

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE UM POLÍMERO DE COORDENAÇÃO CONTENDO COBALTO(II) E COBRE(II)

Tamiris T. da Cunha, Humberto O. Stumpf e Cynthia L. M. Pereira*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Heber S. Pires e Luiz F. C. de Oliveira

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, 36036-900 Juiz de Fora - MG, Brasil

Emerson F. Pedroso

Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 30421-169 Belo Horizonte - MG, Brasil

Wallace C. Nunes

Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-346 Niterói - RJ, Brasil

Recebido em 6/2/12; aceito em 26/4/12; publicado na web em 10/8/12

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF A COORDINATION POLYMER CONTAINING COBALT(II) AND COPPER(II). This work describes the synthesis and characterization of two new compounds with ligand *opy* (*N*-(2-pyridyl)oxamate): the copper(II) precursor $[Me_4N]_2[Cu(opy)_2] \cdot 5H_2O$ and $Co^{II}Cu^{II}$ coordination polymer $\{[CoCu(opy)_2]\}_n \cdot 4nH_2O$. This latter compound was obtained by reaction of $[Me_4N]_2[Cu(opy)_2] \cdot 5H_2O$ and $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in water. The heterobimetallic $Co^{II}Cu^{II}$ chain was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, thermogravimetry and magnetic measurements. Magnetic characterization revealed typical behavior of one-dimensional (1D) ferrimagnetic chain as shown in the curves of temperature (T) dependence of magnetic susceptibility (χ_M), in the form of $\chi_M T$ versus T, and dependence of magnetization (M) with applied field (H).

Keywords: molecule-based magnet; one-dimensional system; magnetic properties.

INTRODUÇÃO

Polímeros de coordenação são construídos a partir de ligantes orgânicos e íons metálicos.¹ Eles também são conhecidos como redes de coordenação metalorgânicas, onde as ligações podem se estender infinitamente em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D), dependendo do tipo de ligante e da esfera de coordenação do metal.² Se estes íons metálicos coordenados forem paramagnéticos, a molécula resultante pode se comportar como um magneto, sendo assim denominados magnetos moleculares.³

As ligações covalentes têm um papel muito importante na construção destas arquiteturas moleculares estendidas, mas também não podem ser negligenciadas as interações não covalentes do tipo Van der Waals, por exemplo, as ligações de hidrogênio.⁴ Diversos tipos de ligantes podem ser empregados na construção de redes metalorgânicas poliméricas, porém só vão ser enfocados aqui aqueles contendo "pontes" do tipo oxamato ($NHC_2O_3^{2-}$), que é bastante similar ao oxalato ($C_2O_4^{2-}$), onde um átomo de oxigênio é substituído por um de nitrogênio.⁵ Esta substituição possibilita a inserção de grupos orgânicos, como anéis aromáticos ou grupos alifáticos que podem alterar algumas de suas propriedades como, por exemplo, alterando a densidade eletrônica em um átomo ou outro, o que influencia fortemente nas propriedades magnéticas do composto.⁶ Outra grande vantagem proveniente da inserção de grupos químicos se situa em uma possibilidade de controle das interações intermoleculares.

Os ligantes do tipo oxamato têm se mostrado bastante versáteis, pois vários tipos de sistemas com diferentes arquiteturas de rede têm sido sintetizados. Podem-se citar alguns exemplos de sistemas infinitos como os polímeros de coordenação unidimensionais ou cadeias

(1D),⁷ os sistemas bidimensionais ou planos (2D),⁸ as redes poliméricas tridimensionais entrelaçadas (3D)⁹ e não entrelaçadas,¹⁰ além de helicatos.¹¹ Por consequência, diferentes estruturas moleculares levam à obtenção de sistemas que podem apresentar diferentes propriedades além do magnetismo,¹² como condutividade,¹³ propriedades ópticas,¹⁴ redes porosas para absorção de gases,¹⁵ dentre outros exemplos.¹⁶ Portanto, a escolha do ligante é fundamental para o desenvolvimento de sistemas que apresentem propriedades de interesse que podem culminar, futuramente, num produto tecnologicamente aplicável.

A estratégia empregada na obtenção do polímero de coordenação aqui descrito envolve a síntese de um ligante bifuncional, isto é, que pode ao mesmo tempo realizar ligações covalentes através da ponte oxamato e interações do tipo ligação de hidrogênio através de um grupamento piridina. Sabe-se que anéis pirídnicos são conhecidos por estabelecerem ligações de hidrogênio dentro da estrutura molecular e, também, por se coordenarem aos íons metálicos, podendo conduzir à obtenção de redes supramoleculares.¹⁷ A estrutura molecular do ligante utilizado, intitulado *N*-2-piridil(oxamato) de etila (*opy*), é mostrada na Figura 1.

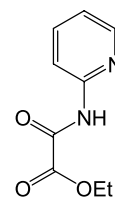


Figura 1. Estrutura molecular do ligante *N*-2-piridil(oxamato)

Neste trabalho também é descrita a síntese, caracterização química e o estudo das propriedades magnéticas do polímero de coordenação

*e-mail: cynthialopes@ufmg.br

unidimensional, $\{[\text{CoCu}(\text{opy})] \cdot 4n\text{H}_2\text{O}\}_n$, onde $\text{opy} = N$ -2-(piridil) oxamato, e seu respectivo precursor, $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ambos inéditos. Uma nova rota sintética para a obtenção do ligante também é apresentada.

PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização das sínteses, todos os reagentes e solventes foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. As sínteses dos compostos foram realizadas de acordo com a metodologia descrita na literatura para compostos similares.¹⁸ A metodologia empregada na síntese do ligante foi modificada com relação à descrição da literatura, pois utilizou-se a 2-aminopiridina e o etiloxalato.¹⁹ Na metodologia adotada partiu-se da 2-aminopiridina, cloreto de etil oxalila e trietilamina, usando tetra-hidrofurano como solvente.

Os espectros na região do infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro Bomem FT IR MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se como suporte pastilhas de KBr. Os resultados foram obtidos acumulando-se 64 *scans*, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Os espectros Raman foram obtidos no aparelho Bruker RFS 100 utilizando-se o laser de $\text{Ne}^{3+}/\text{NAG}$ operando em 1064 nm na região de infravermelho próximo, sendo o detector CCD resfriado em nitrogênio líquido. Os resultados foram obtidos utilizando-se 50 mW de potência do laser, 1024 *scans* acumulados por 30 min e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

O espectro de RMN de ^1H , em DMSO-d_6 , foi feito utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance DRX300, operando com frequência de 300,13 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos a partir do padrão interno TMS (tetrametilsilano) presente no solvente utilizado.

As análises de carbono, nitrogênio e oxigênio foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP, utilizando-se o analisador Perkin Elmer CHNS 2400 série II, temperatura de combustão de 926 °C, temperatura da coluna de redução de 640 °C, hélio como gás de arraste e aproximadamente 1,00 mg de amostra em cápsula de estanho.

As análises dos metais foram realizadas por absorção atômica utilizando-se um espectrômetro Hitachi Z8200.

As curvas termogravimétricas para o precursor e para a cadeia foram realizadas num equipamento Shimadzu TG/DTA 60 utilizando-se atmosfera de ar, com razão de fluxo de 200 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e porta-amostra de alumina.

As medidas magnéticas foram realizadas em amostra policristalina utilizando-se um magnetômetro SQUID Cryogenic S600 do Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da UFRJ. A contribuição diamagnética utilizada na correção das curvas foi estimada através das tabelas de Pascal ($-1,58 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).²⁰

Síntese do ligante N-(2-piridil)oxamato de etila (opy)

Em um balão de fundo redondo contendo 400 mL de tetra-hidrofurano foram adicionados 3,00 g (31,9 mmol) de 2-aminopiridina. O sistema é resfriado à aproximadamente 0 °C, sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 4,46 mL (31,9 mmol) de trietilamina e 3,60 mL (31,9 mmol) de cloreto de etiloxalila, gota a gota, sob agitação constante. O sistema foi deixado sob refluxo durante 3 h, a 70 °C. Após este tempo, a mistura resultante foi resfriada, filtrada em papel plegado e evaporada até a formação de um óleo, ao qual foram adicionados aproximadamente 5 mL de água gelada para a precipitação do produto. O sólido amarelo obtido foi filtrado, lavado abundantemente com água gelada e secado sob vácuo em dessecador. Rendimento: 73% (4,50 g).

Análise elementar, calculado para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (194,19 g mol^{-1}): %C 55,57; %H 5,19; %N 14,43. Obtido: %C 53,02; %H 5,10; %N 14,30. RMN de ^1H (300 MHz; DMSO-d_6) δ (ppm): 1,29 (t, 3H, CH_3), 4,28 (q, 2H, CH_2), 7,20 (t, 1H, CH), 7,85 (t, 1H, CH), 8,00 (d, 1H, CH), 8,39 (s, 1H, CH), 10,74 (s, 1H, NH). IV v KBr (cm^{-1}): 3219 (NH), 3094, 3031 (CH), 2993-2934 (CH), 2968 e 2897 (CH), 1739 e 1711 (C=O), 3109, 3072, 3036 (C-H do anel piridínico), 2989, 2991, 2961, 2939 (C-H de alifático), 1738 (C=O de éster), 1711 (C=O de amida), 1593, 1576, 1520, 1463, 1437 (C=C, C=N do anel piridínico), 1296 (C-N), 779 (C-C).

Síntese do precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A uma solução contendo 1,00 g (5,15 mmol) do ligante *opy* em 30 mL de metanol foram adicionados 5,42 mL (12,87 mmol) de solução de hidróxido de tetrametilamônio 25% m/m em metanol. Após 1 h de agitação foram adicionados, gota a gota, 30 mL de uma solução aquosa contendo 0,95 g (2,57 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O sistema foi novamente agitado durante 1 h para a formação do complexo. Após este tempo, a solução resultante foi filtrada em papel plegado e seu volume foi reduzido até a evaporação completa do solvente. O produto foi lavado com metanol, filtrado em papel plegado e a solução resultante teve seu volume reduzido até que se observou a formação de pequenos cristais azuis. Para a precipitação completa do produto foram adicionadas pequenas porções de acetonitrila. A mistura obtida foi filtrada, o produto foi lavado com pequenas porções de éter e acetona e, em seguida, secado sob vácuo em dessecador. Rendimento: 33% (1,08 g).

Análise elementar, calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Cu}$ (630,15 g mol^{-1}): %C 41,93; %H 6,72; %N 13,34, % Cu 10,08. Obtido: %C 41,66; %H 6,77; %N 13,04, %Cu 9,90. IV v KBr (cm^{-1}): 3404 (OH), 3020, 3015 (CH de anel piridínico), 2962, 2943, 2914, 2835 (CH), 1686, 1607 (C=O), 1489, 1470, 1431 (C=C, C=N), 1313 (C-N), 949 (C-N de Me_4N^+), 771 (C-C), 528 (Cu-O) cm^{-1} .

Síntese do polímero de coordenação $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A uma solução contendo 0,30 g (0,48 mmol) do precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 14 mL de H_2O , foram acrescentados, sob agitação constante, 5 mL de uma solução aquosa contendo 0,11 g (0,48 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A mistura foi agitada por 30 min, sendo colocada em repouso por 24 h. O produto obtido, um pó policristalino azul acinzentado, foi filtrado, lavado com água e secado ao ar. Rendimento: 48% (0,13 g).

Análise elementar, calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{CuCo}$ (522,78 g mol^{-1}): %C 32,16; %H 3,08; %N 10,72; %Cu 12,16; %Co 11,27. Obtido: %C 31,91; %H 2,86; %N 10,09; %Cu 11,90; %Co 10,95. IV v KBr (cm^{-1}): 3402 (OH), 3122 (CH), 1691, 1645, 1628, 1609, 1580 (C=O), 1528, 1474, 1434 (C=C, C=N), 1315, 1296 (C-N), 777 (C-C), 571 (Cu-O), 492 (Co-O, Cu-N), 422 (Co-N) cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do polímero de coordenação é realizada em etapas e envolve, inicialmente, a obtenção do ligante,¹⁹ que é isolado e caracterizado. Este é utilizado para a obtenção do precursor de Cu^{II} , que também é isolado e caracterizado. Em seguida, a reação entre o precursor e um sal de Co^{II} em solução aquosa permite a obtenção do polímero de coordenação.

Os resultados da análise elementar confirmaram a obtenção dos compostos de acordo com as fórmulas moleculares propostas. Todos os produtos são estáveis ao ar, sendo o precursor de Cu^{II} solúvel em água, etanol, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida e

acetona, enquanto o polímero de coordenação $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ é insolúvel em todos os solventes testados.

O ligante *opy* foi caracterizado por RMN de ^1H . O espectro (Figura 1S, material suplementar) mostra a presença de quatro sinais, sendo dois tripletos em 7,20 e em 7,85 ppm, um duplete em 8,00 ppm e um singleto em 8,39 ppm, correspondentes aos quatro hidrogênios aromáticos. Em 1,29 e 4,29 ppm são observados um triplete e um quarteto, referentes aos hidrogênios dos grupos CH_3 e CH_2 do éster, respectivamente, e em 10,74 ppm é observado um singleto referente ao NH da amida, compatíveis com a estrutura proposta.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os três compostos sintetizados são mostrados na Figura 2. O ligante apresentou bandas características do estiramento da ligação N–H de amida em 3219 cm^{-1} , do estiramento da ligação C–H de aromático na região de $3109\text{--}3036\text{ cm}^{-1}$, estiramento ν_{CH} de alifático em 2989 , 2961 e 2939 cm^{-1} referente aos grupos CH_2 e CH_3 , estiramento da ligação $\nu_{\text{C=O}}$ de éster em 1738 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ de amida em 1711 cm^{-1} , além de cinco bandas na região de $1593\text{--}1437\text{ cm}^{-1}$ referentes às vibrações de estiramento $\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$ do anel piridínico 1,2-dissubstituído.²¹ No espectro de IV do complexo verificou-se a presença da banda de estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ de água (3404 cm^{-1}), bandas em 3020 e 3015 cm^{-1} referentes à vibração ν_{CH} de aromático, ausência da banda correspondente ao estiramento da ligação N–H de amida presente no ligante, banda de carbonila livre (C=O) em 1686 cm^{-1} , além do deslocamento da banda de $\nu_{\text{C=O}}$ de amida (1607 cm^{-1}) para a região de menores números de onda em comparação ao ligante livre (1711 cm^{-1}). Estas características indicam que ocorreu a complexação parcial da ponte oxamato, atestando que houve a formação do complexo em que o íon Cu^{II} se coordenou aos átomos de nitrogênio e oxigênio da ponte. Os estiramentos característicos do anel piridínico 1,2-dissubstituído $\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$ apareceram em 1489 , 1470 e 1431 cm^{-1} .^{21,22} Em 949 cm^{-1} aparece um pico muito intenso correspondente ao estiramento simétrico da ligação C–N do cátion Me_4N^+ , além da banda correspondente à vibração $\nu_{\text{Cu-O}}$ (528 cm^{-1}).²² No espectro de IV do composto heterobimetálico $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ observa-se a presença de bandas referentes à vibração de estiramento das ligações O–H da água em 3402 cm^{-1} , C–H de anel aromático em 3122 cm^{-1} , C=O de carbonila livre em 1691 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ de amida em 1580 cm^{-1} . O deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação C=O de amida para a região de baixa frequência em comparação ao precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2]$ (1609 cm^{-1}) indica que ocorreu a coordenação de um segundo centro metálico no oxigênio da carbonila. Também é importante notar que as bandas correspondentes às vibrações características do estiramento das ligações C=C e C=N do anel piridínico de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ foram deslocadas para a região de maior energia (1528 , 1474 e 1434 cm^{-1}) quando comparadas com as bandas presentes no espectro do complexo de Cu^{II} . Este fato sugere que no polímero de coordenação o íon Co^{II} se coordenou ao anel piridínico, já que estes modos vibracionais são extremamente afetados quando o nitrogênio se coordena a um centro metálico.²³ Verifica-se também a presença de uma banda em 571 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação Cu–O. Em 492 cm^{-1} , uma banda de média intensidade pode corresponder ao estiramento das ligações Co–O e Cu–N, enquanto a banda observada em 422 cm^{-1} pode estar associada à vibração de estiramento da ligação Co–N do anel piridínico.^{22,23} O desaparecimento da banda característica de $\nu_{\text{C=N}}$ de Me_4N^+ no composto $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ também sugere a obtenção de um composto neutro, de acordo com a estequiometria de uma cadeia.

Os espectros FT-Raman para os três compostos podem ser visualizados na Figura 2S, material suplementar. A análise da região de baixos valores de número de onda dos espectros Raman dos compostos de coordenação permite a identificação e caracterização da complexação, já que vários modos vibracionais de Co–O e Co–N_{piridínico} ocorrem nesta região.²⁴ O espectro Raman do composto $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$

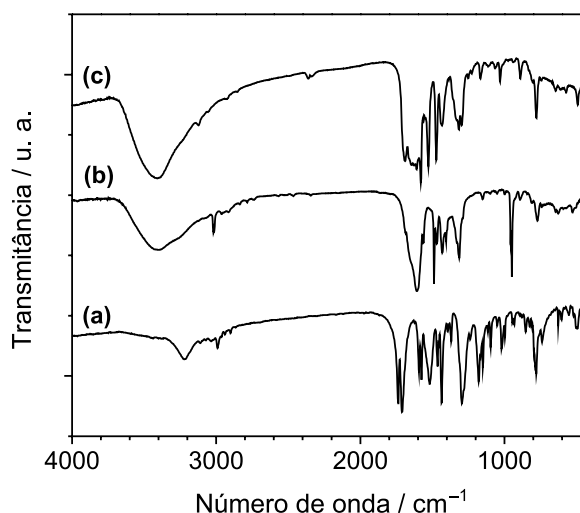


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho para: (a) ligante *opy*; (b) complexo $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (c) cadeia $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$

mostra uma banda em 331 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo $\nu(\text{Co-OH}_2)$ referente à água coordenada ao cobalto(II), e também bandas em 501 e 455 cm^{-1} , que podem corresponder às vibrações de estiramento envolvendo as ligações Co–O do oxamato.²⁴ As bandas observadas em 254 e em 229 cm^{-1} podem corresponder à vibração da ligação Co–N coordenado ao anel piridínico.²² Verifica-se também a presença de bandas em 397 e 368 cm^{-1} que podem estar associadas aos modos vibracionais $\nu_{(\text{Cu-N})}$ e $\delta_{(\text{Cu-N})}$, que aparecem no espectro do complexo $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 387 e 372 cm^{-1} .²⁴ A proposta para a estrutura molecular dos compostos é mostrada na reação de obtenção da cadeia, conforme a Figura 3.

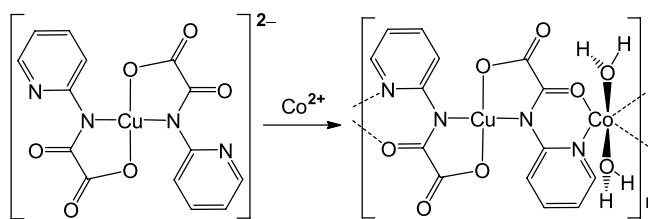


Figura 3. Reação para a síntese do polímero de coordenação $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ a partir do complexo $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

As curvas TG para o complexo precursor $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e para o composto heterobimetálico $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ são mostradas na Figura 4. Para o precursor de Cu^{II} observa-se uma perda de massa na faixa de temperatura que vai de 27 até 178 °C (Figura 4a), que corresponde a aproximadamente 15,5% de sua massa, valor este coerente com a perda de 5 moléculas de água (calculado = 14,3%). Acima desta temperatura nota-se a presença de outros eventos com grande perda de massa, que foram associados à decomposição térmica do complexo. Em 750 °C verifica-se a presença de 13,9% de resíduo constituído por 1 mol de óxido de cobre(II), CuO (calculado = 12,5%). A diferença entre os valores experimental e calculado pode ser explicada devido à presença de um resíduo carbonáceo, já que a curva TG sugere que o composto ainda perde massa nesta temperatura. Para o composto heterobimetálico $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (Figura 4b), verifica-se um evento de perda de massa na faixa de 21 a 186 °C correspondendo a 13,4% da massa do composto (calculado = 13,8%), que pode estar associado à perda de aproximadamente 4 moléculas de água. Para temperaturas superiores a 186 °C ocorre decomposição térmica do composto. Acima de 460 °C formam-se 30,5% de um resíduo bastante estável até a temperatura de 750 °C , que corresponde à formação de

1 mol de CuO e 0,33 mol de óxido de cobalto não estequiométrico, Co_3O_4 (calculado = 30,6%), como relatado recentemente na literatura.²⁵ Estes resultados confirmam a estequiometria dos íons metálicos nos compostos, bem como o número de moléculas de água presentes, conforme as fórmulas moleculares propostas.

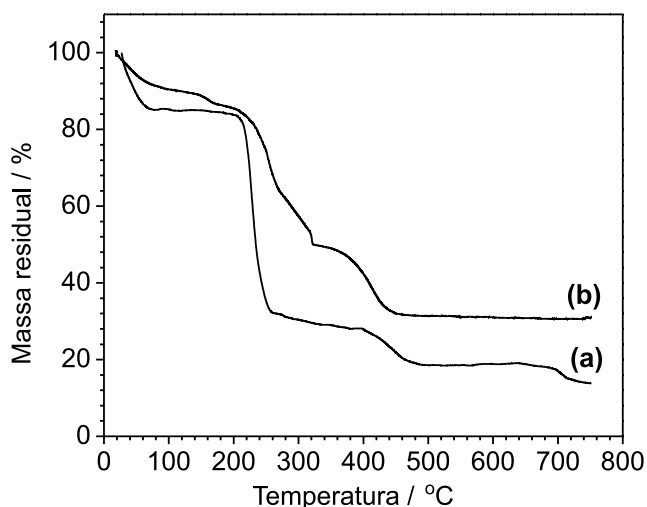


Figura 4. Curvas TG para: (a) $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (b) $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$

As medidas magnéticas também auxiliam na caracterização do composto. A curva do produto da suscetibilidade molar (χ_M) pela temperatura (T) em função da temperatura, $\chi_M T$ versus T, serve para determinar com relativa precisão o número de espécies portadoras de spin, bastando comparar o valor obtido experimentalmente com o valor previsto teoricamente. Na ausência de interação magnética entre os íons metálicos acoplados a longa distância à temperatura ambiente, o valor do produto $\chi_M T$ para um sistema unidimensional do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ pode ser calculado como a soma das contribuições individuais dos íons Cu^{II} e Co^{II} ($\chi_M T_{\text{CoCu}} = \chi_M T_{\text{Cu}} + \chi_M T_{\text{Co}}$). O valor teórico do produto $\chi_M T$ do íon Cu^{II} em ambiente quadrático plano magneticamente isolado segue a Lei de Curie,²⁰ sendo determinado segundo a aproximação de *spin only* ($\chi_M T = g^2[S(S+1)]/8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, onde g é o fator de Landé e S é o valor de spin total da espécie).^{20,26} Considerando-se $g_{\text{Cu}} = 2,1$ e $S_{\text{Cu}} = 1/2$, o valor de $\chi_M T_{\text{Cu}}$ é igual a $0,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Já o íon Co^{II} em ambiente octaédrico apresenta acoplamento spin-órbita, o que aparentemente contribui para que seu valor de spin e do fator de Landé sejam dependentes da temperatura, o que é mostrado experimentalmente através das medidas magnéticas realizadas em compostos contendo este íon.²⁷ Em altas temperaturas, o valor de spin do íon Co^{II} é igual a 3/2, enquanto para baixas temperaturas, geralmente abaixo de 20 K, o valor do spin efetivo do íon Co^{II} é igual a 1/2.^{15,27} O mesmo ocorre com o fator g de Landé, que em altas temperaturas possui valor próximo de 2,0, enquanto em baixas temperaturas pode variar de 4,3 até 7,3.²⁸ Desta forma, para o cálculo do produto $\chi_M T$ do íon Co^{II} deve se levar em consideração o acoplamento spin-órbita, o que significa que este íon não segue a lei de Curie. O valor teórico de $\chi_M T_{\text{Co}}$ esperado à temperatura do ambiente pode ser calculado utilizando-se a relação $\chi_M T_{\text{Co}} = [g^2 S(S+1) + L(L+1)]/8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, onde L é o número quântico orbital.²⁹ O valor teórico esperando para o $\chi_M T_{\text{Co}}$ à temperatura ambiente, considerando $g = 2,0$, $S = 3/2$ e $L = 3$, é igual a $3,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (considerando o íon livre num campo octaédrico e no estado fundamental cujo termo é $^4T_{1g}$). Alguns autores²⁶⁻²⁹ que estudaram sistemas contendo Co^{II} estimaram uma faixa para o valor esperado do produto $\chi_M T_{\text{Co}}$ que varia de $2,5$ a $3,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ na temperatura do ambiente, e de $1,5$ a $1,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para temperaturas inferiores a 20 K. Portanto, para

um sistema do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ pode-se esperar que o valor do produto $\chi_M T_{\text{CoCu}}$ na temperatura do ambiente esteja dentro da faixa que vai de $2,9$ a $3,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

A curva de $\chi_M T$ versus T (Figura 5), que foi obtida resfriando-se a amostra de 300 até 2 K, mostra à temperatura do ambiente um valor do produto $\chi_M T$ igual a $3,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, que está dentro da faixa esperada para a soma do produto $\chi_M T$ de um íon Cu^{II} em ambiente quadrático plano e de um íon Co^{II} em ambiente octaédrico, considerando-se que estes íons estão magneticamente isolados.

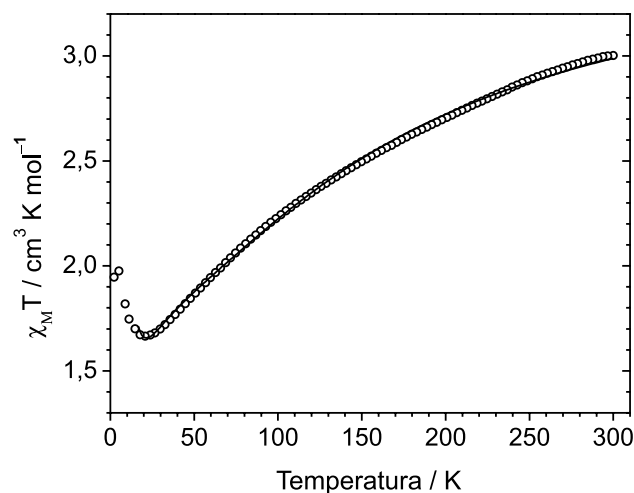


Figura 5. Dependência do produto $\chi_M T$ em função de T para um campo magnético de 1000 Oe para $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$. A linha cheia representa o ajuste teórico dos dados experimentais

Com o resfriamento da amostra, o valor de $\chi_M T$ diminui devido às interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos através da ponte oxamato, atingindo um valor de mínimo em 20 K ($\chi_M T = 1,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), o que é esperado para cadeias ferrimagnéticas do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$.^{14,30} Em seguida, à medida que o composto é resfriado, verifica-se a presença de um valor de máximo em 3,7 K ($\chi_M T = 2,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), com posterior decréscimo de $\chi_M T$, possivelmente devido à presença de interações antiferromagnéticas entre cadeias adjacentes. É importante salientar que o valor de mínimo encontrado para este composto apresenta a menor temperatura observada até o momento para polímeros de coordenação do tipo $\{[\text{CoCu}(\text{oxamato})]\}_n$.^{14,26-30}

O comportamento magnético deste composto pode ser avaliado teoricamente através do modelo desenvolvido por Kahn e colaboradores³¹ para sistemas magnéticos unidimensionais do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$. Este modelo considera que o íon Co^{II} está em ambiente octaédrico e que somente as componentes z do momento magnético orbital e de spin estão acopladas, segundo a expressão:

$$\mathbf{H} = \sum \{ -J[\mathbf{S}_{\text{Co},i(z)}(\mathbf{S}_{\text{Cu},i(z)} + \mathbf{S}_{\text{Cu},i-1(z)})] + J'\mathbf{L}_{\text{Co},i(z)} \cdot \mathbf{S}_{\text{Co},i(z)} + D\mathbf{L}_{\text{Co},i(z)}^2 - \beta H(g_{\text{Co}}\mathbf{S}_{\text{Co},i(z)} + g_{\text{Cu}}\mathbf{S}_{\text{Cu},i(z)} + k\mathbf{L}_{\text{Co},i(z)}) \}$$

onde J = constante de acoplamento, J' = acoplamento spin-órbita, D = parâmetro de anisotropia local para o íon Co^{II} , k = parâmetro de redução orbital, g_{Co} e g_{Cu} são os fatores de Landé.

Os dados experimentais foram ajustados na faixa de temperatura de 16 a 300 K (representado pela linha cheia na Figura 5), utilizando-se $k = 0,99$ e obtendo-se como resultado $J = -9,6 \text{ cm}^{-1}$; $J' = 89,6 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\text{Co}} = 2,27$; $g_{\text{Cu}} = 2,1$; $D = 10,48 \text{ cm}^{-1}$. O fator de concordância entre o resultado teórico e experimental é estimado como $\Sigma [(\chi_M T)^{\text{calc}} - (\chi_M T)^{\text{obs}}]^2 / [(\chi_M T)^{\text{obs}}]^2$, e foi igual a $1,184 \times 10^{-4}$, o que indica que a curva teórica reproduz com bastante precisão o que é observado experimentalmente. Os valores obtidos a partir do ajuste

teórico foram comparados com uma cadeia que também contém ligantes do tipo mono-oxamato, $[\text{CoCu}(2,4,6\text{-tmpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, onde tmpa = *N*-2,4,6-trimetilfenil(oxamato) ($J = -26,6 \text{ cm}^{-1}$; $J' = 91,5 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\text{Co}} = 2,38$; $g_{\text{Cu}} = 2,05$; $D = -188 \text{ cm}^{-1}$).³² Verifica-se que o valor da constante de acoplamento para $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ é quase três vezes menor do que a relatada na literatura.³² Este fato reforça a possibilidade do íon Co^{II} estar coordenado ao nitrogênio do anel piridínico e não à ponte oxamato, como no composto relatado na literatura,³² o que levaria a uma diminuição do acoplamento magnético entre o Cu^{II} e Co^{II} e, consequentemente, na observação do mínimo do produto $\chi_M T$ em 20 K. Já a discrepância entre o valor do parâmetro de anisotropia *D* indica que a distorção do octaedro em torno do íon Co^{II} é muito pequena em $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$, o que pode estar relacionado com o fato deste composto não apresentar os efeitos de relaxação da magnetização, observado em nanofios (*single chain magnets*).^{16,27,32}

A curva da variação da magnetização (*M*) com o campo aplicado (*H*) foi obtida a 2 K e pode ser visualizada na Figura 6. Observa-se que a magnetização aumenta conforme aumenta a força do campo magnético, obtendo-se assim uma curva sigmoide. Para valores intensos de campo magnético não ocorre saturação, isto é, os spins não ficam completamente alinhados na direção do campo. Isto ocorre devido à anisotropia que o íon Co^{II} confere ao composto.²⁸ A 60 kOe, a magnetização é de 1,9 N β . Este valor está dentro da faixa teórica esperada (1,1 a 2,6 N β) para a magnetização de saturação (M_s) de um par de íons Cu^{II} e Co^{II} acoplados antiferromagneticamente.²⁹ Esta faixa pode ser calculada a partir da relação $M_s = (g_{\text{Co}} S_{\text{Co}} - g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}}) N\beta$, onde *N* = número de Avogadro e β = magnéton de Bohr, considerando-se dois valores extremos possíveis de g_{Co} a baixas temperaturas (4,3 e 7,3),^{28,33} $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $S_{\text{efetivo Co}} = 1/2$ e $g_{\text{Cu}} = 2,1$. A cadeia não apresenta efeitos de memória magnética, pois não apresentou abertura de seu ciclo de histerese, de acordo com o esperado para sistemas unidimensionais.^{20,28}

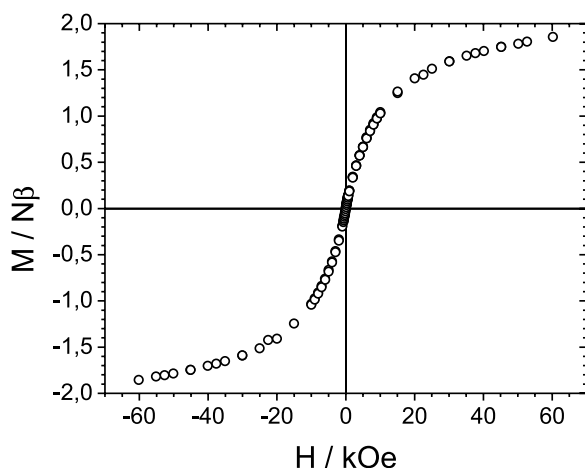


Figura 6. Curva de histerese (magnetização em função do campo aplicado) para o sistema unidimensional $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$. $T = 2 \text{ K}$

Até o presente momento, têm sido feitos vários testes para a obtenção de monocristais de qualidade apropriada para a determinação inequívoca da estrutura cristalina por difração de raios X, consistindo, por exemplo, na variação da relação estequiométrica $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{Co}^{\text{II}}$, na variação da quantidade de solvente, no tipo de sal de Co^{II} utilizado, na variação da temperatura e, também, no tipo de técnica utilizada para a obtenção de monocristais (evaporação lenta, difusão lenta, síntese hidrotermal, por exemplo). Entretanto, devido à baixa cristalinidade do produto obtido, o que pode ser visualizado na Figura 3S (material suplementar), o experimento para determinação

da estrutura molecular por difração de raios X de monocristal ainda não pôde ser realizado.

CONCLUSÕES

Neste trabalho são apresentados dois compostos inéditos envolvendo a 2-aminopiridina e a ponte oxamato, além de uma nova metodologia para a obtenção do ligante opy. Tanto o precursor de Cu^{II} , $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, quanto o polímero de coordenação do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$, $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$, tiveram suas fórmulas químicas determinadas através da análise elementar, espectroscopia vibracional e análise térmica.

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho para o precursor mostrou a presença de uma banda muito intensa em 949 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C–N do cátion tetrametilamônio, o deslocamento das bandas do estiramento da ligação C=O para a região de menor energia com relação ao ligante livre, além do desaparecimento da banda do estiramento da ligação N–H. Estes resultados indicam que houve a coordenação do Cu^{II} ao nitrogênio e ao oxigênio da ponte oxamato.

Os espectros vibracionais do precursor foram comparados com os da cadeia $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$, indicando que a estrutura do complexo permanece inalterada quando ocorre a coordenação com o íon Co^{II} , mostrando inclusive o estiramento característico de carbonila livre em 1689 cm^{-1} . O deslocamento das bandas referentes à vibração $\nu_{\text{CC/CN}}$ do anel piridínico para a região de mais alta energia com relação às bandas observadas no complexo de Cu^{II} também confirma a coordenação do anel piridínico ao íon Co^{II} . A análise do espectro Raman da cadeia também mostrou que ocorre a coordenação do Co^{II} no nitrogênio do anel piridínico, devido à presença dos modos vibracionais ν_{CoN} em 254 e 229 cm^{-1} . O espectro de absorção na região do infravermelho da cadeia mostra o desaparecimento da banda referente ao estiramento da ligação C–N de Me_4N^+ , o que indica que o composto apresentado é neutro, consistente com a fórmula de um polímero de coordenação unidimensional de estequiometria 1:1 entre os íons metálicos.

A proposta estrutural do polímero de coordenação é confirmada pela análise dos dados magnéticos. O valor obtido para o produto $\chi_M T$ à temperatura ambiente sugere a obtenção de um composto com estequiometria 1:1 Cu/Co. O valor da constante de acoplamento magnético entre os íons Co^{II} e Cu^{II} foi determinado através do ajuste teórico dos dados experimentais a partir de um modelo desenvolvido para sistemas unidimensionais do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$, estando o íon Co^{II} em sítio octaédrico. O valor de *J* obtido ($-9,6 \text{ cm}^{-1}$) é pequeno se comparado com os valores esperados para outras cadeias similares, onde o cobalto(II) se coordena aos dois átomos de oxigênio da ponte oxamato (-30 cm^{-1}). Este fato indica um enfraquecimento do acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos, sugerindo que ocorreu a coordenação do íon Co^{II} no anel piridínico e em apenas um átomo de oxigênio da ponte oxamato, o que explica o deslocamento do valor do mínimo observado na curva de $\chi_M T$ versus *T* para a região de baixa temperatura e, também, o baixo valor de *J*.

Finalmente, este trabalho mostrou que a utilização de um ligante bifuncional pode interferir nas propriedades magnéticas de um sistema unidimensional ferrimagnético, levando à diminuição do acoplamento magnético entre dois centros metálicos paramagnéticos, revelando que o grupo piridínico é menos eficaz em transmitir as interações magnéticas do que a ponte oxamato.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O espectro de RMN de ^1H do ligante opy (Figura 1S), os espectros Raman de todos os compostos (Figura 2S) e o difratograma de raios X de policristais de $\{[\text{CoCu}(\text{opy})_2]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3S) estão

disponíveis gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro. Os autores também agradecem a Profa. M. I. Yoshida e ao Prof. R. M. Lago, do Departamento de Química da UFMG pelas curvas TG, e ao Prof. M. A. Novak, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro por nos ceder o magnetômetro para a realização de medidas magnéticas.

REFERÊNCIAS

- Kitagawa, S.; Noro, S. Em *Comprehensive Coordination Chemistry II- From The Molecular to Nanoscale: Synthesis, Structure and Properties*; McCleverty, J. A.; Thomas J. M., eds.; Elsevier Pergamon: United Kingdom, 2003, chap. 7.15.
- Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; *Chem Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- Kahn, O.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 1069.
- Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F.; *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393.
- Pei, Y.; Sletten, J.; Kahn, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3143; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428; Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Renard, J. P.; Sletten, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782; Kahn, O.; Stumpf, H.; Pei, Y.; Sletten, J.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 231; Guedes, G. P.; Allão, R. A.; Mercante, L. A.; Vaz, M. G. F.; Novak, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1756.
- Brauer, B.; Weigend, F.; Fittipaldi, M.; Gatteschi, D.; Reijerse, E. J.; Guerri, A.; Ciattini, S.; Salvan, G.; Ruffer, T.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6633.
- Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; dos Santos, H. F.; de Oliveira, L. F. C.; Nunes, W. C.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *J. Mag. Magn. Mat.* **2008**, *320*, e-200.
- Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Doriguetto, A. C.; Ellena, J. A.; Boubekeur, K.; Filali, Y.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Stumpf, H. O.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 746.
- Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcântara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathonière, C.; Kahn, O.; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1486.
- Cangussu, D.; Pardo, E.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Muñoz, M. C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3394.
- Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Chamoreau, L. M.; Villain, F.; Journaux, Y.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Pasán, J.; Ruiz-Perez, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14614.
- Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M.; *Dalton Trans.* **2008**, 2780.
- Dias, M. C.; Stumpf, H. O.; Mambrini, R. V.; Matencio, T.; Sansiviero, M. T. C.; Knobel, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1274.
- Pereira, C. L. M.; Doriguetto, A. C.; Konzen, C.; Meira-Belo, L. C.; Leitão, U. A.; Fernandes, N. G.; Mascarenhas, Y. P.; Ellena, J.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5018.
- Pardo, E.; Cangussu, D.; Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Herson, P.; Journaux, Y.; Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; Muñoz, M. C.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Amorós, P.; Julve, M.; Lloret, F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4211.
- Dul, M. C.; Pardo, E.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Sória, J. F.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2281.
- Bis, J. A.; Zaworotko, M. J.; *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1169; Hsu, Y. F.; Chen, J. D.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1488.
- Munoz, M. C.; Blay, G.; Fernandez, I.; Pedro, J. R.; Carrasco, R.; Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; *Cryst. Eng. Com.* **2010**, *12*, 2473.
- Cremlyn, R. J.; *J. Eng. Chem. Data* **1974**, *19*, 288; Sellstedt, J. H.; Guinasso, C. J.; Begany, A. J.; Bell, S. C.; Rosenthale, M.; *J. Med. Chem.* **1975**, *18*, 926; Wright, J. B.; Hall, C. M.; Johnson, H. G.; *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 930.
- Kahn, O.; *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993; Bain, G. A.; Berry, J. F.; *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, LTC: Rio de Janeiro, 2000; Colthup, N. B.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press: New York, 1990.
- Nakamoto, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley: New York, 1970; Brauer, B.; Weigend, F.; Totti, F.; Zahn, D. R. T.; Ruffer, T.; Salvan, G.; *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5585.
- Clark, R. J. H.; Williams, C. S.; *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 350.
- Edwards, H. G. M.; Hardman, P. H.; *J. Mol. Struct.* **1992**, *273*, 73; Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: New York, 2009.
- Caires, F. J.; Lima, L. S.; Carvalho, C. T.; Siqueira, A. B.; Treu-Filho, O.; Ionashiro, M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *107*, 335.
- Gispert, J. R.; *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2008; Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Novak, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Perez, C.; *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2054.
- Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432.
- Carlin, R. L.; *Magnetochemistry*, Springer - Verlag: Berlin, 1986.
- Mabbs, F. E.; Machin, D. J.; *Magnetism and Transition Metal Complexes*, 1st ed., Chapman and Hall: London, 1973.
- Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2176.
- Kahn, O.; Nakatani, K.; Pei, Y.; Renard, J. P.; Drillon, M.; Legoll, P.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3325.
- Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Delgado, F.; Ruiz-Perez, C.; *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597.
- Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 294.