



Para: Presidente da Câmara Departamental do DQ-UFMG
Prof. Dario Windmoller
De: Prof^a Cynthia Lopes M. Pereira
Assunto: Iniciação Científica Voluntária

Belo Horizonte, 17 de março de 2016

Prezado Prof. Dario,

Encaminho para a avaliação por esta Câmara Departamental o projeto de Pesquisa Intitulado “Estudo de Magnetos Moleculares Multifuncionais e seus Sistemas Híbridos”, bem como dois planos de trabalho para o cadastro de dois estudantes de Iniciação Científica Voluntária (ICV), que irão atuar neste departamento segundo as normas do Edital Prpq-2014- ICV. Os planos de trabalho intitutados são: “Estudo de Magnetos Moleculares Multifuncionais” e “Síntese de redes de coordenação metalorgânicas”. Os estudantes já foram selecionados, estão regularmente matriculados na Universidade Federal de Minas Gerais e são eles: Vitor Magno Moreira Barbosa, aluno do curso de Engenharia Química, matrícula nº 2015018195 e Pedro Ribeiro Motta, aluno do curso de Química, matrícula nº 2015032082.

Certa de poder contar com a sua colaboração, agradeço antecipadamente.


Prof^a Cynthia Lopes Martins Pereira

Edital Prpq UFMG-2014

Edital de Fluxo Contínuo- ICV

Projeto apoiado

**Estudo de Magnetos Moleculares Multifuncionais e
Seus Sistemas Híbridos**

Coordenadora: Prof^ª Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira

**Instituição proponente: Departamento de Química, Instituto de
Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais.**

Belo Horizonte, 16 de março de 2016

1. Resumo

Este projeto é parte integrante do projeto “Estudo de Magnetos Moleculares Multifuncionais e Seus Sistemas Híbridos”, aprovado na CNPq, edital Bolsa de Produtividade em Pesquisa 2015.

2. Introdução

O *design* e a síntese de novos materiais multifuncionais de base molecular tem experimentado um rápido desenvolvimento após os avanços nas áreas de química de coordenação, química supramolecular e engenharia de cristais [1].

O conhecimento das diferentes classes de ligantes orgânicos, dos diferentes tipos de íons metálicos e das condições do meio reacional tem impulsionado o desenvolvimento de vários compostos de coordenação que podem servir como precursores ou blocos construtores para originar arquiteturas moleculares maiores e mais complexas. Estas últimas, também conhecidas como redes de coordenação metalorgânicas, podem ser multifuncionais, isto é, podem possuir pelo menos duas propriedades de interesse associadas [2].

As redes de coordenação metalorgânicas podem apresentar diferentes dimensionalidades, sendo unidimensionais ou cadeias (1D), bidimensionais ou planos (2D), ou tridimensionais (3D), dependendo do tipo de precursor e de suas reações posteriores com outros íons metálicos e ligantes orgânicos, solventes, etc, e também das condições de síntese [2]. Entretanto, sistemas discretos, ou seja, que se apresentam como moléculas isoladas dentro do cristal também podem ser obtidos [3]. Em geral, as propriedades dos compostos variam com o tipo de arquitetura molecular obtida.

A aplicabilidade dos compostos de coordenação moleculares e supramoleculares é extremamente ampla. Pode-se citar alguns exemplos, como redes nanoporosas como sensores [4], compostos fotoativos [5], condutores elétricos [6], biologicamente ativos frente às células tumorais [7], magnéticos [8], catalíticos para diversos fins [9], etc.

Entretanto, a obtenção de um material multifuncional e que apresente sinergismo entre suas propriedades permanece ainda como um desafio em várias áreas.

Uma estratégia para produzir esses ímãs moleculares consiste em se utilizar ligantes que funcionem como “pontes” entre centros metálicos paramagnéticos. Por exemplo, a “ponte” oxamato (Figura 1) apresenta grande versatilidade nos seus modos de coordenação (monodentado, bidentado, bismonodentado, bisbidentado), permitindo a deslocalização eletrônica e sendo bastante eficiente na transmissão do momento magnético entre unidades portadoras de spin [8,10]. Modificações no grupo R, geralmente um grupo aromático, podem maximizar ou minimizar a interação magnética entre os centros metálicos [11].

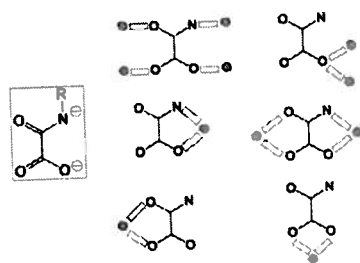


Figura 1. Representação esquemática dos modos de coordenação do grupo oxamato destacado em amarelo. Bolinhas azuis representam o centro metálico, retângulos cor-de-rosa as ligações coordenadas. R representa um grupo aromático.

Associada à estratégia da utilização das pontes do tipo oxamato, dois tipos principais de ligantes podem ser obtidos: (i) flexível, ou não rígido; (ii) ligantes rígidos. No primeiro caso, uma ou mais ligações simples são capazes de girar, levando a diferentes conformações, dependendo de um fator externo, como por exemplo, o pH [12]. Ligantes flexíveis têm sido pouco usados em magnetoquímica devido à dificuldade que se tem em prever, “a priori”, as estruturas moleculares finais, que são decorrentes das distintas configurações que podem ser adotadas pelo ligante segundo noções da química supramolecular. Entretanto, esta flexibilidade química, além de proporcionar novas arquiteturas moleculares, possibilita o estudo de diversas aplicações além do magnetismo para estes compostos, por exemplo, na catálise bifásica e preparo de emulsões [12].

O segundo tipo envolve ligantes rígidos, isto é, não flexíveis e que retêm sua conformação química mesmo variando-se os fatores externos. Estudar estes ligantes é muito importante para a racionalização das propriedades magnéticas no estado sólido, além do potencial desenvolvimento de novas tecnologias.

3. Justificativa

A presente proposta envolve a utilização da química de coordenação para o estudo dos compostos supramoleculares multifuncionais. Para ambos, este projeto visa o planejamento, preparação, caracterização química, estudo das propriedades magnéticas e descoberta de novas propriedades, como por exemplo, estudos da atividade catalítica frente a reações para oxidação de contaminantes em efluentes. A proposta consiste em agregar ao magnetismo outras propriedades pouco exploradas nestes materiais.

Do ponto de vista acadêmico-científico, a formação de estudantes capacitados para trabalharem na área de química de coordenação também consiste numa das justificativas deste trabalho.

4. Objetivos

O objetivo geral deste projeto consiste no desenvolvimento de novos compostos de coordenação supramoleculares multifuncionais para aplicação em magnetismo.

Os objetivos acadêmicos e científicos são:

- 1) Síntese e caracterização de novos ligantes e precursores para a obtenção de compostos magnéticos moleculares multifuncionais.
- 2) Síntese e caracterização de nanomoléculas e redes de coordenação metalorgânicas de diferentes dimensionalidades de rede (sistemas 1D, 2D e 3D);
- 3) Estudo das propriedades magnéticas;
- 4) Contribuir para a formação de estudantes de iniciação científica, com capacidade para desenvolver trabalhos e resolver problemas que envolvam a química de coordenação, além de prepara-los para a pós-graduação.

5. Metodologia

A metodologia a ser utilizada no desenvolvimento deste projeto consiste nas seguintes etapas:

5.1) Síntese dos ligantes: Neste trabalho são propostas as sínteses dos ligantes *o-edpba* (2,2'-etilenodifenilenobis(oxamato)), [12], e *fenox* (4-hidroxi-1-fenileno(oxamato)), mostrados na Figura 2.

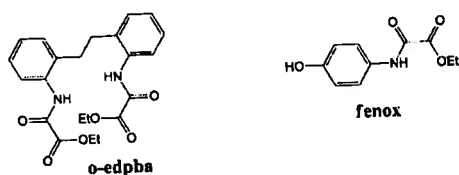


Figura 2. Representação estrutural de alguns dos ligantes a serem utilizados neste trabalho.

5.2) Síntese dos precursores

Compostos de coordenação, na forma mononuclear ou dinuclear, poderão ser sintetizados de acordo com as metodologias já empregadas para compostos derivados de ligantes oxamato [13].

Na construção desses novos precursores os íons metálicos utilizados serão: Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} . Portanto, espera-se que dois tipos de precursores sejam obtidos: dinucleares do tipo $[(\text{M}_2\text{L}_2)]^{4-}$ ou $[(\text{M}_2\text{L}_2)]^{2-}$ e mononucleares do tipo $[(\text{ML})]^{2-}$ ou $[(\text{ML})]^{-}$ se o íon metálico for divalente ou trivalente, respectivamente.

A escolha destes metais se deve aos valores de spin (S) que os mesmos apresentam. Os derivados de lantanídeos são muito interessantes do ponto de vista magnético e fotomagnético, pois possuem altos valores de S, além de anisotropia magnética e luminescência. Nesta etapa serão também realizados testes de cristalização a partir das técnicas de evaporação, difusão lenta e síntese hidrotermal visando a obtenção de monocristais apropriados para a difração de raios X para determinação estrutural.

5.3) Síntese de nanomoléculas e de redes de coordenação metalorgânicas

Nanomoléculas são entidades da ordem de nanômetros, caracterizadas por estarem isoladas na rede cristalina nas três direções do espaço. O controle da obtenção de nanomoléculas heterobimetálicas ainda é um desafio. Neste projeto pretende-se sintetizar sistemas nanomoleculares e também sistemas estendidos, como nanofios ou redes de coordenação nanoporosas. Para isso será feita a reação dos precursores com íons metálicos distintos, como Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} .

5.4) Caracterização química e magnética

Todos os compostos de coordenação serão caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (quando necessário), análise térmica, espectrometria de massas, difração de raios X de policristais e também de monocristais, quando estes forem obtidos. Para a obtenção dos monocristais também serão realizadas sínteses em condições hidrotermais, visando o maior controle dos parâmetros de cristalização (temperatura, pressão, tempo, etc).

Os estudos magnéticos dos compostos e dos sistemas híbridos serão feitos através das medidas de magnetização em função da temperatura, e também em função do campo magnético aplicado. Estes estudos poderão ser realizados no departamento de Química da UFMG

6. Referências bibliográficas

- [1] (a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH Press: New York, 1995; (b) J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151; (c) G. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342.
- [2] (a) G. Kumar, R. Gupta, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 9403; (b) T.R. Cook, Y.-R. Zheng, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734.
- [3] (a) T. Lis. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 2042; (b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak. *Nature* **1993**, *365*, 141; (c) T. Glaser, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116.

- [4] (a) S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 44; (b) J. Ferrando-Soria, P. Serra-Crespo, M. de Lange, J. Gascon, F. Kapteijn, M. Julve, J. Cano, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, Y. Journaux, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15301.
- [5] (a) W. Kaszub, A. Marino, M. Lorenc, E. Collet, E.G. Bagryanskaya, E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, M.V. Fedin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10636; (b) A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathoniere, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3453.
- [6] (a) C. Herrmann, J. Elmisz, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10456; (b) J. Camarero, E. Coronado, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1678.
- [7] P.C.A. Bruijninx, P.J. Sadler, *Curr. Opin. Chem. Bio.* **2008**, 12(2), 197.
- [8] M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, F.R. Fortea-Pérez, S.-E. Stiriba, W. P. Barros, H. O. Stumpf, L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, G. de Munno, D. Armentano, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 303, 110.
- [9] (a) M.T. Albelda, J. C. Frías, E. García-España, H. –J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3859; (b) J. Ivar van der Vlugt, F. Meyer, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 22, 191.
- [10] (a) M.C. Dul, E. Pardo, R. Lescouezec, Y. Journaux, J. F. Sória, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C.L.M. Pereira, H.O. Stumpf, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2281; (b) W. X. C. Oliveira, M. A. Ribeiro, C.B. Pinheiro, M.M. da Costa, A. P. S. Fontes, W.C. Nunes, D. Cangussu, M. Julve, H.O. Stumpf, C.L.M. Pereira, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 1325.
- [11] B. Brauer, F. Weigend, M. Fittipaldi, D. Gatteschi, E. J. Reijerse, A. Guerri, S. Ciattini, G. Salvan, T. Ruffer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(15), 6633.
- [12] W.D. do Pim, W.X.C. Oliveira, M.A. Ribeiro, E.N. de Faria, I.F. Teixeira, H.O. Stumpf, R.M. Lago, C.L.M. Pereira, C.B. Pinheiro, J.C.D. Figueiredo-Júnior, W.C. Nunes, P.P. De Souza, E.F. Pedroso, M. Castellano, J. Cano, M. Julve, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10778-10780.
- [13] (a) M. Castellano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, C. Mathoniere, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, L. Canadillas-Delgado, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11035; (b) M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, F.R. Fortea-Pérez, S.-E. Stiriba, M. Julve, F. Lloret, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 510; (c) H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6738; (d) S. Dehrs, H. L. C. Deltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 296, 24.

7. Cronograma de execução

O cronograma de atividades para 12 meses é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Cronograma de execução da proposta.

	Meses											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Síntese dos ligantes	x	x	x	x								
Síntese dos precursores		x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Síntese das redes de coordenação metalorgânicas			x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Caracterização química, estrutural e espectroscópica			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Caracterização magnética					x	x	x	x	x	x	x	
Participação em congressos										x		
Relatório de atividades final												x

Plano de Trabalho para o Estudante de Iniciação Científica Voluntária 1

Edital PRPq- 2014

Projeto: Estudo de Magnetos Moleculares Multifuncionais

Coordenadora do Projeto: Prof^a Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira

Objetivos: Proporcionar ao estudante de iniciação científica a aprendizagem de novas técnicas de síntese e caracterização de compostos de coordenação, bem como o estudo de suas propriedades magnéticas. Despertar a vocação do estudante para a área científica; estimular o pensamento científico, bem como a resolução de problemas; preparar o aluno para a pós-graduação.

Metodologia:

O aluno desenvolverá a síntese de compostos de coordenação envolvendo o ligante **fenox** (=4-hidroxifenileno(oxamato) de etila), que permitirá a obtenção de estruturas químicas supramoleculares visando a produção de compostos multifuncionais. Serão sintetizados íons magnéticos contendo este ligante e íons lantanídeos, como $M = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} , Gd^{3+} originando compostos do tipo $[\text{catM}(\text{ligante})_4]$ (cat= cátion, como Na^+ , Bu_4N^+). A partir destes compostos serão sintetizadas redes de coordenação metalorgânicas unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D), envolvendo a reação destes blocos construtores com metais magneticamente anisotrópicos como $M = \text{Co}^{2+}$. As atividades propostas para o estudante estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Cronograma de descrição das atividades, onde os meses do ano foram agrupados em bimestres.

	Bimestres					
	1	2	3	4	5	6
Pesquisa bibliográfica	x	x	x	x	x	x
Síntese do ligante	x	x				
Síntese dos precursores		x	x	x	x	
Síntese das redes de coordenação metalorgânicas			x	x	x	x
Caracterização química, estrutural, espectroscópica e magnética		x	x	x	x	x
Participação em congressos					x	
Participação da semana de iniciação científica						x
Relatório de atividades final						x

Descrição do processo de orientação

O aluno desenvolverá suas atividades em laboratório de pesquisa do Departamento de Química da UFMG, que dispõe do ambiente adequado para o desenvolvimento de sínteses orgânicas e inorgânicas, além dos instrumentos adequados (agitadores magnéticos, condensadores, evaporador rotativo, entre outros).

Inicialmente a orientadora irá explicar ao aluno como é feita uma pesquisa bibliográfica sobre o tema em estudo, e o auxiliará a utilizar algumas das bases de dados disponíveis (site de periódicos da Capes, SCIfinder scholar, *ISI web of science*) para poder se atualizar sobre o assunto. Durante toda a vigência da bolsa o aluno será encorajado a permanecer atualizado sobre o tema em estudo.

Em seguida, o aluno será acompanhado em laboratório para o desenvolvimento das atividades experimentais, onde a orientadora irá explicar todos os procedimentos a serem realizados. Para cada tarefa nova a ser apresentada ao estudante, a orientadora estará presente no laboratório para auxiliá-lo, acompanhá-lo durante a realização da tarefa além de dar todas as instruções necessárias ao bom andamento do experimento.

O aluno será instruído a enviar suas amostras para caracterização química na Central Analítica do Departamento de Química sob a supervisão da orientadora, e após receber os resultados será encorajado a inicialmente buscar suas próprias respostas, baseando-se nos conhecimentos adquiridos durante o curso de graduação, para, em seguida, discutir os resultados com a orientadora.

O aluno irá apresentar seus resultados nas formas escrita (relatórios de atividades) e oral (apresentações para reuniões de grupo). Dependendo dos resultados alcançados, seu trabalho poderá ser submetido para divulgação em evento nacional de divulgação científica, como por exemplo, na reunião anual ou regional da Sociedade Brasileira de Química, e posteriormente, servirão para elaboração de um artigo científico a ser submetido para revista internacional indexada.

Plano de Trabalho para o Estudante de Iniciação Científica Voluntário 2

Edital PRPq- 2014

Projeto: Síntese de redes de coordenação metalorgânicas

Coordenadora do Projeto: Prof^a Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira

Objetivos: Proporcionar ao estudante de iniciação científica a aprendizagem de novas técnicas de síntese e caracterização de compostos de coordenação, bem como o estudo de suas propriedades magnéticas; despertar a vocação do estudante para a área científica; estimular o pensamento científico, bem como a resolução de problemas; preparar o aluno para a pós-graduação.

Metodologia:

O aluno desenvolverá a síntese de compostos de coordenação envolvendo o ligante o-edpba e derivados (=2,2'-etilenodifenilenobis(oxamato)), um ligante flexível, o que permite a obtenção de sistemas dinucleares. Serão sintetizados sistemas contendo este ligante com metais M como M= Dy³⁺, Eu³⁺, Pd²⁺ originando compostos provavelmente do tipo [cat₁₀M₂(ligante)₄] ou [cat₄M₂(ligante)₂] (cat= Bu₄N⁺ e PPh₄P⁺). Serão realizados estudos para o aumento da dimensionalidade de rede através da reação entre este sistema e outros íons metálicos divalentes, como Co²⁺ e Mn²⁺.

Os compostos serão isolados e caracterizados pelos métodos usuais para a determinação da estrutura molecular de compostos de coordenação. As atividades propostas para o estudante estão apresentadas de forma sucinta na tabela 1.

Tabela 1. Cronograma de descrição das atividades, onde os meses do ano foram agrupados em bimestres.

	Bimestres					
	1	2	3	4	5	6
Pesquisa bibliográfica	x	x	x	x	x	x
Síntese dos ligantes	x	x				
Síntese dos precursores		x	x	x	x	
Síntese de sistemas polinucleares			x	x	x	x
Caracterização química, estrutural e espectroscópica		x	x	x	x	x
Participação da semana de iniciação científica						x
Relatório de atividades final						x

Descrição do processo de orientação

O aluno desenvolverá suas atividades em laboratório de pesquisa do Departamento de Química da UFMG, que dispõe do ambiente adequado para o desenvolvimento de sínteses orgânicas e inorgânicas, além dos instrumentos adequados (agitadores magnéticos, condensadores, evaporador rotativo, entre outros).

Inicialmente a orientadora irá explicar ao aluno como é feita uma pesquisa bibliográfica sobre o tema em estudo, e o auxiliará a utilizar algumas das bases de dados disponíveis (site de periódicos da Capes, SCI finder scholar, *ISI web of science*) para poder se atualizar sobre o assunto. Durante toda a vigência da bolsa o aluno será encorajado a permanecer atualizado sobre o tema em estudo.

Em seguida, o aluno será acompanhado em laboratório para o desenvolvimento das atividades experimentais, onde a orientadora irá explicar todos os procedimentos a serem realizados para a execução das tarefas propostas. Para cada tarefa nova que for apresentada ao estudante, a orientadora estará presente no laboratório para auxiliá-lo, acompanhá-lo durante a realização da tarefa além de dar todas as instruções necessárias ao bom andamento do experimento.

O aluno será orientado a enviar suas amostras para caracterização química na Central Analítica do Departamento de Química sob a supervisão da orientadora, e após receber os resultados será encorajado a inicialmente buscar as respostas sozinho, baseando-se nos conhecimentos adquiridos durante o curso de graduação, para, em seguida, discutir os resultados com a orientadora.

O aluno será orientado a apresentar seus resultados, tanto na forma escrita (relatórios de atividades) quanto na forma oral (apresentações para reuniões de grupo). Dependendo dos resultados alcançados, seu trabalho poderá ser submetido para divulgação em evento nacional de divulgação científica, como por exemplo, na reunião anual ou regional da Sociedade Brasileira de Química, e posteriormente, servirão para elaboração de um artigo científico a ser submetido para revista internacional indexada.