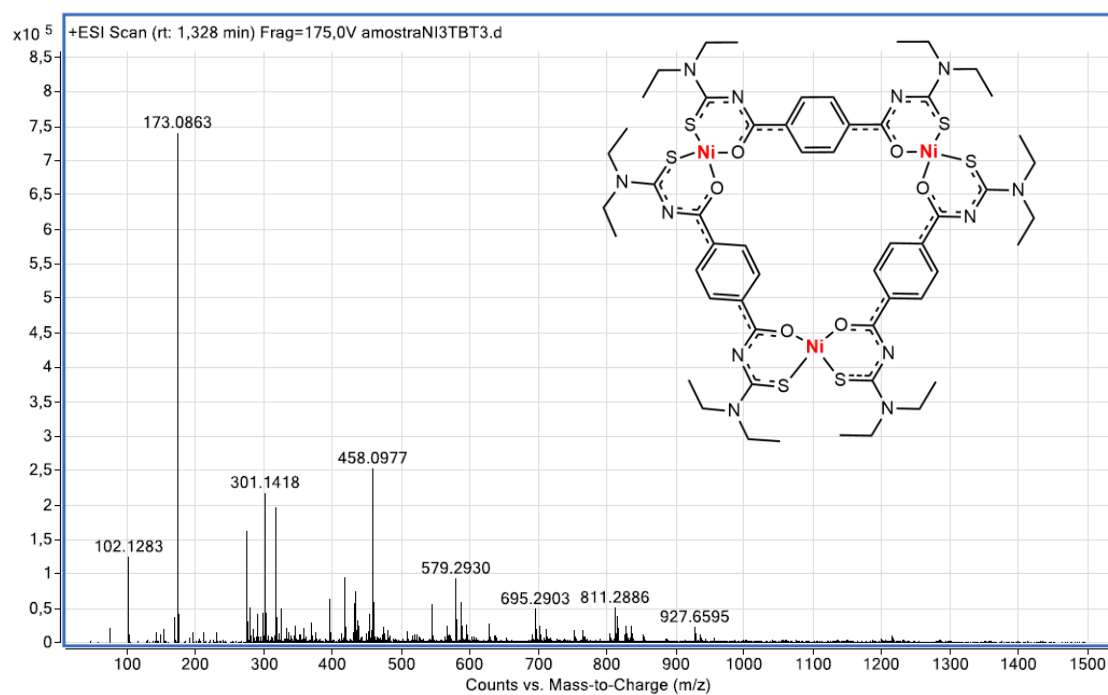
APENDICE F – ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Figura F1 - Espectro de massas ESI(+) do complexo $[\{\text{Cu}(\text{TBT})\}_3]$.



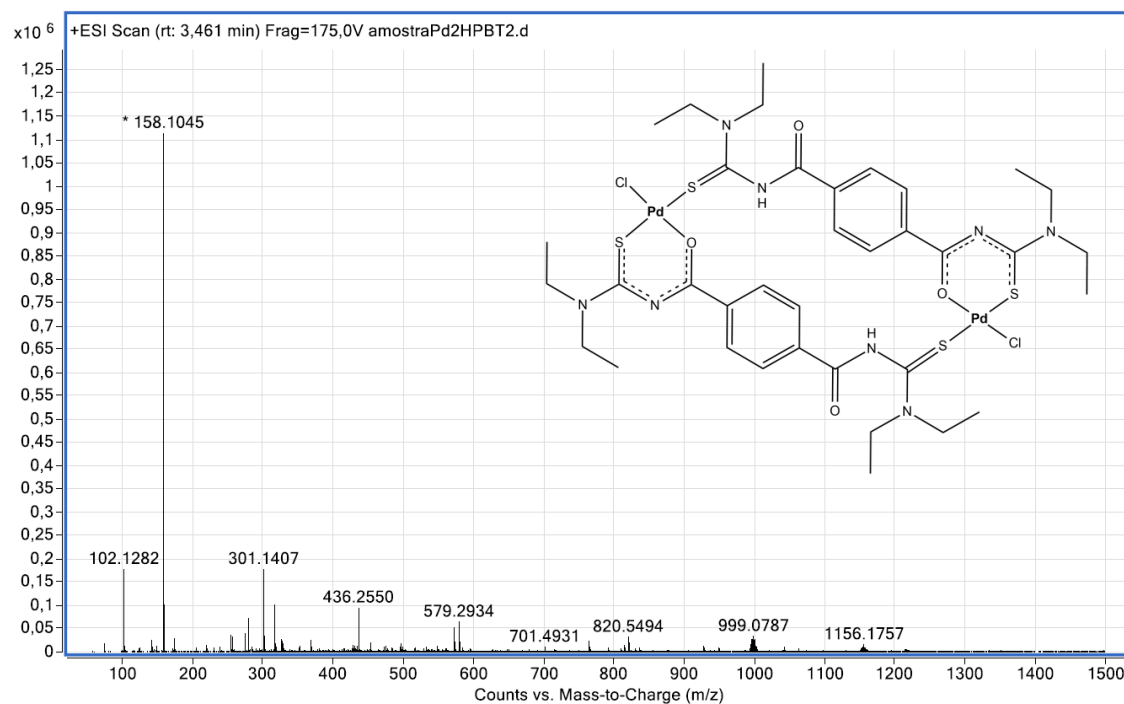
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura F2 - Espectro de massas ESI(+) do complexo $[\{\text{Ni}(\text{TBT})\}_3]$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura F3 - Espectro de massas ESI(+) do complexo $[\{\text{PdCl}(\text{HTBT})\}_2]$.



Fonte: Dados da pesquisa.