

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós Graduação em Química

Amanda Pereira de Sousa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO DE Sn(II) COM LIGANTES CARBOXILATOS**

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.695
D. 922

Amanda Pereira de Sousa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO DE Sn(II) COM LIGANTES CARBOXILATOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre(a) em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima
Coorientador Prof. Dr. Fabricio Vieira de Andrade.

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

S725s Sousa, Amanda Pereira de.
2025 Síntese e caracterização estrutural de polímeros de coordenação de Sn(II) com
D ligantes carboxilatos [manuscrito] / Amanda Pereira de Sousa. 2025.
80 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Geraldo Magela de Lima.
Coorientador: Fabrício Vieira de Andrade.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química.
Bibliografia: f. 56-60.
Apêndices: f. 61-80.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Polímeros – Teses. 3. Estanho – Teses. 4.
Compostos de coordenação – Teses. 5. Estereoquímica – Teses. 6. Análise térmica
– Teses. I. Lima, Geraldo Magela de, Orientador. II. Andrade, Fabrício Vieira de,
Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese e Caracterização Estrutural de Polímeros de Coordenação de Sn(II) Com Ligantes Carboxilatos"

Amanda Pereira de Sousa

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador
UFMG

Profa. Renata Pereira Lopes Moreira
UFV

Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 09 de outubro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Renata Pereira Lopes Moreira, Usuário Externo**, em 09/10/2025, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Geraldo Magela de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 12/10/2025, às 12:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wagner da Nova Mussel, Professor do Magistério Superior**, em 12/10/2025, às 17:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4609954** e o código CRC **8DCF8859**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por me conceder saúde e resiliência durante toda essa trajetória. Aos meus pais, Rosângela e Lindomar, que sempre fizeram tudo ao seu alcance para que, por meio dos estudos, eu pudesse me desenvolver e alçar voos cada vez mais altos. Agradeço ao meu orientador, Prof. Geraldo, pela oportunidade de aprender com alguém tão experiente e por acreditar no meu potencial para desenvolver este trabalho sob sua orientação.

Agradeço à minha amiga Juliana Peña, que durante um ano foi mais do que uma colega de laboratório, acolhendo-me amorosamente em minha chegada a Belo Horizonte, ensinando e auxiliando-me pacientemente em tudo de que precisei. Aos amigos feitos aqui, Cristian, Erick, Luana e Natália, pelas conversas, momentos de desabafo e também de bom humor. Aos amigos de longa data, Nataly Farias, Lucas Lima e Samara Feitosa, que, mesmo distantes, sempre enviaram mensagens positivas e me animaram em momentos de dificuldade. Ao meu irmão, Artêmio, pelo amadurecimento e pelo cuidado com as responsabilidades que deixei sob seus cuidados. À minha avó, Zeneida, por sempre me incluir em suas orações. À minha tia Rosilene, pelas ligações que sempre trouxeram alegria e aliviaram um pouco a saudade de casa. Agradeço também ao meu companheiro de vida, Francisco Luiz, por ser calma em meu mundo agitado e por cuidar tão bem de mim em todos os momentos.

Agradeço ainda ao professor Tiago e à professora Renata, que me receberam na UFV e me proporcionaram valiosos momentos de aprendizagem e convivência com os membros de seus laboratórios. À FAPEMIG, pelo fomento à pesquisa, que possibilitou a realização deste trabalho. E, por fim, ao Departamento de Química da UFMG, pela oferta de um ensino de qualidade ímpar e de altíssimo nível.

RESUMO

Os polímeros de coordenação (PCs) de Sn(II) com ligantes carboxilatos representam uma classe de materiais promissora devido à combinação singular entre a versatilidade estrutural e o efeito estereoquímico do par não ligante $5s^2$ do Sn(II). Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos PCs de Sn(II), investigando como diferentes ácidos carboxílicos influenciam a dimensionalidade, a geometria e a estabilidade das redes obtidas. Para isso, empregaram-se rotas hidrotérmicas, utilizando SnSO_4 e quatro ligantes distintos: H_4MHNC , H_2IDC , $\text{H}_2\text{bpydc-5,5'}$ e $\text{H}_2\text{bpydc-6,6'}$. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X em pó (DRX), difração de elétrons tridimensional (3D-ED), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA/DSC). Os resultados revelaram a formação de estruturas diversificadas, incluindo polímeros unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, bem como a ocorrência de geometrias disfenoidais e penta-coordenadas incomuns para Sn(II). Em alguns casos, observou-se a oxidação parcial do estanho a Sn(IV), evidenciando o desafio de estabilizar esse cátion em meio hidrotérmico. A análise térmica indicou estabilidade significativa dos compostos até temperaturas intermediárias. Conclui-se que a natureza e a geometria dos ligantes foram determinantes para a formação das topologias e para a estabilidade dos PCs obtidos. O trabalho amplia a compreensão da química de coordenação do Sn(II), evidenciando tanto sua variedade estrutural quanto os desafios sintéticos associados, além de apontar perspectivas de aplicação em catálise e no desenvolvimento de novos materiais funcionais.

Palavras-chave: polímeros de coordenação; estanho (II); carboxilatos; síntese hidrotérmica.

ABSTRACT

Sn(II) coordination polymers (CPs) with carboxylate ligands represent a promising class of materials due to the unique combination of structural versatility and the stereochemical influence of the Sn(II) $5s^2$ lone pair. This work aimed to synthesize and characterize new Sn(II) CPs, investigating how different carboxylic acids influence the dimensionality, geometry, and stability of the resulting networks. Hydrothermal routes were employed, using SnSO_4 and four distinct ligands: H_4MHNC , H_2IDC , $\text{H}_2\text{bpydc-5,5'}$, and $\text{H}_2\text{bpydc-6,6'}$. The materials were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), three-dimensional electron diffraction (3D-ED), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric/differential scanning calorimetry (TGA/DSC). The results revealed the formation of diverse structures, including one-, two-, and three-dimensional polymers, as well as the occurrence of disphenoidal and unusual penta-coordinated geometries for Sn(II). In some cases, partial oxidation of tin to Sn(IV) was observed, highlighting the challenge of stabilizing this cation under hydrothermal conditions. Thermal analysis indicated significant compound stability up to intermediate temperatures. It can be concluded that the nature and geometry of the ligands were decisive for the formation of the observed topologies and for the stability of the obtained CPs. This work broadens the understanding of Sn(II) coordination chemistry, evidencing both its structural diversity and the synthetic challenges involved, while also pointing to potential applications in catalysis and the development of new functional materials.

Keywords: coordination polymers; tin(II); carboxylates; hydrothermal synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura do MOF HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), destacando seus poros internos de diferentes diâmetros (esferas verdes, amarelas e roxas).....	13
Figura 2 - Linha do tempo dos compostos de estanho.....	14
Figura 3 - Representação esquemática de polímeros de coordenação com diferentes dimensionalidades: (a) 1D (cadeia unidimensional), (b) 2D (rede bidimensional) e (c) 3D (estrutura tridimensional).....	19
Figura 4 - Topologias de reticulados estruturais comumente observadas em polímeros de coordenação e MOFs: redes tridimensionais (pcu, dia, cds, srs, ths) e redes bidimensionais (sql, hcb, kgd).....	20
Figura 5 - Estrutura do Cristal SnO litharge (a), SnTe rocksalt (b) e SnS herzenbergite (c). Átomos de Sn coloridos em preto com os ânions na cor branca.....	24
Figura 6 - Unidade de repetição do polímero de coordenação de estanho(II) obtido com o ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, evidenciando a geometria disfenoidal do Sn(II).....	25
Figura 7 - Unidade de repetição do polímero de coordenação de estanho(II) obtido com o ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico, mostrando o arranjo bidimensional característico.....	26
Figura 8 - Modos possíveis de coordenação dos grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$).....	28
Figura 9 - Estrutura dos ácidos carboxílicos usados nas sínteses.....	31
Figura 10 - Representação da síntese do composto 1.....	32
Figura 11 - Representação da síntese do composto 2.....	32
Figura 12 - Representação da síntese do composto 3.....	33
Figura 13 - Representação da síntese do composto 4.....	33
Figura 14 - Padrões de difração dos compostos Sn- H_4MHNC (1), Sn- H_2IDC (2), Sn- $\text{H}_2\text{bpydc-5,5'}$ (3) comparados com o do SnO_2	37
Figura 15 - Difratograma do composto Sn- $\text{H}_2\text{bpydc-6,6'}$ (4).....	38
Figura 16 - A distorção efetuada pelos pares de elétrons isolados estereoquimicamente ativos em compostos (1) - (3).....	41
Figura 17 - Unidade repetidora do Sn- H_4MHNC (1).....	41
Figura 18 - Estrutura do composto Sn- H_4MHNC (1) determinada por difração de elétrons.....	42
Figura 19 - Unidade repetidora na estrutura do composto Sn- H_2IDC (2).....	43
Figura 20 - Estrutura tridimensional do composto Sn- H_2IDC (2).....	44

Figura 21 - Unidade repetidora na estrutura do composto (3).....	44
Figura 22 - Estrutura tridimensional do composto Sn-H ₂ bpy-5,5 (3)..	45
Figura 23 - Estrutura do composto Sn-H ₂ bpy-6,6'	46
Figura 24 - Reação de Oxidação do Sn (II) a Sn (IV)..	46
Figura 25 - Espectro FTIR do composto Sn-H ₄ MHNC (1) comparado com seu ligante e SnO ₂	48
Figura 26 - Espectro FTIR do composto Sn-H ₂ IDC (2) comparado com seu ligante e SnO ₂	49
Figura 27 - Espectro FTIR do composto Sn-H ₂ bpy-5,5' (3) comparado com seu ligante e SnO ₂	50
Figura 28 - Espectro FTIR do composto Sn-H ₂ bpy-6,6' (4) comparado com seu ligante e SnO ₂	51
Figura 29 - Curvas termogravimétricas (TGA) dos compostos (1)-(4).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades de reagentes e rendimentos obtidos nas sínteses dos compostos.	34
Tabela 2 - Dados Cristalográficos e parâmetros de refinamento das estruturas dos compostos (1) - (3).	40
Tabela 3 - Comprimentos de ligação Sn–O e ângulos selecionados do composto (1).	42
Tabela 4 - Comprimentos de ligação Sn–O e Sn–N e ângulos selecionados do composto (2).	44
Tabela 5 - Comprimentos de ligação Sn–O e Sn–N e ângulos selecionados do composto (3).	46
Tabela 6 - Comprimentos de ligação Sn–O e Sn–N e ângulos selecionados do composto (4).	47
Tabela 7 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura do composto (4)	47

LISTA DE ABREVIATURAS

3D-ED	Difração de elétrons tridimensional
ATR	Reflectância total atenuada
BDC	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico (ácido tereftálico)
BTC	Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico)
CV	Voltametria cíclica
DTA	Análise térmica diferencial
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios X
ED	Difração de elétrons
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HKUST-1	MOF de cobre [Cu ₃ (BTC) ₂]
IDC	Ácido imidazol-4,5-dicarboxílico
KOH	Hidróxido de potássio
MOF	<i>Metal–Organic Framework</i>
PC	Polímero de coordenação
PXRD	<i>Powder X-ray Diffraction</i>
SnO	Óxido de estanho (II)
SnO ₂	Óxido de estanho (IV)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Fundamentos Sobre Polímeros de Coordenação	18
3.2 Diferenças entre PCs e MOFs	20
3.3 A Química de Coordenação do Sn (II)	22
3.4 Ligantes Carboxilatos na Coordenação	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Reagentes e solventes utilizados nas sínteses	31
4.2 Síntese dos Compostos	32
4.3 Caracterizações Estruturais e Físico-Químicas	34
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Furier (FTIR)	34
4.3.2 Difração de raios-x em pó (DRX)	34
4.3.3 Difração de elétrons 3D (3D ED)	35
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Síntese dos compostos	37
5.2 Difração de Raios-X de pó	37
5.3 Difração de elétrons 3D	39
5.3.1 Composto Sn-H ₄ MHNC	41
5.3.2 Composto Sn-H ₂ IDC	42
5.3.3 Composto Sn-H ₂ bpy-5,5'	44
5.3.4 Composto Sn-H ₂ bpy-6,6'	46
5.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	48
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	52
6 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	56
APÊNDICE A - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 1	61
APÊNDICE B - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 2	68

APÊNDICE C - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 3	73
APÊNDICE D - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 4	78

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros de coordenação (CPs) e as estruturas metal-orgânicas (MOFs) correspondem a uma classe de materiais que tem despertado grande interesse na comunidade científica devido à sua versatilidade estrutural e funcional. Esses materiais são formados por nós metálicos, geralmente íons ou clusters, conectados por ligantes orgânicos, geralmente multidentados, que atuam como pontes entre os centros metálicos, originando redes organizadas de natureza unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) (BATTEN *et al.*, 2012; PEEDIKAKKAL; ADARSH, 2019). A natureza da ligação metal-ligante, que normalmente se baseia em interações ácido-base de Lewis, permite a formação de estruturas altamente ordenadas, com elevado grau de cristalinidade e, frequentemente, com características de porosidade. Essa variedade estrutural não apenas garante estabilidade aos materiais, como também permite a modulação de suas propriedades físicas e químicas a partir da escolha criteriosa dos metais e dos ligantes empregados (ROUSELL; YAGHI, 2004). Devido a essas características, os CPs vêm sendo amplamente estudados para aplicações em catálise heterogênea e homogênea, sensores químicos, dispositivos de armazenamento e separação de gases, bem como no desenvolvimento de materiais funcionais para processos de captura de carbono e geração de energia (BIRADHA; GOSWAMI; MOI, 2020; JIANG *et al.*, 2022; KUMARI *et al.*, 2025; OLORUNYOMI *et al.*, 2021).

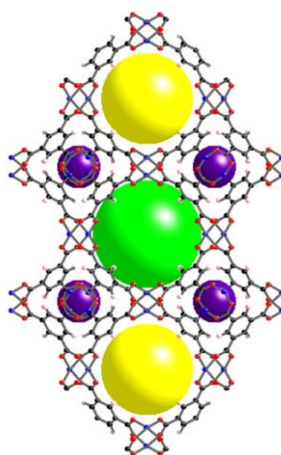


Figura 1 - Representação da estrutura do MOF HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), destacando seus poros internos de diferentes diâmetros (esferas verdes, amarelas e roxas). **Fonte:** (WORRALL *et al.*, 2016).

Notavelmente, um dos primeiros exemplos de MOF foi o de Cu (II) conhecido como HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) (**Figura 1**), reportado em 1999 (CHUI *et al.*, 1999), seguido pouco depois pelo MOF-5, contendo clusters Zn_4O ligados por tereftalato (BDC) (TRANCHEMONTAGNE; HUNT; YAGHI, 2008). Esses exemplos pioneiros, construídos com cátions de metais de transição, demonstraram a excepcional porosidade e estabilidade possíveis nesse tipo de material. Em contrapartida, no que se refere a polímeros de coordenação baseados em metais representativos dos grupos do lado direito da tabela periódica (metais do bloco p), ainda existem poucos exemplos na literatura (KAMAKURA *et al.*, 2023; SIMOES *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2024).

Historicamente, a construção de CPs concentrou-se nos metais de transição (como Cu, Zn, Fe, Al, Cr), em parte devido à estabilidade química e à previsibilidade de suas geometrias de coordenação. Contudo, observa-se uma subexploração dos elementos do grupo 14, especialmente o estanho, na formação desses materiais (DOS SANTOS; DE LIMA, 2020). Cabe destacar que a química do estanho possui uma longa história de estudos pioneiros.

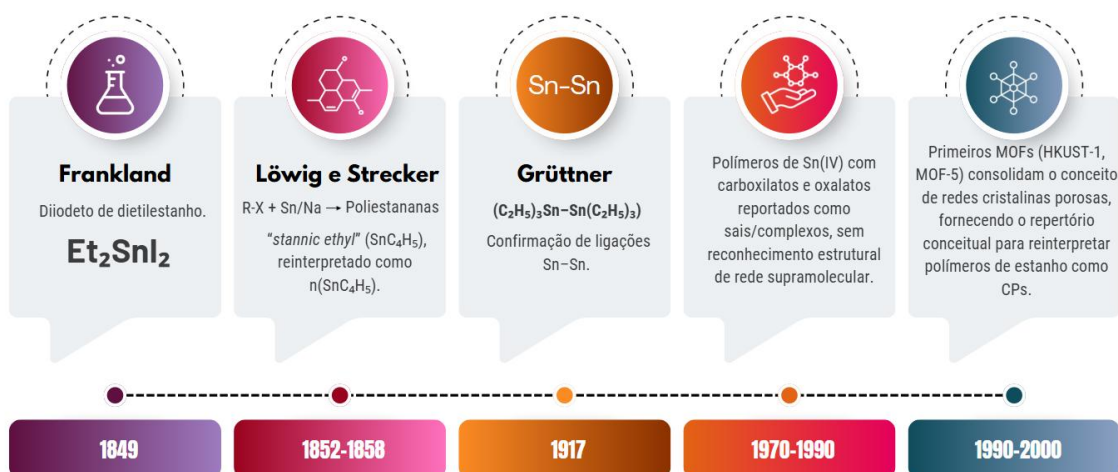


Figura 2 - Linha do tempo dos compostos de estanho. **Fonte:** autora, 2025.

Em 1849, Edward Frankland sintetizou e isolou o primeiro composto organoestanho, o diiodeto de dietilestanho (Et_2SnI_2), (CASERI, 2014; GHAZI; RASHEED; YOUSIF, 2018) marcando o início da área. Em 1852, Löwig relatou a formação de compostos organoestanho a partir da reação de haletos de alquila com uma liga estanho-sódio, registrando a primeira evidência de compostos poliméricos estânicos, conhecidos na época como "etil estânico" (*stannic ethyl*) (GHAZI; RASHEED; YOUSIF, 2018). Em 1858, Strecker reinterpretoou esses resultados, propondo a fórmula $\text{n}(\text{SnC}_4\text{H}_9)$ para o composto, evidenciando a natureza

polimérica (CASERI, 2014). Posteriormente, em 1917, Grüttner revisitou os hexaetildiestananos $[(C_2H_5)_3Sn-Sn(C_2H_5)_3]$, confirmando a presença de ligações Sn-Sn e prevendo pela primeira vez que o elemento poderia dar origem a cadeias infinitas (CHOFFAT, 2007). Esses trabalhos clássicos lançaram as bases para a exploração atual de redes estanhadas. Contudo, a química de polímeros de coordenação contendo estanho permanece pouco desenvolvida em diversidade estrutural e exploração funcional quando comparada à de metais de transição.

O Estanho apresenta características químicas particularmente interessantes por existir em dois estados de oxidação, Sn(II) e Sn(IV), cada um oferecendo diferentes comportamentos eletrônicos, estruturais e de reatividade. O Sn(II) possui um par de elétrons não ligantes na camada $5s^2$, que influencia diretamente sua geometria de coordenação, resultando em estruturas assimétricas e topologias pouco usuais (RAMANA *et al.*, 2025; WANG *et al.*, 2010). Já o Sn(IV), devido à ausência desse par eletrônico livre, tende a gerar ambientes de coordenação mais simétricos e estruturas mais compactas. Apesar dessas propriedades, a química de polímeros de coordenação contendo estanho ainda permanece pouco desenvolvida, tanto em termos de diversidade estrutural quanto de exploração funcional, especialmente quando comparada aos materiais baseados em metais de transição.

No contexto da química supramolecular envolvendo estanho, observa-se que o Sn(II) apresenta um comportamento particularmente desafiador. Embora compostos moleculares de Sn(II) sejam conhecidos por sua elevada sensibilidade à umidade e ao oxigênio, quando organizados em estruturas poliméricas, esses materiais surpreendem pela estabilidade em condições hidrotérmicas, inclusive na presença de água como solvente (DOS SANTOS; DE LIMA, 2020; WANG *et al.*, 2010). Essa estabilidade decorre, em grande parte, da formação de redes robustas através de interações coordenativas com ligantes polidentados, como os ácidos carboxílicos. No entanto, a síntese de polímeros contendo Sn(IV) apresenta desafios adicionais, uma vez que esse cátion possui forte tendência a se converter em SnO_2 sob determinadas condições reacionais, dificultando a obtenção de redes supramoleculares estáveis antes que ocorra a precipitação do óxido (DOS SANTOS; DE LIMA, 2020). Além disso, as características estruturais dos ligantes, especialmente sua geometria e número de sítios doadores, desempenham um papel determinante na formação, estabilidade e dimensionalidade (1D, 2D ou 3D) das estruturas resultantes (WANG *et al.*, 2010). Apesar do potencial evidente, os registros na literatura sobre polímeros de coordenação contendo estanho ainda são escassos, representando uma oportunidade para a exploração de novas rotas sintéticas e para a

compreensão dos princípios estruturais que regem esse tipo de material. Nesse cenário, a investigação de polímeros de coordenação de Sn(II) e Sn(IV) coordenados a ácidos carboxílicos surge como uma abordagem oportuna para ampliar o conhecimento na área.

Diante desse contexto, este trabalho buscou-se ampliar o conhecimento na área da Química Inorgânica, especialmente no que se refere à síntese e caracterização de polímeros de coordenação contendo estanho nos estados de oxidação +2, empregando ácidos carboxílicos polidentados como ligantes. A proposta central foi investigar como diferentes ligantes carboxilatos influenciam a formação, a estabilidade e a organização estrutural das redes supramoleculares de Sn(II), bem como avaliar o potencial funcional desses materiais em possíveis aplicações. Para isso, a pesquisa concentrou-se na síntese de novos compostos de coordenação de Sn(II) por metodologias hidrotérmicas, variando-se os ligantes com o objetivo de favorecer a formação de estruturas estáveis e verificar suas dimensionalidades (1D, 2D ou 3D). Em seguida, os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X de pó (DRX), Cristalografia por Difração de Elétrons em 3D (ED-3D), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA), a fim de elucidar tanto seus aspectos estruturais quanto algumas de suas propriedades físico-químicas.

Adicionalmente, realizou-se uma comparação entre os compostos produzidos e aqueles já reportados na literatura, buscando compreender de que maneira as características dos ligantes e as condições sintéticas adotadas impactam a formação das redes, a estabilidade dos materiais e suas propriedades funcionais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar estruturalmente novos polímeros de coordenação de Sn(II) com ligantes carboxilatos obtidos por metodologias hidrotérmicas, visando compreender a influência da natureza e da geometria dos ligantes na formação, estabilidade, dimensionalidade e propriedades desses materiais, bem como discutir suas potenciais aplicações no desenvolvimento de novos materiais funcionais.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar compostos de coordenação de Sn(II) utilizando diferentes ligantes carboxilatos por meio de rotas hidrotérmicas controladas.
- Caracterizar os materiais obtidos por técnicas de difração de raios X em pó (DRX), difração de elétrons tridimensional (3D-ED) e espectroscopia no infravermelho (FTIR), visando elucidar suas estruturas cristalinas e modos de coordenação.
- Realizar análises térmicas (TGA) para avaliar a estabilidade dos compostos sintetizados.
- Comparar as propriedades estruturais e funcionais dos materiais obtidos com aquelas reportadas na literatura, identificando semelhanças, diferenças e comportamentos novos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fundamentos Sobre Polímeros de Coordenação

Os polímeros de coordenação (PCs) constituem uma classe de compostos amplamente estudada na química inorgânica e de materiais, caracterizados pela formação de estruturas estendidas resultantes da coordenação entre íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos ou inorgânicos. Um PC pode ser definido como um arranjo no qual unidades de coordenação repetidas se conectam formando redes unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009; BATTEN *et al.*, 2013). Tais redes resultam da ligação metal-ligante, frequentemente de caráter covalente ou coordenativo, que se prolonga “infinitamente” em uma ou mais direções (JANIAK, 2003).

A conectividade estendida é o aspecto que distingue os PCs dos complexos de coordenação discretos, nos quais as interações estão confinadas a entidades moleculares finitas (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009; JANIAK, 2003). Enquanto em um complexo discreto as ligações de coordenação formam uma única unidade isolada, nos PCs a presença de ligantes de ponte permite a propagação da rede, gerando cadeias, folhas ou estruturas tridimensionais contínuas. Além disso, a literatura emprega diferentes terminologias para se referir a tais sistemas, incluindo redes de coordenação metal-orgânicas (MOCNs) e *metal-organic frameworks* (MOFs), sendo que estes últimos correspondem a redes contendo ligantes orgânicos capazes de gerar cavidades ou poros (BATTEN *et al.*, 2013). Essa distinção terminológica é relevante para o entendimento do campo, pois, embora todo MOF seja um PC, nem todo PC apresenta as características estruturais ou funcionais que definem um MOF. Assim, a definição geral de PC abrange desde estruturas cristalinas densas e sem porosidade até arquiteturas altamente porosas, com diferentes propriedades físico-químicas e aplicações.

A classificação dimensional dos polímeros de coordenação baseia-se no número de direções nas quais a rede se propaga por meio de ligações de coordenação (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009), como ilustrado na **Figura 3**. Em PCs unidimensionais (1D), as unidades metálicas e os ligantes se conectam formando cadeias ou fitas lineares que se estendem apenas em uma direção. Estruturas bidimensionais (2D) apresentam folhas ou camadas em que a coordenação ocorre em dois eixos ortogonais, enquanto PCs tridimensionais (3D) formam

redes interconectadas que se expandem nas três direções do espaço (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009). Essa caracterização pode ser expressa por prefixos como 1D-, 2D- ou 3D-, indicando o grau de extensão da rede (BATTEN *et al.*, 2013).

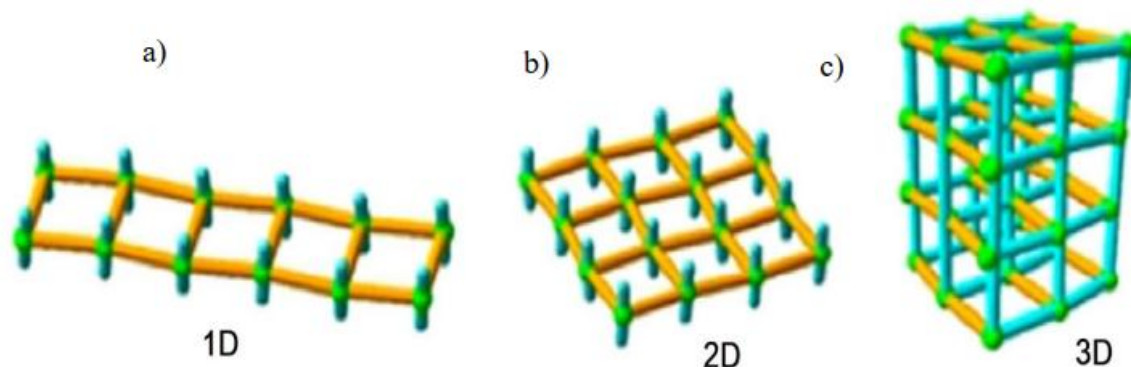


Figura 3 - Representação esquemática de polímeros de coordenação com diferentes dimensionalidades: (a) 1D (cadeia unidimensional), (b) 2D (rede bidimensional) e (c) 3D (estrutura tridimensional). **Fonte:** Adaptado de PETTINARI *et al.* (2017).

A organização espacial resultante dessa conectividade está diretamente relacionada às propriedades físicas e químicas do material, influenciando desde a estabilidade estrutural até fenômenos como adsorção e transporte molecular (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009). Essa categorização, além de descritiva, auxilia na compreensão dos mecanismos de crescimento cristalino e no planejamento sintético, permitindo prever o comportamento estrutural a partir da escolha de ligantes e metais. Além da dimensionalidade, a compreensão das topologias e conectividades é essencial para o estudo dos polímeros de coordenação. A topologia (**Figura 4**) descreve a forma como os nós (metais ou clusters metálicos) e as arestas (ligantes) se organizam na rede, independentemente das distâncias e ângulos reais (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009). Topologias comuns incluem a rede quadrada (sql), a estrutura diamantóide (dia) e a pts, cada uma com conectividade e geometria características (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009).

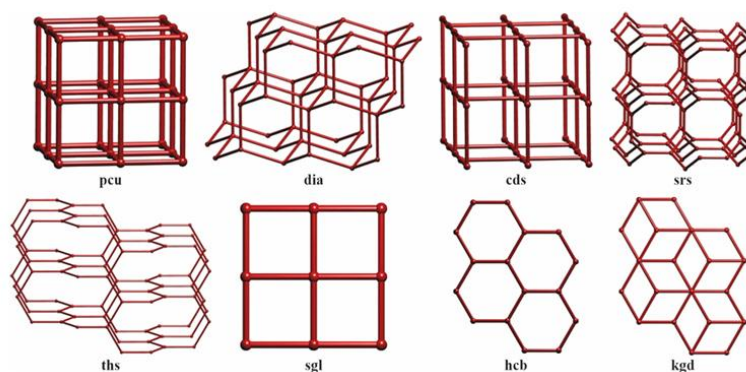


Figura 4 - Topologias de reticulados estruturais comumente observadas em polímeros de coordenação e MOFs: redes tridimensionais (pcu, dia, cds, srs, ths) e redes bidimensionais (sql, hcb, kgd). **Fonte:** adaptado de AGAFONOV *et al.* (2022).

Em termos de construção, um conceito-chave é o de *secondary building units* (SBUs), definidos como aglomerados metal–ligante que atuam como nós predefinidos na montagem da rede estendida, conferindo maior previsibilidade ao resultado sintético (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009). Estudos mostram que determinadas topologias, como dia e pcu, são predominantes em PCs 3D, representando cerca de 50% dos casos analisados, fato atribuído à alta frequência de geometrias tetraédricas e octaédricas para metais de transição, que tendem a originar essas redes (ALEXANDROV *et al.*, 2011; ZHANG; ZHANG; ZAWOROTKO, 2013). Outras topologias relevantes incluem nbo, srs e cds, além de arquiteturas mais complexas como rht e tbo (ZHANG; ZHANG; ZAWOROTKO, 2013).

3.2 Diferenças entre PCs e MOFs

Os polímeros de coordenação abrangem tanto estruturas densas quanto redes altamente porosas, e essa distinção reflete-se em suas aplicações potenciais. Em particular, os chamados frameworks metal-orgânicos (MOFs, do inglês *metal–organic frameworks*) constituem um subconjunto de PCs caracterizado pela presença de cavidades internas permanentes, derivadas de ligantes orgânicos polifuncionais conectando nós metálicos (BATTEN *et al.*, 2013). Essa porosidade intrínseca confere aos MOFs propriedades diferenciadas, já que podem possuir elevados volumes vazios e áreas de superfície específicas, assim como podem adsorver seletivamente pequenas moléculas e hospedar moléculas em seus poros (ROWSELL; YAGHI, 2004).

Vale ressaltar que alguns autores propõem restringir o termo MOF a materiais cuja

porosidade tenha sido comprovada experimentalmente por isotermas de adsorção de gases, entretanto, esse rigor não é consensual, prevalecendo a definição estrutural baseada na existência de vazios permanentes na rede (BATTEN *et al.*, 2013). Assim, muitos MOFs vêm sendo investigados como materiais análogos às zeólitas em armazenamento e separação de gases, bem como em catálise heterogênea, aproveitando seus sítios internos acessíveis (BARBOUR, 2014; ROWSELL; YAGHI, 2004). Como consequência, os MOFs consolidaram-se como um dos campos de pesquisa mais dinâmicos da química de materiais nas últimas décadas (BATTEN *et al.*, 2013).

Em contraste, PCs não porosos apresentam redes cristalinas compactas, sem canais abertos, o que os direciona a outros usos. Nesses materiais, as funcionalidades decorrem principalmente da própria estrutura e composição química da rede, em vez de interações “hospedeiro-hóspede” em poros. De fato, já foram relatadas propriedades de luminescência, magnetismo, condutividade elétrica e comportamento óptico não linear em polímeros de coordenação desprovidos de porosidade significativa (JANIÁK, 2003). Por exemplo, o composto histórico Azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) atua como pigmento e exibe ordenamento magnético sem depender de vacâncias estruturais, ao passo que um MOF prototípico como o MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-benzenodicarboxilato})_3$) contém canais nanométricos responsáveis por alta capacidade de adsorção de H_2 e outros gases (YAGHI *et al.*, 2003). Essas diferenças ressaltam que, embora todo MOF seja, por definição, um polímero de coordenação, nem todo polímero de coordenação exibirá as funcionalidades associadas aos MOFs. A terminologia por vezes acompanha essa distinção: a expressão “polímero de coordenação poroso” tem sido empregada como sinônimo de MOF, ao passo que o termo genérico PC abrange igualmente os sistemas sem poros (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009).

A diversidade estrutural exibida pelos polímeros de coordenação decorre da complexa interação de múltiplos fatores. Em primeiro lugar, as características próprias dos blocos de construção (o íon metálico e o ligante) exercem grande influência: a identidade do metal (com seus estados de coordenação preferenciais) e a geometria de coordenação e conectividade do ligante tendem a determinar as propriedades básicas da rede formada (ZHANG; ZHANG; ZAWOROTKO, 2013). Entretanto, para além desses aspectos, diversas variáveis externas podem conduzir a caminhos de cristalização distintos a partir dos mesmos componentes (BARBOUR, 2014). Entre esses fatores destacam-se o tipo de contra-íon acompanhante, a natureza do solvente (polaridade, capacidade de coordenação) e do meio reacional, a presença de mais de um ligante ou de metais diferentes na mistura, a flexibilidade conformacional dos

ligantes, a propensão à formação de aglomerados metaloligantes estáveis (SBUs) e até fenômenos de interpenetração de redes (BARBOUR, 2014)

Além disso, parâmetros sintéticos como a temperatura, o tempo de reação e o método de preparo (por exemplo, uma síntese solvotérmica sob alta pressão versus cristalização lenta por difusão) também impactam o arranjo final do material. Adicionalmente, aspectos cinéticos versus termodinâmicos do processo de cristalização podem favorecer produtos distintos, adicionando mais uma camada de complexidade a esse delineamento estrutural. Pequenas variações nessas condições frequentemente resultam em estruturas distintas, dado que muitas dessas variáveis podem ser controladas experimentalmente, existindo um vasto leque de possibilidades a explorar, o que explica por que o campo dos PCs permanece em plena expansão (BARBOUR, 2014; BATTEN *et al.*, 2013).

Por outro lado, a previsibilidade é limitada, pois na maioria dos casos não é possível antecipar qual arquitetura será obtida, e a montagem cristalina final somente se confirma após caracterização estrutural (BARBOUR, 2014). Mesmo com abordagens planejadas o produto formado pode divergir do esperado. Consequentemente, a exploração experimental ainda desempenha um papel importante na obtenção de novos PCs, e frequentemente estruturas inéditas são descobertas de forma não planejada. Desse modo, controlar a arquitetura interna de um PC permanece um desafio central em química de coordenação e engenharia de cristais, pois o domínio desses múltiplos fatores possibilitaria o design orientado de materiais com propriedades sob medida (BARBOUR, 2014; BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2009).

3.3 A Química de Coordenação do Sn (II)

O estanho elementar (Sn, $Z = 50$) possui configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$. Quando está no estado de oxidação +2 (Sn(II)), perde dois elétrons de valência (geralmente os 5p), resultando em uma configuração $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^0$. Assim, o cátion Sn(II) retém dois elétrons no orbital 5s, os quais formam um par não-ligante (“*lone pair*”) que não participa diretamente de ligações covalentes. Segundo Walsh e Watson (2005), esse par de elétrons $5s^2$ tem caráter de par inerte do ponto de vista químico, porém tende a ser estericamente ativo, ocupando espaço de um lado do átomo e distorcendo a geometria de coordenação ao redor do Sn(II). Esse fenômeno é conhecido como efeito do par inerte, e influencia fortemente as estruturas dos compostos de Sn(II) (WALSH; WATSON, 2005). Entretanto, a condição estereóptica do par inerte depende do ambiente químico. Em alguns casos o par $5s^2$ pode não se manifestar

geometricamente, isto é, ser estericamente inativo, levando o Sn(II) a adotar coordenação mais simétrica. Por exemplo, compostos de Sn(II) com ligantes altamente eletronegativos como oxigênio, tendem a apresentar o par não-ligante claramente estereoativo e estruturas distorcidas, ao passo que com ligantes menos eletronegativos como telúrio em SnTe o Sn(II) pode apresentar coordenação simétrica quase octaédrica, sugerindo um par não-ligante pouco ativo estericamente.

O raio iônico do Sn(II) varia conforme o número de coordenação devido à flexibilidade de seu ambiente de coordenação. Em sistemas de alto número de coordenação estudos recentes propuseram um raio efetivo em torno de 1,38 Å (SIDEY, 2022). No entanto, nas coordenações mais comuns (de 6 a 8 ligantes), os valores de raio iônico efetivo situam-se entre ~1,18 e 1,22 Å (BRIK; SUCHOCKI; KAMIŃSKA, 2014; SIDEY, 2022) semelhante ao de Pb(II) e Sr(II) na mesma coordenação (raios ~1,19 - 1,22 Å). Importante destacar que Shannon na década de 1970, em sua tabela clássica de raios iônicos, não reportou um valor único para Sn(II) justamente devido às distorções estruturais assimétricas causadas pelo par estereoquimicamente ativo. Em resumo, o Sn^{2+} apresenta tamanho efetivo dependente do ambiente, quando coordenado por mais ligantes o raio aparente aumenta, enquanto coordenações menores ou muito distorcidas apresentam distância Sn-Ligante relativamente menores, refletindo um raio iônico efetivo menor (SIDEY, 2022).

O número de coordenação do Sn(II) pode variar amplamente, mais do que em cátions sem par inerte, justamente devido à possibilidade desse par ocupar uma posição de coordenação “vaga” e reduzir o número de sítios disponíveis para ligantes. De forma geral, Sn(II) tende a coordenar-se a 3 ou 4 ligantes fortemente, resultando em geometria angular ou piramidal, em contraste com o Sn(IV) que usualmente é hexacoordenado octaédricamente com ligantes equivalentes. Por exemplo (**Figura 5**), no óxido estanoso (SnO, em estrutura tetragonal do tipo litharge), cada Sn(II) está no topo de uma pirâmide quadrada formada por 4 átomos de oxigênio, evidenciando coordenação 4 e uma posição correspondente ao par não-ligante. Já no sulfeto SnS (e no seleneto SnSe (fase herzenbergita), o Sn(II) ocupa um sítio com coordenação efetiva de ~3 ligantes em uma estrutura altamente distorcida derivada do tipo NaCl. Em contraste, no telureto SnTe (fase cúbica rocksalt), o Sn(II) insere-se em um arranjo octaédrico simétrico com 6 vizinhos Te, comportamento esse atribuído à menor atividade estereogênica do par de elétrons no caso de ligantes menos eletronegativos (WALSH; WATSON, 2005).

Portanto, a coordenação do Sn(II) pode variar de 3 até 6 (ou mais) ligantes, dependendo do composto: números baixos de coordenação (trigonal, tetragonal) ocorrem quando o par $5s^2$

ocupa um vértice da geometria, ao passo que números maiores (coordenação octaédrica ou cúbica) podem ocorrer caso o par inerte seja “suprimido” ou se torne estereoquimicamente inativo em certas condições (DULNEE et al., 2013; WALSH; WATSON, 2005).

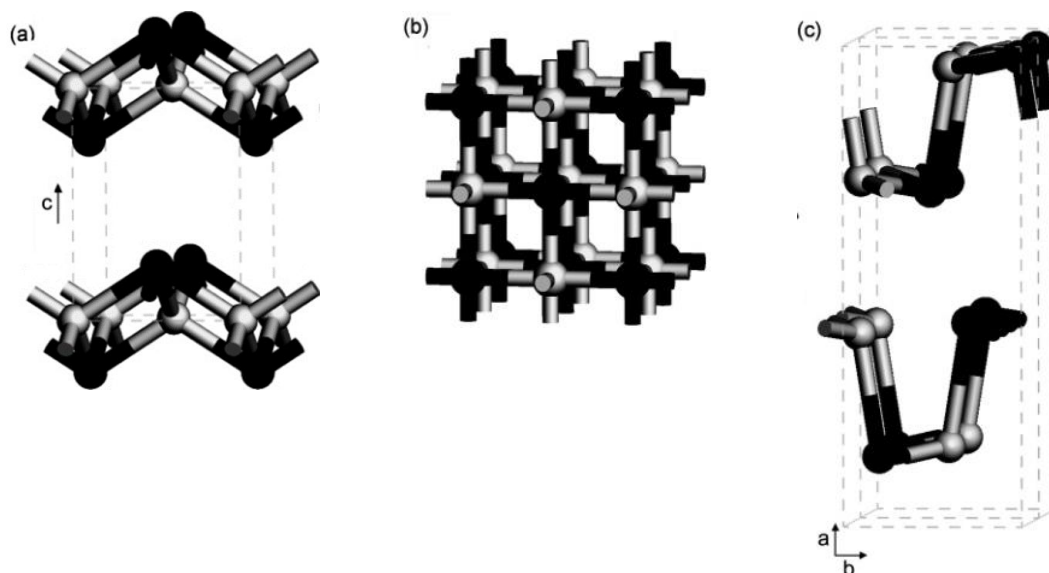


Figura 5 - Estrutura do Cristal SnO litharge (a), SnTe rocksalt (b) e SnS herzenbergite (c). Átomos de Sn coloridos em preto com os ânions na cor branca. **Fonte:** adaptado de WALSH & WATSON, 2005.

Ligantes contendo oxigênio como a água, grupos hidroxila ou ânions carboxilato interagem com Sn(II) de forma bastante influenciada pelo par não-ligante do metal. Nesses complexos, o Sn(II) quase sempre manifesta um par de elétrons estereoquimicamente ativo, o que leva a geometrias distorcidas e assimétricas. Em compostos de Sn(II)-O, a estereoquímica típica envolve o par não-ligante ocupando um dos vértices de um poliedro, empurrando os ligantes para os vértices restantes. Isso resulta, por exemplo, em geometria piramidal trigonal quando há três ligantes oxigenados fortemente coordenados (com o par não-ligante ocupando o quarto vértice de um tetraedro) ou em uma pseudotetraedro distorcido quando quatro ligantes estão presentes com o par ocupando posição equivalente a um quinto vértice, gerando uma bipirâmide trigonal incompleta, muitas vezes chamada de geometria disfenoidal (DE LIMA *et al.*, 2018).

Nos complexos carboxilatos de Sn(II), a presença do par não-ligante leva a arquiteturas igualmente peculiares. De Lima *et al.* (2018) sintetizaram vários polímeros de carboxilatos estanho(II) e confirmaram, por difração de raios X e espectroscopia de Mössbauer ^{119}Sn , nestas

estruturas o cátion é tetracoordenado e exibe geometria disfenoidal ou seja, uma bipirâmide trigonal distorcida onde o par não ligante ocupa uma das posições equatoriais da bipirâmide. Nesses casos, cada Sn(II) liga-se a quatro oxigênios de carboxilatos em arranjos não perfeitamente tetraédricos (ângulos e distâncias desiguais), coerentes com a presença de um par solitário influenciando a estrutura (DE LIMA *et al.*, 2018). Como pode ser evidenciado em dois desses compostos nas **Figuras 6 e 7**.

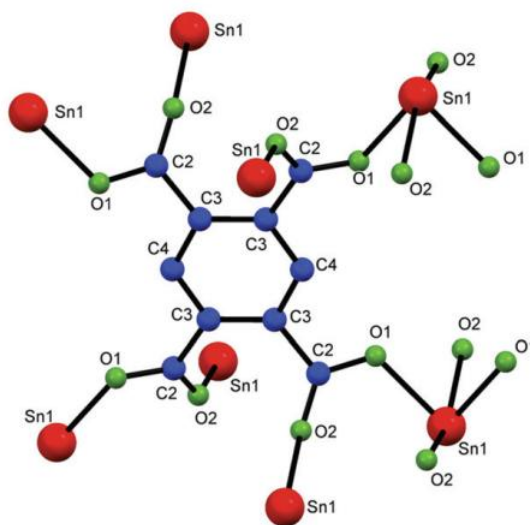


Figura 6 - Unidade de repetição do polímero de coordenação de estanho(II) obtido com o ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, evidenciando a geometria disfenoidal do Sn(II). **Fonte:** Adaptado de DE LIMA *et al.*, 2018.

Ademais, a influência do par não-ligante na geometria de coordenação do Sn(II) pode resultar em conectividades e dimensionalidades variadas nesses polímeros de coordenação. Dos Santos e De Lima (2020) salientam que a presença de um par de elétrons estereoquimicamente ativo no Sn(II) é determinante na arquitetura desses polímeros, podendo definir se a estrutura cristalina resultante se desenvolve como uma rede unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). Em termos estruturais, esse par não-ligante tende a ocupar uma posição periférica na geometria de coordenação do metal, direcionando a configuração espacial e a orientação das ligações Sn–O no reticulado cristalino. Além do efeito intrínseco do par solitário no Sn(II), estudos indicam que variáveis sintéticas, como a escolha de solventes e a natureza dos ligantes, também podem modular a geometria final dos compostos, influenciando diretamente a formação de estruturas 1D, 2D ou 3D (WIBOWO; SMITH; ZUR LOYE, 2011).

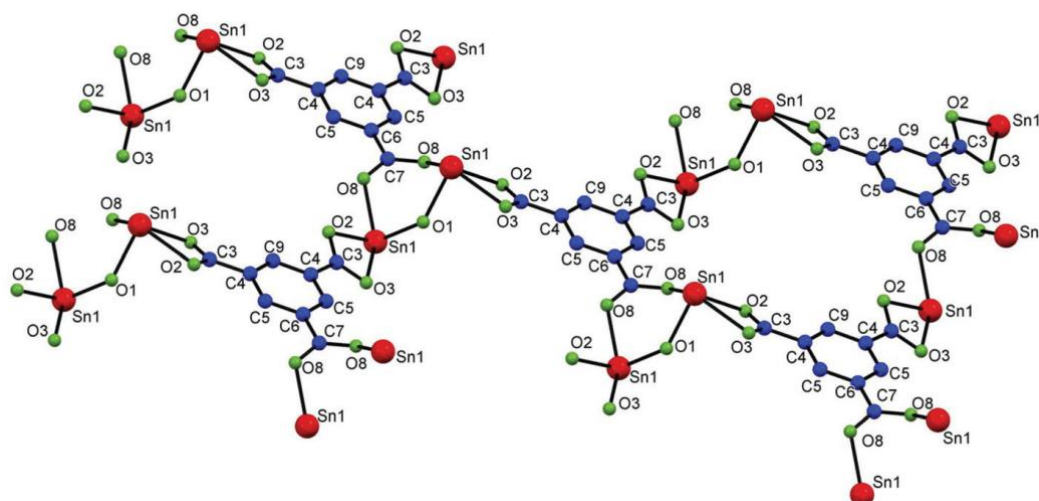
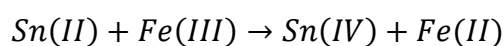


Figura 7 - Unidade de repetição do polímero de coordenação de estanho(II) obtido com o ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico, mostrando o arranjo bidimensional característico. **Fonte:** Adaptado de DE LIMA *et al.*, 2018.

Uma característica notável do Sn(II) é sua facilidade em oxidar-se a Sn(IV). A transição do estado +2 para +4 envolve a remoção ou compartilhamento do par de elétrons $5s^2$, e, portanto, está intimamente relacionada ao efeito do par inerte. Em termos termodinâmicos, o Sn(IV) é, em geral, o estado de oxidação mais estável do estanho na presença de ligantes fortemente eletronegativos e em meio oxidante (por exemplo, SnO_2 é mais estável que SnO , e SnCl_4 mais que SnCl_2) (NOSE *et al.*, 2014). No entanto, devido ao efeito do par inerte se tornar mais pronunciado nos elementos mais pesados do grupo 14, o Sn(II) possui uma estabilidade relativa maior que, por exemplo, o Ge(II), embora menor que a do Pb(II) (ABRAHAMS; DEMETRIOU, 2000). Os compostos de Sn (II) são bons agentes redutores, propensos a serem oxidados a Sn (IV) enquanto reduzem outras espécies. De fato, o SnCl_2 é classicamente usado como redutor em química analítica, como por exemplo, para reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} , evidenciando a facilidade com que o Sn (II) cede elétrons para formar Sn (IV).

Em ambientes sintéticos o Sn (II) é facilmente oxidado pelo oxigênio do ar, água oxigenada ou mesmo por óxidos metálicos. Dulnee *et al.* (2013) demonstraram que em meio anóxico (sem oxigênio atmosférico) o Sn(II) depositado em nanopartículas de magnetita sofre oxidação rápida a Sn(IV) enquanto reduz o Fe(III) da magnetita a Fe(II). Seus resultados mostraram que em menos de 30 minutos todo o Sn (II) depositado foi convertido a Sn (IV), comprovando a forte tendência redox.



Nesse estudo também se evidenciou que o Sn, na superfície do mineral, apresentava espectros e coordenações típicas de Sn(IV) octaédrico, contrastando com a geometria de coordenação piramidal, típicas de Sn(II). Ou seja, a simples exposição do Sn(II) a um meio contendo espécie aceitadora de elétrons, no caso, Fe(III) no óxido, levou à oxidação completa a Sn(IV).

A estabilidade de compostos de Sn(II) está fortemente ligada às condições sintéticas e estruturais. Para estabilizar o Sn(II) e evitar sua oxidação, costuma-se empregar atmosfera inerte (ex.: nitrogênio ou argônio), meio anidro ou ácido (pH baixo diminui a oxidação via OH^-) e ligantes que estabilizem o Sn(II) por coordenação forte e/ou efeito estérico. Ligantes carboxilatos volumosos, por exemplo, podem proteger o centro Sn(II) contra ataque oxidativo, ao mesmo tempo em que a coordenação covalente ao oxigênio diminui a energia do par 5s, dificultando sua ionização.

Na literatura, há casos notáveis de estabilidade obtida por meio de síntese solvotérmica. De Lima *et al.* (2018) relataram a obtenção de polímeros de coordenação de Sn(II) carboxilatos estáveis ao ar e à umidade, graças à formação de uma rede cristalina infinita Sn-O que “protege” o Sn(II) no interior da matriz sólida (DE LIMA *et al.*, 2018). Nesses polímeros, o Sn(II) encontra-se em ambiente altamente coordenado (4 O covalentes) e ocupado por um par não-ligante estéreo ativo, porém a estrutura cristalina densa impede que oxidantes externos alcancem facilmente os sítios ativos. Dos Santos e De Lima (2020) destacam justamente a “inusitada estabilidade química” de compostos de Sn(II) obtidos por rota hidrotermal, em contraste com a normalmente observada sensibilidade ao ar e à umidade dos compostos estanosos comuns.

3.4 Ligantes Carboxilatos na Coordenação

O grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) é um ligante versátil em complexos metálicos, exibindo diversas estruturas e comportamentos de coordenação. Suas propriedades estruturais características derivam da ressonância do grupo carboxila. Em ácidos carboxílicos não dissociados, observa-se uma clara diferença no comprimento das ligações, sendo a carbonila $\text{C}=\text{O}$ tipicamente mais curta ($\sim 1,20\text{-}1,22 \text{ \AA}$) e a ligação $\text{C}-\text{OH}$ mais longa ($\sim 1,30\text{-}1,34 \text{ \AA}$), o que reflete a natureza de ligação dupla e simples, respectivamente (D’ASCENZO; AUFFINGER, 2015; LIN; POZHARSKI; WILSON, 2017). No ânion carboxilato (COO^-), por

sua vez, a carga negativa é deslocalizada entre os dois oxigênios, o que gera comprimentos equivalentes de ligação C–O em valores intermediários ($\sim 1,25\text{--}1,27\text{ \AA}$), evidenciando a contribuição da ressonância (ALLEN *et al.*, 1987; LIN; POZHARSKI; WILSON, 2017).

A distribuição de carga no carboxilato influencia fortemente seu comportamento coordenativo. A presença de duas cargas parciais negativas nos oxigênios permite que o ligante atue de forma monodentada ou bidentada, estabelecendo frequentemente interações fortes com centros metálicos (MATELA; AMAN, 2012; SZORCSIK *et al.*, 2004). A coordenação a um metal rompe a equivalência das ligações C–O do carboxilato. Quando apenas um oxigênio coordena (modo monodentado), o outro oxigênio retém maior caráter de dupla ligação, enquanto o oxigênio coordenado passa a apresentar maior caráter de ligação simples ao carbono (DEACON, 1980). Essa diferenciação se reflete nos espectros de infravermelho (IR). Carboxilatos monodentados exibem uma separação ($\Delta = \nu_{as} - \nu_s$) maior que 200 cm^{-1} , refletindo a assimetria entre as ligações, enquanto carboxilatos bidentados quelantes apresentam Δ inferior a 110 cm^{-1} , devido à distribuição mais uniforme da densidade eletrônica entre os dois oxigênios. Modos em ponte exibem valores intermediários, normalmente entre $110\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ (DEACON, 1980; ROBERT; LEMERCIER, 2006).

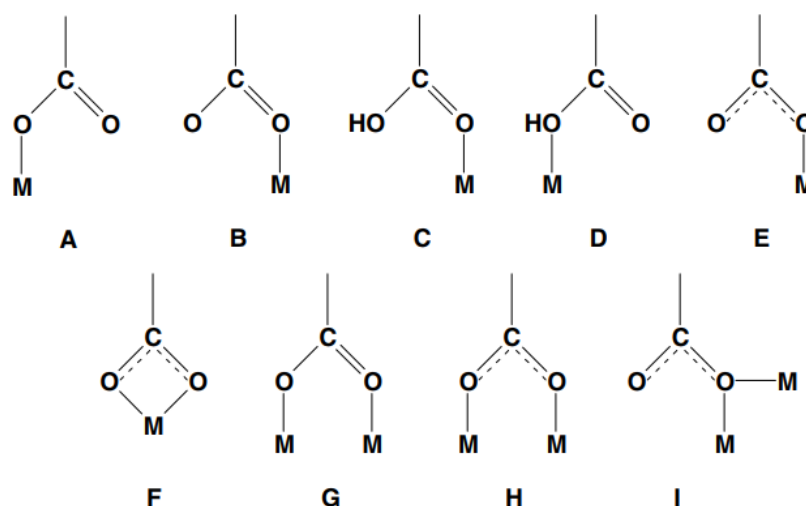


Figura 8 - Modos possíveis de coordenação dos grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$). **Fonte:** Adaptado de SZORCSIK *et al.*, 2004.

De modo geral, os grupos carboxilatos podem se ligar de forma monodentada, coordenando-se ao metal por apenas um átomo de oxigênio, ou bidentada quelante, quando

ambos os oxigênios do grupo carboxila interagem com o mesmo centro metálico (**Figura 8**), promovendo uma geometria mais rígida. Outra possibilidade amplamente observada é a coordenação bidentada ponte, em que cada oxigênio do carboxilato se liga a diferentes átomos metálicos, gerando polímeros de coordenação de maior dimensionalidade. Além disso, podem ocorrer modos assimétricos, nos quais as diferenças nas distâncias de ligação C–O refletem geometrias distorcidas, muitas vezes dependentes do cátion metálico e do ambiente cristalino (ROBERT; LEMERCIER, 2006).

As condições de síntese e as características estruturais do ligante carboxilato desempenham papéis determinantes na estrutura final dos polímeros de coordenação formados. Em meio mais básico, os ácidos carboxílicos tendem a desprotonar-se completamente, gerando ligantes carboxilato dianionicos capazes de coordenar por ambos os oxigênios a metais, frequentemente resultando em redes extensas. Por outro lado, em condições menos básicas ou estequiometrias específicas, pode ocorrer coordenação de ligantes parcialmente protonados, nos quais ainda há grupos –COOH não coordenados que participam de ligações de hidrogênio em vez de ligações metálicas (RAMANA *et al.*, 2025). Ramana *et al.* (2025) reportaram que ao reagir Sn(II) com ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico) sob condições altamente básicas obteve-se um polímero de coordenação $\text{Sn}_2(1,3,5\text{-BTC})(\text{OH})$ totalmente desprotonado, apresentando uma estrutura tridimensional porosa, enquanto em condições menos básicas formou-se um polímero $\text{Sn}(\text{H-}1,3,5\text{-BTC})$ contendo o ligante parcialmente protonado e ligado apenas em modo monodentado, resultando em cadeias unidimensionais mantidas unidas principalmente por ligações de hidrogênio entre grupos –COOH penderes (RAMANA *et al.*, 2025). Nesse contexto, a presença de bases ou contra íons que aceitam prótons, como hidróxidos por exemplo, pode inclusive se incorporar à estrutura. No composto $\text{Sn}_2(1,3,5\text{-BTC})(\text{OH})$ citado, íons hidróxido gerados em meio básico coordenaram aos Sn(II) atuando como ligantes ponte entre dois centros Sn, conectando camadas dentro do polímero.

A rigidez, a geometria e os grupos funcionais adicionais dos ligantes carboxilatos influenciam diretamente a arquitetura dos polímeros de coordenação. Ligantes aromáticos rígidos, como o íon trimesato, orientam grupos carboxilato em ângulos fixos ($\sim 120^\circ$), favorecendo estruturas 2D, enquanto ligantes alifáticos flexíveis permitem curvaturas que resultam em redes 3D. De Lima *et al.* (2018) mostraram que benzenopolicarboxilatos originam polímeros bidimensionais de Sn(II), ao passo que o ácido cicloexanotricarboxílico levou a uma rede tridimensional devido à maior flexibilidade conformacional (DE LIMA *et al.*, 2018).

Entre os ligantes heteroamáticos empregados em polímeros de coordenação de Sn(II),

destacam-se os derivados de piridina dicarboxílica. O ácido piridina-2,6-dicarboxílico (dipicolínico) e, em especial, seu derivado 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxílico atuaram como ligantes para Sn(II), originando polímeros 1D em forma de cadeias helicoidais, com coordenação parcial dos grupos carboxilato (DE LIMA *et al.*, 2018). Outros ácidos piridinedicarboxílicos, como o ácido piridina-3,5-dicarboxílico e o 2,5-piridinedicarboxílico, já foram explorados com metais análogos, como Pb(II) e Bi(III), exibindo coordenação quelante e em ponte, formando redes 2D/3D (WIBOWO *et al.*, 2010). Embora exemplos com Sn(II) sejam menos numerosos, a química comparativa sugere comportamento semelhante. Nesses ligantes, a coordenação ocorre preferencialmente via grupos --COO^- , enquanto o anel heteroaromático contribui com rigidez estrutural e interações supramoleculares, embora a ligação direta via N seja rara.

Recentemente, a pesquisa em MOFs e polímeros de coordenação de Sn(II) demonstrou também a viabilidade de ligantes aromáticos funcionalizados. Por exemplo, Ghosh e Das (2020) sintetizaram um MOF de Sn(II) utilizando o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (tereftalato, BDC) e verificaram que o material, um sólido poroso 2D/3D, apresenta notável estabilidade à água e capacidade adsortiva seletiva de íons fluoreto (GHOSH; DAS, 2020).

Em outro estudo, o mesmo grupo empregou o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (TMA) em uma rota “verde” de síntese, obtendo um Sn(II)-MOF estável em ampla faixa de pH, útil para remover poluentes aquosos (GHOSH; DAS, 2020). Esses trabalhos exemplificam que ligantes aromáticos clássicos (tereftalato, trimesato), já consagrados em MOFs de metais de transição, também podem ancorar redes de Sn(II) quando as condições de síntese são apropriadas, embora o Sn(II) seja mais propenso a hidrólise e oxidação, o que ressalta a importância de condições controladas e frequentemente a presença de bases suaves (como acetatos ou hidróxidos) para estabilizar o Sn(II) durante a montagem do framework (GHOSH; DAS, 2020; RAMANA *et al.*, 2025).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e solventes utilizados nas sínteses

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos compostos foram o sal de estanho (II) (SnSO_4), a base inorgânica (KOH) e os ligantes orgânicos ácidos: ácido 4,4'-metilenobis(3-hidroxinaftaleno-2-carboxílico) (H_4MHNC) (1), ácido 4,5-imidazol-dicarboxílico (H_2IDC) (2), ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico ($\text{H}_2\text{bpydc-5,5'}$) (3) e ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico ($\text{H}_2\text{bpydc-6,6'}$) (4).

O sal de estanho (II) foi adquirido da Sigma-Aldrich, enquanto o KOH foi obtido da Labsynth. Os ligantes orgânicos (1) e (2) foram adquiridos de Sigma-Aldrich e os (3) e (4) da Merck. Após a síntese, os materiais foram lavados com água quente, dimetilformamida (DMF) e acetona, adquiridas da Sigma-Aldrich.

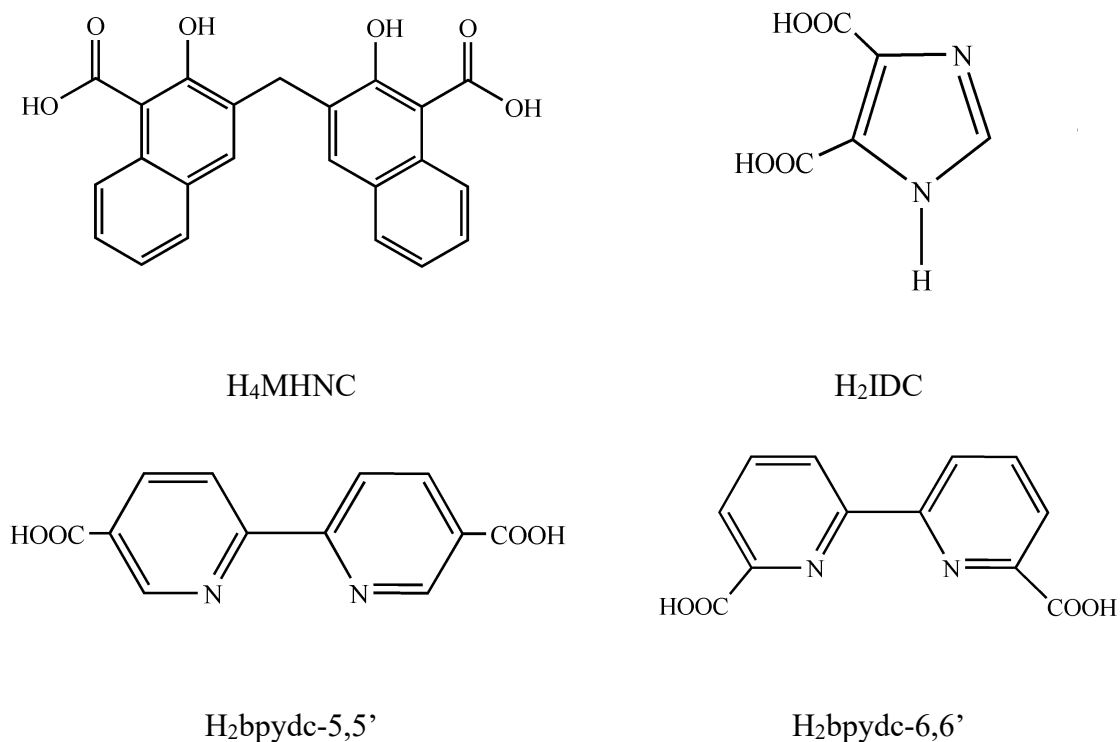


Figura 9 – Estrutura dos ácidos carboxílicos usados nas sínteses. **Fonte:** autora, 2025.

4.2 Síntese dos Compostos

Os compostos foram obtidos por meio de síntese hidrotérmica, a partir da reação entre SnSO_4 , KOH e um ligante orgânico ácido: Ácido 4,4'-metilenobis(3-hidroxi-naftaleno-2-carboxílico) (1), ácido 4,5-imidazol-dicarboxílico (2), e ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (3) e ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico (4) todos dissolvidos em água destilada.

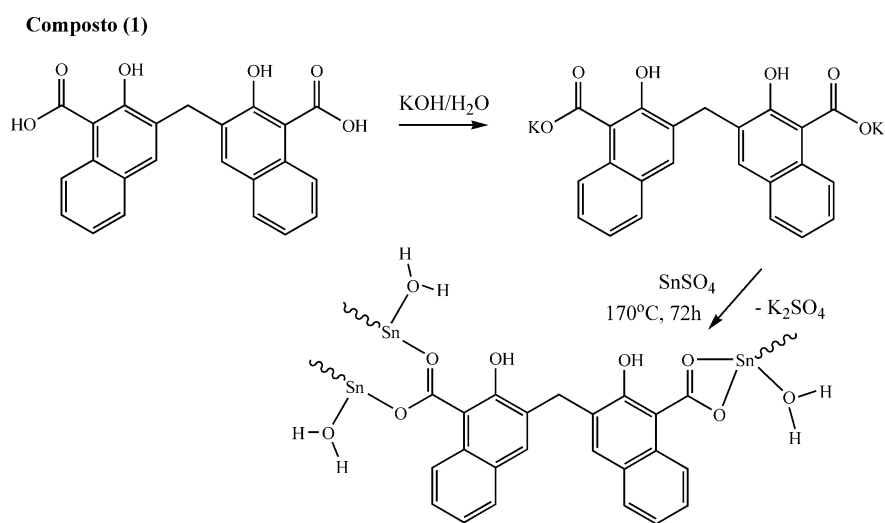


Figura 10 - Representação da síntese do composto 1. **Fonte:** autora, 2025.

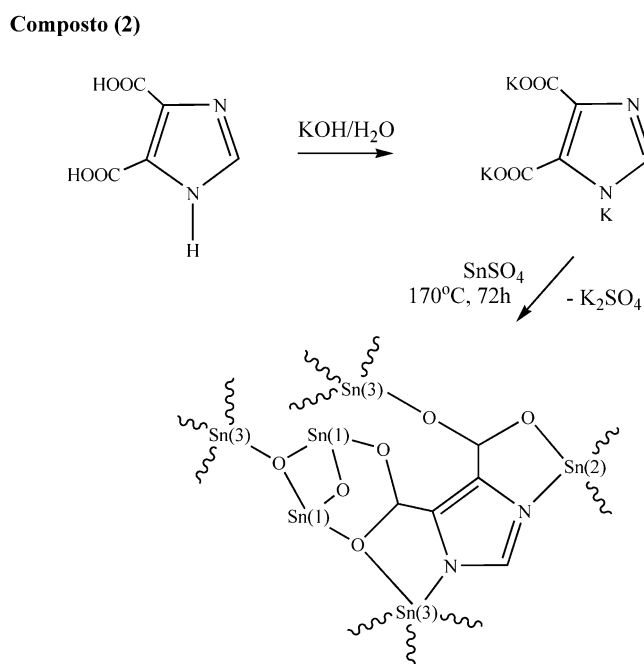
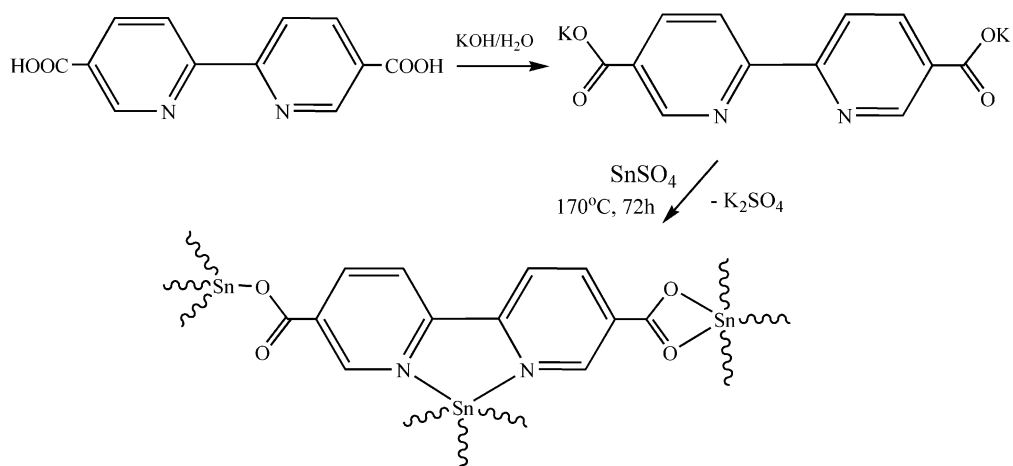
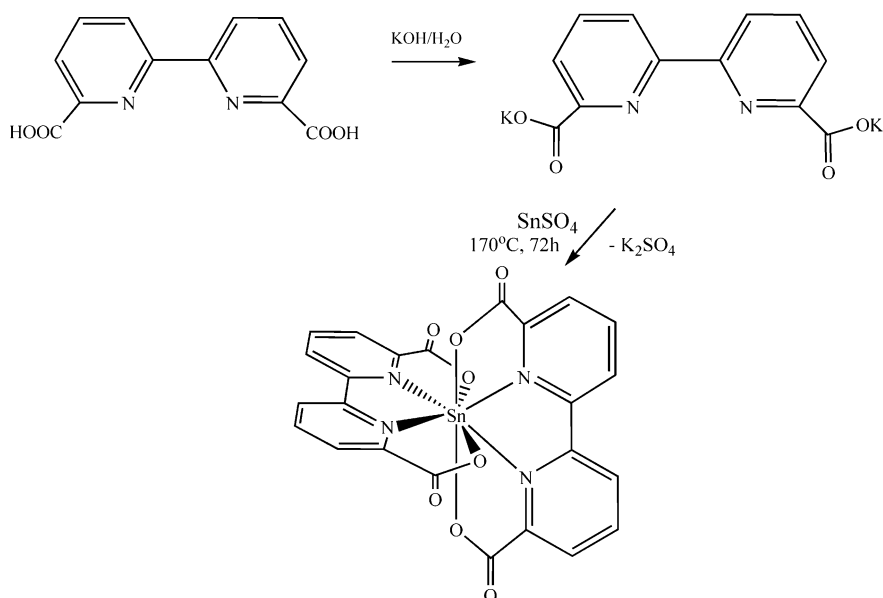


Figura 11 - Representação da síntese do composto 2. **Fonte:** autora, 2025.

Composto (3)**Figura 12** - Representação da síntese do composto 3. **Fonte:** autora, 2025.**Composto (4)****Figura 13** - Representação da síntese do composto 4. **Fonte:** autora, 2025.

As proporções molares e as massas utilizadas de cada reagente para cada síntese estão apresentadas na **Tabela 1**. As misturas reacionais foram mantidas sob agitação magnética por

10 minutos à temperatura ambiente e seus volumes (50mL) transferidos para autoclaves revestidas internamente com Teflon e submetidas ao tratamento térmico em estufa a 170 °C por 72 horas. Após o tempo de reação, o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente durante 12 horas. Os sólidos obtidos foram lavados sucessivamente com água quente, DMF e acetona, visando à remoção de impurezas não reagidas e solventes residuais.

Tabela 1 - Quantidades de reagentes e rendimentos obtidos nas sínteses dos compostos.

	Composto (1)	Composto (2)	Composto (3)	Composto (4)
SnSO₄	0,27 g; 1,25 mmol	0,68 g; 3,16 mmol	0,43 g; 2,00 mmol	0,43 g; 2,00 mmol
Ácido carboxílico	0,50 g; 1,29 mmol	0,50 g; 3,20 mmol	0,50 g; 2,1 mmol	0,50 g; 2,1 mmol
KOH	0,15 g; 2,67 mmol	0,36 g; 6,42 mmol	0,23 g; 4,1 mmol	0,23 g; 4,1 mmol
Rendimento	53%	47%	61%	30%
	(0,35 g, 0,67 mmol)	(0,27 g, 0,30 mmol)	(0,49 g, 1,22 mmol)	(0,44 g, 0,69 mmol)

Fonte: autora, 2025.

4.3 Caracterizações Estruturais e Físico-Químicas

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Furier (FTIR)

A caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em um espectrômetro modelo Frontier, da PerkinElmer. As análises foram realizadas na faixa espectral de 4000 a 550 cm⁻¹, com a coleta de 16 varreduras (scans) por amostra, visando à obtenção de espectros com boa resolução e reprodutibilidade.

4.3.2 Difração de raios-x em pó (DRX)

As análises de difração de raios X em pó foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do Serviço de Nanotecnologia (SENAN), no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). As medidas foram conduzidas com radiação monocromatizada de cobre (Cu K α 1, λ = 1,54 Å), operando sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo de 2 θ entre 2° e 90°, com velocidade de varredura de 0,5° por minuto.

4.3.3 Difração de elétrons 3D (3D ED)

As análises de difração de elétrons de cristal único foram realizadas a partir de amostras obtidas por moagem suave entre lâminas de vidro, seguidas da dispersão seca sobre grades de cobre recobertas por carbono amorfo perfurado. As grades foram inseridas no porta-amostras de alto ângulo Gatan Elsa modelo 698 e analisadas em um difratômetro Rigaku XtaLAB Synergy-ED, operando a 200 kV e equipado com detector híbrido de pixel Rigaku HyPix-ED. As temperaturas de coleta foram de 185 K para o composto Sn-H₄MHNC, 225 K para o Sn-H₂IDC e 210 K para o Sn-H₂bpydc-5,5', sendo estabilizadas em 175 K (Sn-H₄MHNC) e 180 K (Sn-H₂IDC e Sn-H₂bpydc-5,5') no interior da coluna do microscópio.

Os conjuntos de dados foram obtidos por varreduras de rotação contínua, com incrementos de 0,15–0,25°, empregando o software CrysAlisPRO (versões 1.171.43.130a e 1.171.44.88a) e abertura de área selecionada de 1 ou 2 µm de diâmetro aparente. Os dados foram indexados e integrados individualmente, sendo posteriormente fundidos e escalonados no CrysAlisPRO (versão 1.171.44.117a), sem aplicação de correções de absorção. As estruturas foram solucionadas com ShelXT e refinadas no Olex2.refine, no regime da aproximação cinemática, com aplicação de correções de extinção para múltipla difusão e exclusão criteriosa de reflexões discrepantes.

No refinamento estrutural, os átomos não-hidrogenoides foram tratados de forma anisotrópica, sob restrições globais de ligação rígida, enquanto os átomos de hidrogênio foram inseridos geometricamente, com parâmetros de deslocamento isotrópico (Uiso) atrelados e multiplicados por fatores de 1,5 ou 1,8 em relação ao átomo portador. Distâncias médias de ligação derivadas de dados de nêutrons ou valores refinados foram empregados. Informações completas de coleta e refinamento, assim como os fatores de espalhamento utilizados, encontram-se descritos nos CIFs depositados no Cambridge Structural Database (CSD), sob os números de depósito 2479762–2479764.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas dos materiais sintetizados foram avaliadas por meio de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), utilizando-se o equipamento DTG-60H da Shimadzu. As medições foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio sintético, com fluxo constante de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 30 a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram acondicionadas em cadinhos abertos de alumina, e o aquecimento foi conduzido à taxa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. As curvas termogravimétricas foram derivadas em primeira ordem para auxiliar na identificação e interpretação dos eventos térmicos observados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos compostos

Os compostos Sn-H₄MHNC (1), Sn-H₂IDC (2), Sn-H₂bpydc-5,5' (3) e Sn-H₂bpydc-6,6' (4) apresentaram-se como pós de coloração marrom, branco, amarelo e branco respectivamente, com rendimentos moderados de 53%, 47%, 61% e 30%, sendo insolúveis em todos os solventes testados, incluindo etanol, metanol, acetona e DMF.

5.2 Difração de Raios-X de pó

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas com o objetivo de identificar possíveis fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados via rota hidrotérmica. Os difratogramas obtidos para as amostras Sn-H₄MHNC (1), Sn-H₂IDC (2), Sn-H₂bpydc-5,5' (3) e Sn-H₂bpydc-6,6' (4) foram comparados com o padrão de difração do SnO₂ (cassiterita, COD 2104754), conforme ilustrado nas **Figuras 14 e 15**.

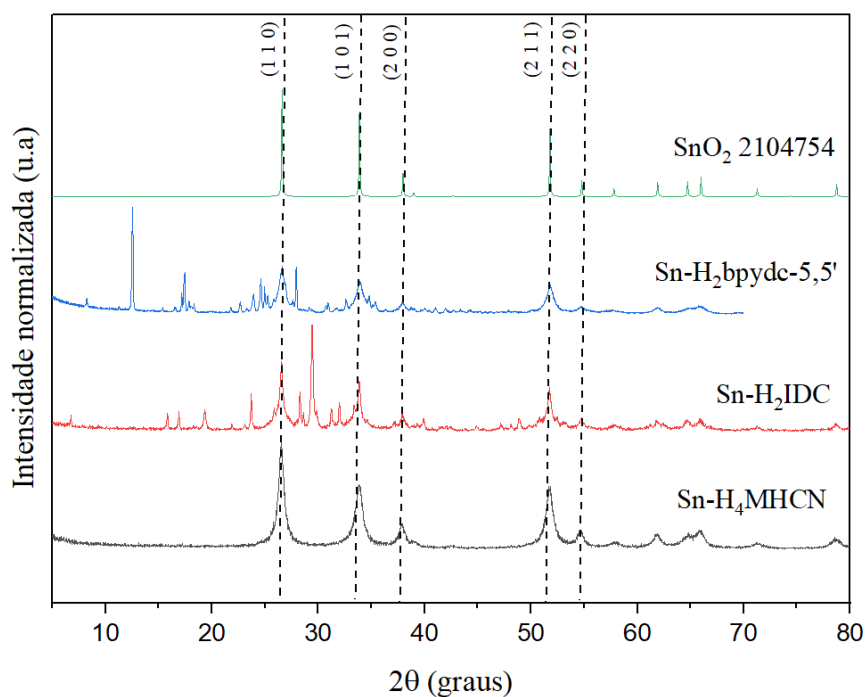


Figura 14 – Padrões de difração dos compostos Sn-H₄MHNC (1), Sn-H₂IDC (2), Sn-H₂bpydc-5,5' (3) comparados com o do SnO₂. **Fonte:** autora, 2025.

A amostra Sn-H₄MHCN (1) apresentou um padrão de difração típico do SnO₂ cristalino, com picos intensos e bem definidos que coincidem com os planos (110), (101), (200), (211) e (220), indicando que sob as condições empregadas, o óxido de estanho é a fase cristalina mais visível pelo DRX. Por outro lado, a amostra Sn-H₂IDC (2) apresentou picos adicionais entre 10° e 30°, além de sinais de SnO₂ menos intensos, o que indica a formação de uma fase mista. Tais picos adicionais podem estar associados à formação parcial de um polímero de coordenação entre o Sn e o ligante H₂-IDC, embora a baixa cristalinidade limite a resolução estrutural por DRX.

Já o material Sn-H₂bpy-5,5' (3) apresentou um difratograma com padrão semicristalino, sugerindo que a coordenação do Sn com o ligante H₂bpy-5,5' ocorreu de forma mais eficiente, resultando em uma estrutura organizada, porém não cristalina o suficiente para ser elucidada via DRX.

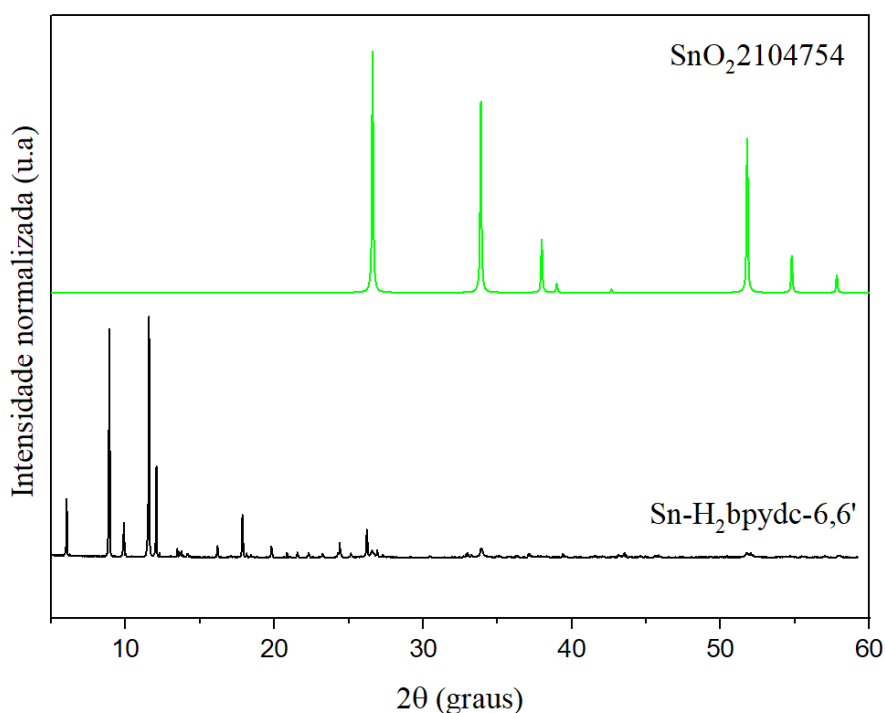


Figura 15 - Difratograma do composto Sn-H₂bpydc-6,6' (4). **Fonte:** autora, 2025.

O difratograma da amostra Sn-H₂bpydc-6,6' (4) apresenta um padrão de difração característico de um material cristalino diferente do SnO₂. A ausência de reflexões típicas desse óxido confere que o mesmo não está presente como fase principal. É possível notar a presença

de uma série de picos em regiões de baixos ângulos ($2\theta < 15^\circ$), o que é indicativo de uma estrutura organizada típica de materiais com célula unitária de maiores dimensões ou estrutura reticulada compatível com a formação de um polímero de coordenação metal-orgânico (MOCP). (ABID *et al.*, 2024; XUE *et al.*, 2024)

Embora o DRX tenha permitido a identificação de fases cristalinas como o SnO_2 , não foi possível elucidar as estruturas dos polímeros de coordenação sintetizados devido à baixa cristalinidade dos materiais obtidos. A técnica de DRX, apesar de poderosa, depende do tamanho do cristal e da ordem a longo alcance, fatores que não foram plenamente atendidos nas amostras $\text{Sn-H}_4\text{MHCN}$ (1), $\text{Sn-H}_2\text{IDC}$ (2) e $\text{Sn-H}_2\text{bpy-5,5'}$ (3). Assim, para melhor compreender a organização estrutural dos materiais e confirmar a formação dos polímeros de coordenação, foi empregada a técnica de difração de elétrons 3D (3D-ED), que permite a análise de materiais cristalinos em escala nanométrica, superando as limitações do DRX em sistemas mal cristalizados.

5.3 Difração de elétrons 3D

Os compostos (1) - (3) foram isolados como sólidos microcristalinos adequados para determinação estrutural via difração de elétrons, conforme apresentado na **Tabela 2**.

Os compostos (1) - (2) exibem cátions Sn(II) tetracoordenados com o par eletrônico não ligante $5s^2$ ocupando um vértice de uma bipirâmide trigonal, resultando em uma geometria molecular disfenoidal (*seesaw*) bastante distorcida. A distorção resulta da tensão efetuada pelo par de elétrons solitários ocupando um volume maior que aqueles ocupados pelos pares eletrônicos ligantes dos ânions O^{2-} . O grau de distorção varia muito ao passar de (1) para (2), principalmente devido à natureza dos ligantes e dos grupos doadores de elétrons (**Figura 16**). O mesmo arranjo geométrico e coordenação foram encontrados em oxalatos poliméricos de Sn(II) publicados anteriormente (DE LIMA, *et al.*, 2018; WANG, X.; LIEBAU, 2007).

Tabela 2 - Dados Cristalográficos e parâmetros de refinamento das estruturas dos compostos (1) - (3).

Composto	1	2	3
Dados Cristalográficos			
Fórmula Química	C ₄₆ H ₃₂ O ₁₄ Sn ₂	C ₁₀ H ₂ N ₄ O ₁₀ Sn ₅	C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₄ Sn·H ₂ O
Massa Molar Relativa	1046.17	931.69	378.92
Sistema, grupo espacial	Monoclínico, <i>I2/a</i>	Ortorômbico, <i>Pbcn</i>	Ortorômbico, <i>Pbca</i>
Temperatura (K)	175(5)		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	23.308(1), 4.8599(3), 33.053(3)	7.2642(4), 9.0939(5), 25.9837(12)	9.7029(12), 21.4785(19), 11.4566(13)
α , β , γ (°)	90, 91.835(5), 90	90, 90, 90	90, 90, 90
<i>V</i> (Å ³)	3742.1(4)	1716.47(15)	2387.6(5)
<i>Z</i>	4	4	8
Tipo de radiação	Electron, 200 kV, λ = 0.0251 Å		
Dados coletados			
Faixa de ângulos (°)	Estão detalhados no arquivo CIF de cada composto		
No. componentes datasets	3	2	5
No. reflexões (meas., indep., obs. [$I \geq 2\sigma(I)$])	25982, 4779, 3887	18995, 2221, 2169	41956, 2449, 2215
Refinamento			
<i>R</i> _{int}	0.131	0.181	0.369
Resolução (sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹), <i>d</i> -spacing (Å)	0.681, 0.74	0.674, 0.74	0.626, 0.80
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($[F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.1536, 0.3430	0.1733, 0.3315	0.2124, 0.4080
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all)	0.1737, 0.3552	0.1765, 0.3337	0.2246, 0.4154
GoF(<i>S</i>) (inc., excl. restraints)	1.0037, 1.0316	0.9486, 0.9486	0.9632, 0.9947
No. reflexões(indep., obs. [$I \geq 2\sigma(I)$]), completude (0.80 Å)	4729, 3840, 50, 97.3%	2171, 2123, 50, 97.2%	2400, 2178, 49, 97.9%
No. parâmetros	304	46	185
No. restraints	249	0	147
$\Delta\phi_{\text{max}}$, $\Delta\phi_{\text{min}}$	1.46, -1.21	2.25, -2.97	1.46, -1.80
CCDC number	2479762	2479763	2479764

Fonte: autora, 2025.

No entanto, nos produtos obtidos em reações semelhantes com piridina-2,5-dicarboxilato, tereftalato ou naftaleno-2,6-dicarboxilato, o Sn(II), no topo de um ambiente piramidal de base quadrada, é circundado por quatro oxigênios, com ângulos O-Sn-O menores que 90°, mas com ortoftalato e isoftalato o Sn(II) foi encontrado penta-coordenado (DONG *et al.*, 2011; WIBOWO; SMITH; ZUR LOYE, 2011).

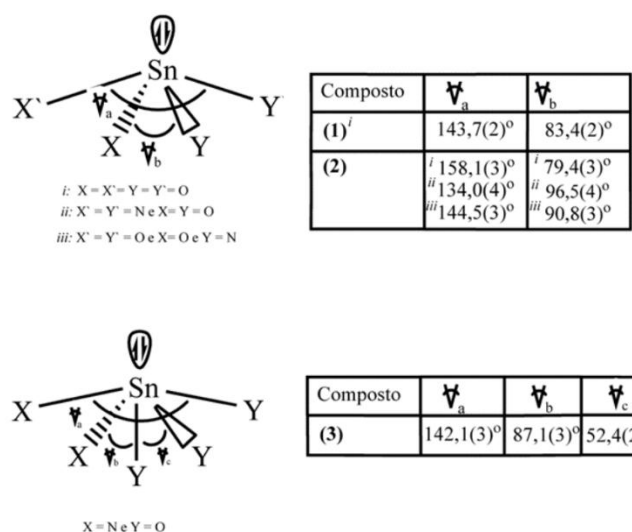


Figura 16 - A distorção efetuada pelos pares de elétrons isolados estereoquimicamente ativos em compostos (1) - (3). **Fonte:** autora, 2025.

5.3.1 Composto Sn-H₄MHNC

O composto (1) cristaliza no grupo espacial monoclinico I_2/a_1 (**Tabela 2**). A unidade exibe apenas um tipo de Sn (II) coordenado por três oxigênios do carboxilato e a quarta coordenação é através de uma molécula de H₂O, **Figura 17**.

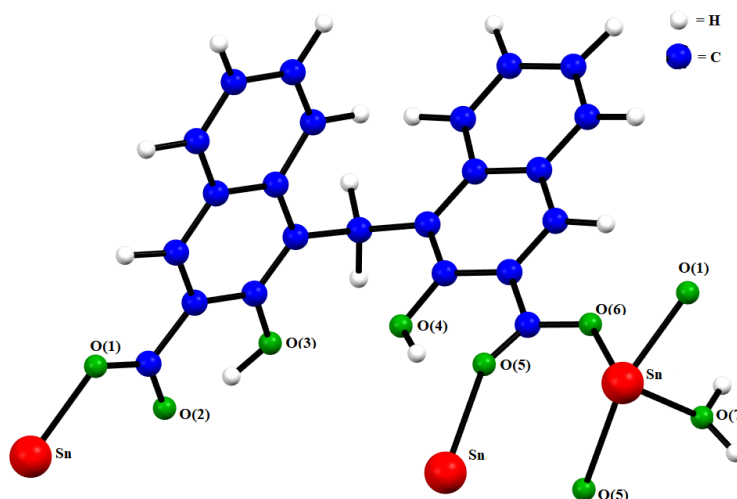


Figura 17 - Unidade repetidora do Sn-H₄MHNC (1). **Fonte:** autora, 2025.

A geometria disfenoidal se distorce para acomodar o par de elétrons solitários em uma das posições equatoriais. As outras duas posições equatoriais são ocupadas por átomos de

O(6) e O(7), da molécula de H₂O, e as posições axiais são ocupadas por O(1) e O(5). Não existem diferenças significativas nas distâncias Sn – O(6) 2,10(2) Å, Sn – O(7) 2,176(14) Å e Sn – O(1) 2,171(7) Å, no entanto a ligação Sn – O(5) 2,74(2) Å é bastante longa em comparação com as outras distâncias. Essas coordenações assimétrica indicam que a hibridização dos orbitais atômicos no Sn(II) se desvia do dsp³. Os ângulos O(2) – Sn – O(2) e O(1) – Sn – O(1), entre os dois eixos axiais e os dois equatoriais, 83,4(2)°, e 143,7(2)°, respectivamente, são dobrados para longe dos ângulos idealizados, 120° e 180°, devido ao par de elétrons isolados.

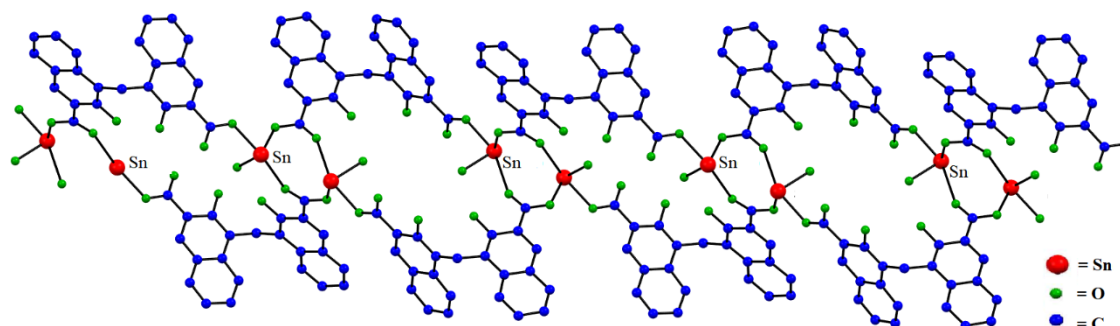


Figura 18 - Estrutura do composto Sn-H₄MHNC (1) determinada por difração de elétrons. **Fonte:** autora, 2025.

Tabela 3 - Comprimentos de ligação Sn–O e ângulos seleccionados do composto (1).

Distância / Å	Ângulo / °
O(1) – Sn 2,171(7)	O(1)–Sn–O(5) 143,7(2)
O(7) – Sn 2,176(14)	O(7)–Sn–O(6) 83,4(2)
O(6) – Sn 2,100(2)	-

Fonte: autora, 2025.

Um dos carboxilatos se liga ao Sn(II) de forma que cada oxigênio coordena dois cátions vizinhos em ponte enquanto apenas um dos oxigênios do outro carboxilato é utilizado. De forma surpreendente as hidroxilas não participam do processo de coordenação. A estrutura se estende na dimensão a e c formando um polímero unidimensional graças à coordenação dos carboxilatos em ponte.

5.3.2 Composto Sn-H₂IDC

O composto (2) cristaliza no grupo espacial ortorrômbico Pbcn. A unidade assimétrica contém três tipos diferentes de cátions Sn (II) {Sn(1), Sn(2) e Sn(3)}, **Figura 19**. Todos eles

são tetracoordenados, descrevendo em seu entorno uma geometria disfenoidal irregular.

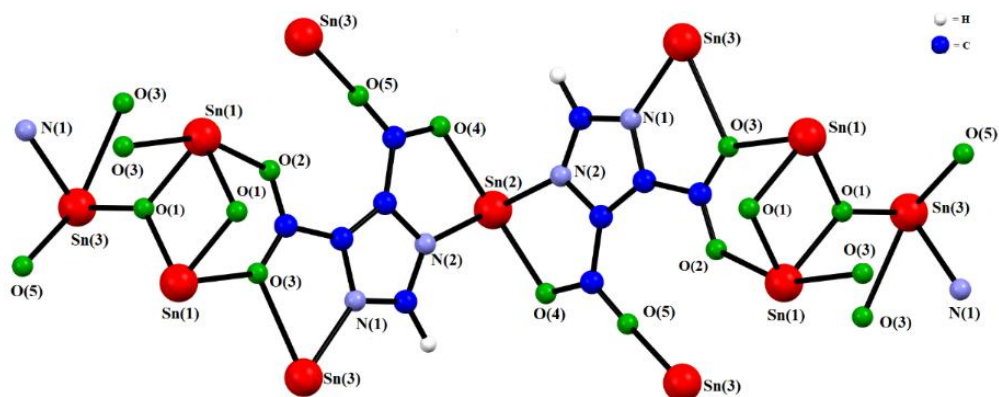


Figura 19 - Unidade repetidora na estrutura do composto Sn-H₂IDC (2). **Fonte:** autora, 2025.

No caso do Sn(1) as posições apicais são ocupadas por oxigênios do mesmo grupo carboxílico, O(2) e O(3), Sn(1) – O(2) 2,415(12) Å e Sn(1) – O(3) 2,59(1) Å. Já as posições equatoriais acomodam o par de elétrons não ligante e dois ânions óxidos, O(1), Sn(1) – O(1) 2,050(16) Å. Esse ânion forma uma ponte entre cátions Sn(1) vizinhos e se ligam também ao Sn(3). Os ângulos O(1) – Sn(1) – O(1), 79,4(3)° e O(2) – Sn(1) – O(3), 158,1 (3)° se relacionam melhor com uma geometria disfenoidal distorcida do que com uma pirâmide de base quadrada. O cátion Sn(2) encontra-se coordenado a um dos oxigênios do outro carboxilato, Sn(2) – O(4) 2,299(17) Å e a um dos nitrogênios do anel imidazólico, Sn(2) – N(2) 2,178(10) Å. Novamente observa-se a ocorrência de uma geometria disfenoidal, onde as posições equatoriais restantes são ocupadas pelos nitrogênios, formando um ângulo N(2) – Sn(2) – N(2) de 96,5(4)° e as apicais são ocupadas pelo oxigênio do segundo grupo carboxílico, O(4) – Sn(2) – O(4), 134(4)°. O Sn(3) encontra-se coordenado a dois carboxilatos diferentes de unidades repetidoras vizinhas, Sn(3) – O(3) 2,48(2) Å e Sn(3) – O(5) 2,290(13) Å, que ocupam as posições axiais. As outras posições equatoriais acomodam o outro nitrogênio imidazólico, Sn(3) – N(1) 2,247(15) Å e O(1), Sn(3) – O(1) 2,046(10) Å. Os ângulos selecionados são O(3)-Sn(2)-O(5) 144,5(3)° e O(4)-Sn(2)-O(4) 90,8(3)°, condizentes com a proposta geométrica feita. Os vários sítios de coordenação no ligante orgânico permite que a estrutura se prolongue formando folhas que se dobram em “zig-zag”, devido a presença do par de elétrons não ligante do Sn(2) presentes nos locais de cada dobra. As folhas se empacotam ao longo do eixo b através das ligações do tipo μ^3 do O(1) que se liga simultaneamente a dois Sn(1) de uma folha e ao Sn(3) da folha vizinha.

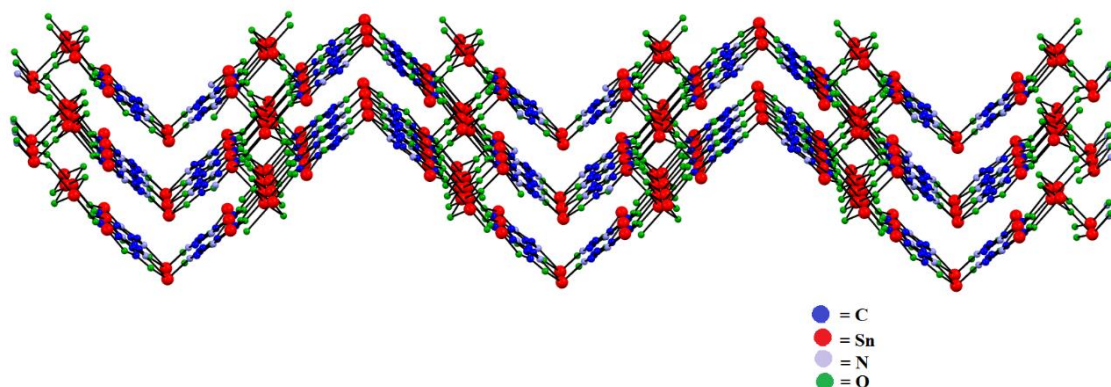


Figura 20 - Estrutura tridimensional do composto Sn-H₂IDC (2). **Fonte:** autora, 2025.

Tabela 4 - Comprimentos de ligação Sn–O e Sn–N e ângulos selecionados do composto (2).

Distância / Å	Ângulo / °
O(1) – Sn(1) 2,050(16)	O(2)–Sn(1)–O(3) 158,1(3)
O(2) – Sn(1) 2,415(12)	O(1)–Sn(1)–O(1) 79,4(3)
O(3) – Sn(1) 2,590(1)	—
O(4) – Sn(2) 2,299(17)	O(4)–Sn(2)–O(4) 134(4)
N(2) – Sn(2) 2,178(10)	N(2)–Sn(2)–N(2) 96,5(4)
O(5) – Sn(3) 2,290(13)	O(3)–Sn(3)–O(5) 144,5(3)
O(3) – Sn(3) 2,48(2)	O(4)–Sn(2)–O(4) 90,8(3)
O(1) – Sn(3) 2,046(10)	—
N(1) – Sn(3) 2,247(15)	—

Fonte: autora, 2025.

5.3.3 Composto Sn-H₂bpy-5,5'

O composto (3) também cristaliza no grupo espacial ortorrômbico Pcbn. A unidade repetidora na estrutura do composto (3) possui apenas um tipo de cátion Sn(II), cujas coordenações se propagam em 3 direções. A esfera de coordenação de cada cátion não se completa na unidade repetidora, necessitando de moléculas vizinhas do ligante.

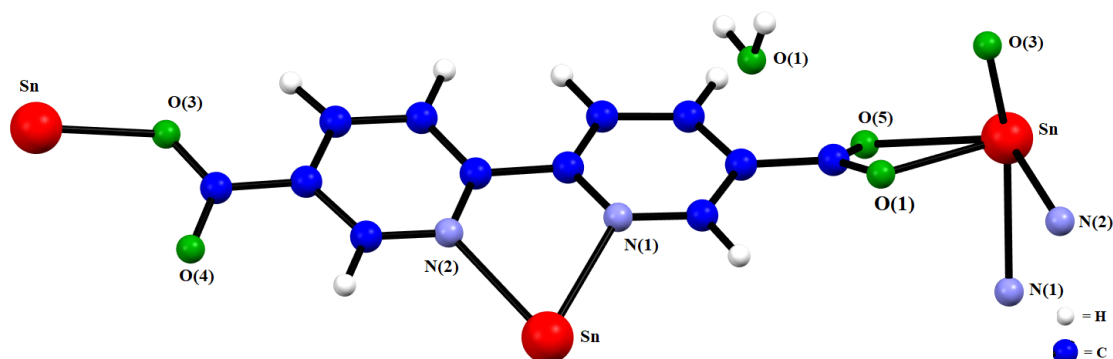


Figura 21 - Unidade repetidora na estrutura do composto (3). **Fonte:** autora, 2025.

Na **Figura 21** é possível observar a forma pela qual o ligante se coordena aos cátions. Tomando como referência o cátion da extrema direita, este encontra-se coordenado ao ligante através de um dos carboxilatos que atua de forma bidentada, O(3) – Sn 2,233(8) Å, O(5) – Sn 2,705(7) Å, aos nitrogênios bipyridínicos quelantes da molécula vizinha do ligante, N(1) – Sn 2,479(8) Å, N(2) – Sn 2,416(8) Å, e ao outro carboxilato monodentado O(1) – Sn(3) 2,046(10) Å, também de uma terceira molécula vizinha do ligante. O esquema de ligação se repete ao longo da estrutura tridimensional do composto (3) (**Figura 22**).

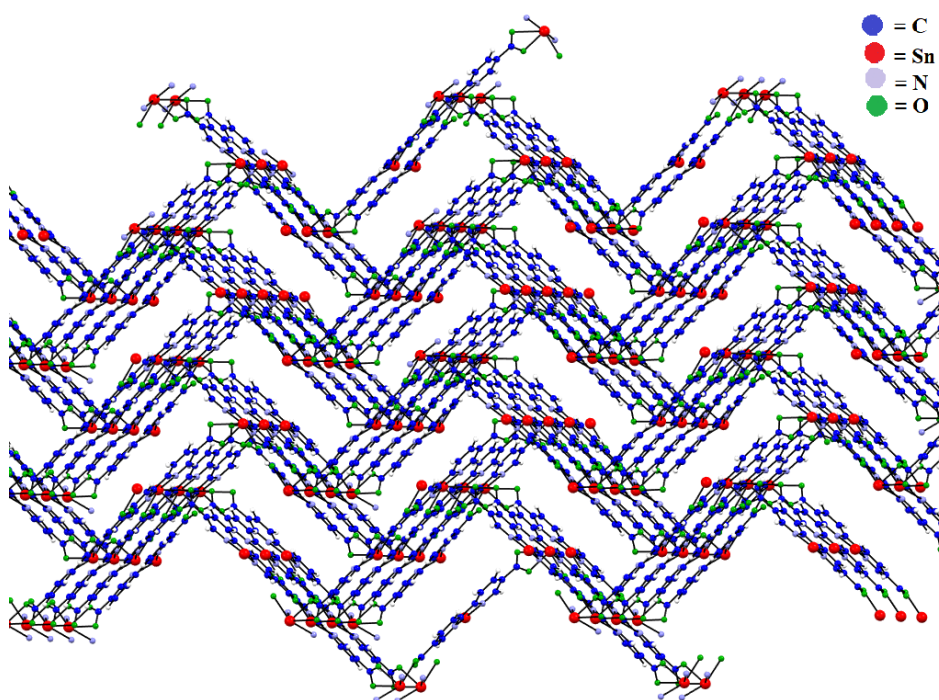


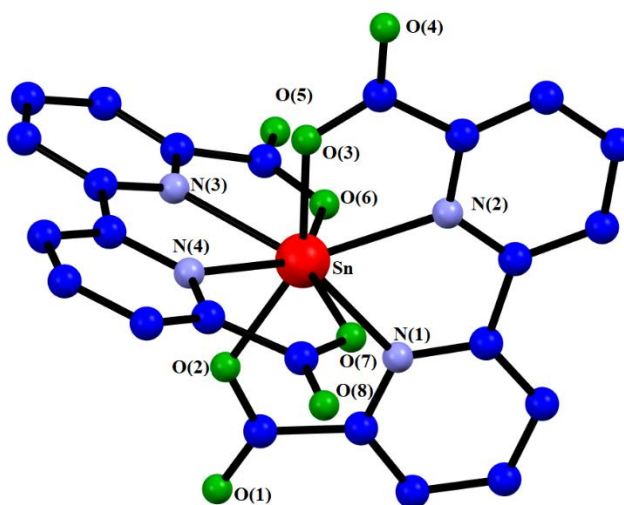
Figura 22 - Estrutura tridimensional do composto Sn-H₂bpy-5,5 (3). **Fonte:** autora, 2025.

Ao contrário dos compostos (1) e (2), em (3) o Sn(II) encontra-se penta-coordenado, descrevendo uma geometria até o momento não observada para esse tipo de cátion. É como se um dos vértices de um octaedro tivesse sido removido para dar lugar ao par eletrônico não ligante, gerando uma subestrutura bastante distorcida, tendo em vista os comprimentos de ligações já descritos e os ângulos O(3)-Sn-N(1) 142,1(3)° e 133,7(2)°, que deveriam ser em torno de 180° no caso de um octaedro sem um dos vértices. A distorção observada é devida não só à presença do par eletrônico não ligante, mas também aos modos assimétricos de coordenação que se observa no composto (3).

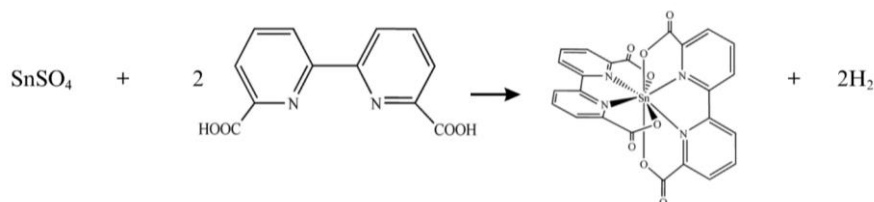
Tabela 5 - Comprimentos de ligação Sn–O e Sn–N e ângulos selecionados do composto (3).

Distância / Å	Ângulo / °
O(1) – Sn 2,171(7)	O(3)–Sn–N(1) 142,1(3)
O(5) – Sn 2,705(7)	O(5)–Sn–N(2) 133,7(2)
O(3) – Sn 2,233(8)	—
N(1) – Sn 2,479(8)	—
N(2) – Sn 2,416(8)	—

Fonte: autora, 2025.

5.3.4 Composto Sn-H₂bpy-6,6'**Figura 23** - Estrutura do composto Sn-H₂bpy-6,6'. Fonte: autora, 2025.

O composto (4) foi obtido através da reação química entre SnSO₄ e o Ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico. A expectativa era a obtenção de um polímero de coordenação semelhante ao composto (3). No entanto o que se observou foi a formação de um composto molecular no qual o estanho se apresenta no estado de oxidação (IV) ao invés de (II). É possível que a oxidação tenha acontecido de acordo com a equação abaixo:

**Figura 24** - Reação de Oxidação do Sn (II) a Sn (IV). Fonte: autora, 2025.

No complexo, o cátion Sn(IV) é coordenado pelos quatro nitrogênios dos anéis

bipiridínicos e a quatro dos oxigênios carboxílicos formando uma geometria bipiramidal hexagonal bastante distorcida. Esse esquema de ligação faz com que o Sn(IV) apresente um raro e alto número de coordenação. Os comprimentos de ligação Sn – O variam entre 2,088(14) e 2,1305(15)Å, enquanto Sn – N situa-se entre 2,2807(16) e 2,3139(18) Å. Observou-se um ângulo O – Sn – O de 148,26(6)°, menor que 180°, que seria o ângulo esperado numa bipirâmide hexagonal perfeita.

Tabela 6 - Comprimentos de ligação Sn–O e Sn–N e ângulos selecionados do composto (4).

Distância / Å	Ângulo / °
O(6) – Sn 2,1305(15)	O(3)–Sn–O(2) 148,26(6)
O(7) – Sn 2,088(14)	—
O(3) – Sn 2,1232(14)	—
O(2) – Sn 2,1285(14)	—
N(2) – Sn 2,2844(16)	—
N(1) – Sn 2,2807(16)	—
N(4) – Sn 2,2855(18)	—
N(3) – Sn 2,3139(18)	—

Fonte: autora, 2025.

Tabela 7 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura do composto (4)

Parâmetro	(4)
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₂ N ₄ O ₁₀ Sn
Massa molar (M) / g·mol ⁻¹	633,87
Temperatura (K)	100,00(10)
Comprimento de onda (λ) / Å	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a / Å	7,69750(8)
b / Å	10,56889(12)
c / Å	14,80572(14)
α / °	99,0709(9)
β / °	91,9897(8)
γ / °	107,5829(10)
Volume da célula (V) / Å ³	1129,53(2)
Z (nº de fórmulas por célula unitária)	2
Técnica de coleta de dados	DRX (Difração de Raios X)
Faixa de 2θ / °	2,6790 ≤ 2θ ≤ 30,3380
Intervalos de índices	-10 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 15 -20 ≤ l ≤ 20
Reflexões coletadas	5963
Reflexões independentes	5378
F(000)	630
Dados/restrições/parâmetros	5963 / 1059 / 360
Índice de qualidade do ajuste (GoF)	1,067

Parâmetro	(4)
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	0,0277
Índices R (todos os dados)	0,0328
Densidade eletrônica residual $\Delta\rho_{\text{máx}} / \Delta\rho_{\text{mín}}$ ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0,996 / -0,476
Número de depósito CCDC	—

Fonte: autora, 2025.

5.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para investigar a interação química entre os ligantes e o Sn(II), visando elucidar os modos de coordenação dos materiais formados.

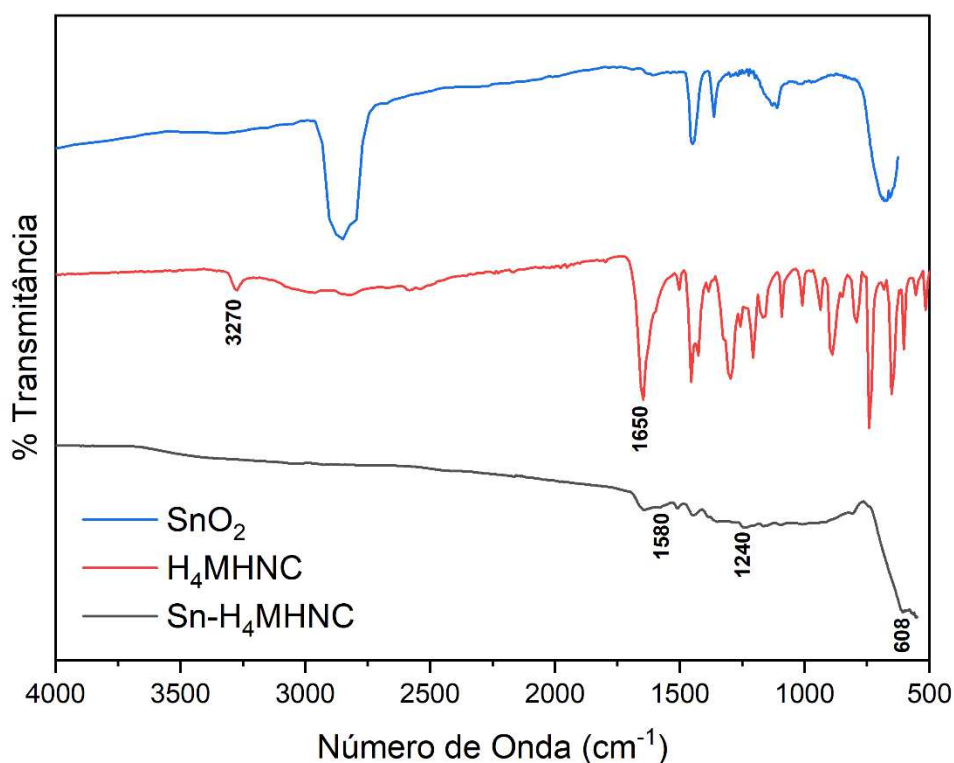


Figura 25 - Espectro FTIR do composto $\text{Sn-H}_4\text{MHNC}$ (1) comparado com seu ligante e SnO_2 . **Fonte:** autora, 2025.

O espectro do ácido ligante exibe banda característica de grupos hidroxilas livres entre 3500–3200 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento O–H, bem como uma banda intensa em aproximadamente 1680 cm^{-1} associada ao estiramento C=O dos grupos carboxílicos

(PAVIA *et al.*, 2021). Após a coordenação, observou-se a desaparecimento da banda O–H, indicando a desprotonação do grupo carboxilato e sugerindo que o oxigênio do mesmo foi envolvido na coordenação ao Sn(II) (SINGH, 2016). A redução da intensidade da banda C=O, e a presença de bandas próximos de 1600 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico (ν_{as}) (COO^-) e em aproximadamente 1400 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico (ν_s) (COO^-) reforçam a coordenação através dos grupos carboxilatos (PAVIA *et al.*, 2021; SINGH, 2016). A região de $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, associada às vibrações C–O (PAVIA *et al.*, 2021), manteve-se parcialmente preservada. É possível evidenciar também o surgimento de banda intensa na faixa de 610 cm^{-1} a 550 cm^{-1} aproximadamente, atribuída às vibrações Sn–O, indicando a formação do polímero de coordenação (RASHID *et al.*, 2021; SINGH, 2016).

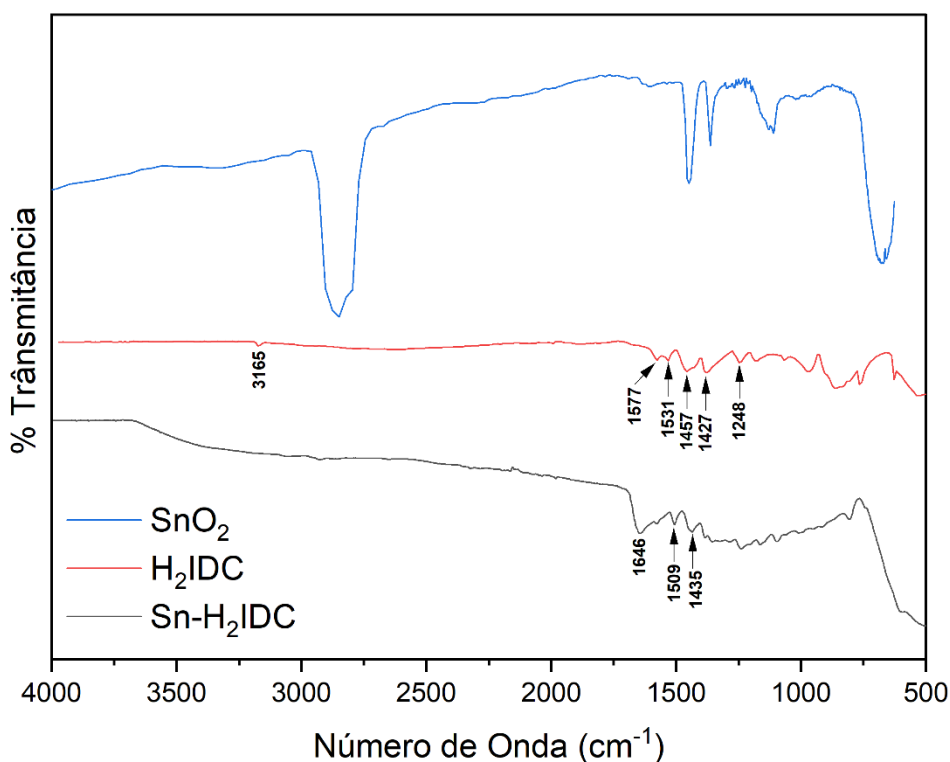


Figura 26 - Espectro FTIR do composto $\text{Sn-H}_2\text{IDC}$ (2) comparado com seu ligante e SnO_2 . **Fonte:** Autora, 2025.

Na análise FTIR do composto $\text{Sn-H}_2\text{IDC}$ (2), obtido a partir da reação com o ácido 4,5-imidazol-dicarboxílico (H_2IDC), no espectro do ligante livre, observa-se uma banda larga em torno de 3200 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento O–H dos grupos carboxílicos, além de bandas entre ~ 1400 e 1600 cm^{-1} associadas às vibrações C=N, C–N e N–H do anel heterocíclico imidazólico (DIRERSA, 2017; PAVIA *et al.*, 2021). No material sintetizado, o desaparecimento da banda característica do grupo carboxílico e o aparecimento de duas novas

bandas em $\sim 1646\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1435\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, também são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_{s}) dos grupos carboxilato (COO^-). Além disso, alterações observadas nas bandas da região de $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ indicam perturbações nas ligações C–N e C=N, sugerindo a participação do nitrogênio do anel imidazólico na coordenação com o Sn(II). Esse comportamento é consistente com o observado em outros polímeros de coordenação envolvendo o ácido 4,5-imidazol-dicarboxílico, nos quais o ligante atua como espécie multidentada coordenando-se tanto via oxigênios carboxilato quanto via nitrogênio imínico (DIRERSA, 2017; YUAN *et al.*, 2012).

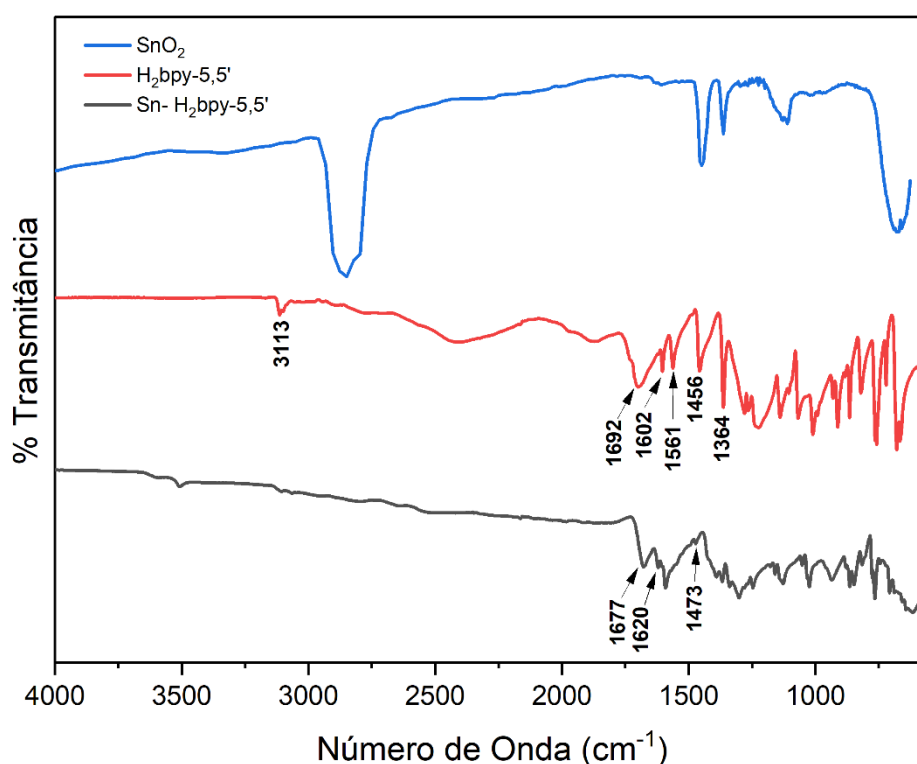


Figura 27 - Espectro FTIR do composto Sn-H₂bpy-5,5' (3) comparado com seu ligante e SnO₂. **Fonte:** Autora, 2025.

A análise espectroscópica por FTIR do composto Sn-H₂bpy-5,5' (3) evidencia no espectro do ligante a típica banda em $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento O–H dos grupos carboxílicos, que não desaparece totalmente no composto coordenado, o que pode significar a desprotonação incompleta das carboxilas, além de bandas entre ~ 1400 e 1600 cm^{-1} relacionadas às vibrações C=N e C–N do anel bipyridínico (DIRERSA, 2017; PAVIA *et al.*, 2021). No espectro do composto sintetizado, observa-se o aparecimento de uma banda discreta em $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$

possivelmente atribuída a moléculas de água de coordenação ou grupos hidroxila ligados ao Sn(II), como observados em polímeros de coordenação de metais com dicarboxilatos (POUR *et al.*, 2015). As pequenas alterações observadas nas bandas do anel bipyridínico entre ~ 1500 – 1300 cm^{-1} indicam a participação do nitrogênio na ligação ao metal (JIA; HUANG; JIN, 2009). A presença de bandas entre $\sim 520\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às vibrações Sn–O, reforça a coordenação do grupo carboxilato ao metal (MATELA; AMAN, 2012).

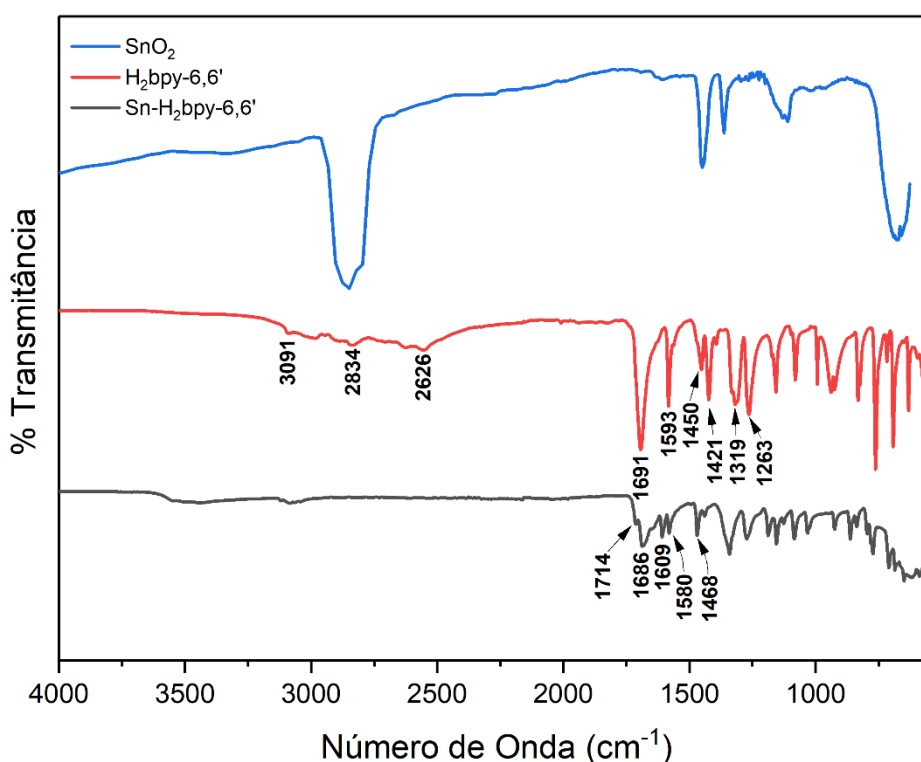


Figura 28 - Espectro FTIR do composto $\text{Sn-H}_2\text{bpy-6,6'}$ (4) comparado com seu ligante e SnO_2 . **Fonte:** Autora, 2025.

A análise por FTIR do composto $\text{Sn-H}_2\text{bpy-6,6'}$ (4) revelou evidências da coordenação entre o ligante ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico ($\text{H}_2\text{bpy-6,6'}$) e o Sn(II). No espectro do ligante livre, observam-se bandas em 1593, 1450, 1421, 1319 e 1263 cm^{-1} , atribuídas às vibrações C=N e C–N da bipiridina. No espectro do material coordenado, essas bandas são deslocadas para números de onda maiores (1609, 1580 e 1468 cm^{-1}), resultantes da coordenação do metal ao nitrogênio do anel piridínico. Segundo (BUYUKMURAT; AKYUZ, 2003), a interação do anel piridínico com o metal reforça o modo vibracional, resultando em frequências maiores. Tais

deslocamentos, sobretudo o aumento na frequência de C=N, são frequentemente atribuídos à formação de ligações metal–nitrogênio em sistemas contendo ligantes bipyridínicos.

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada afim de estudar a estabilidade térmica dos materiais e seus comportamentos de decomposição. O histórico térmico das análises foi apagado.

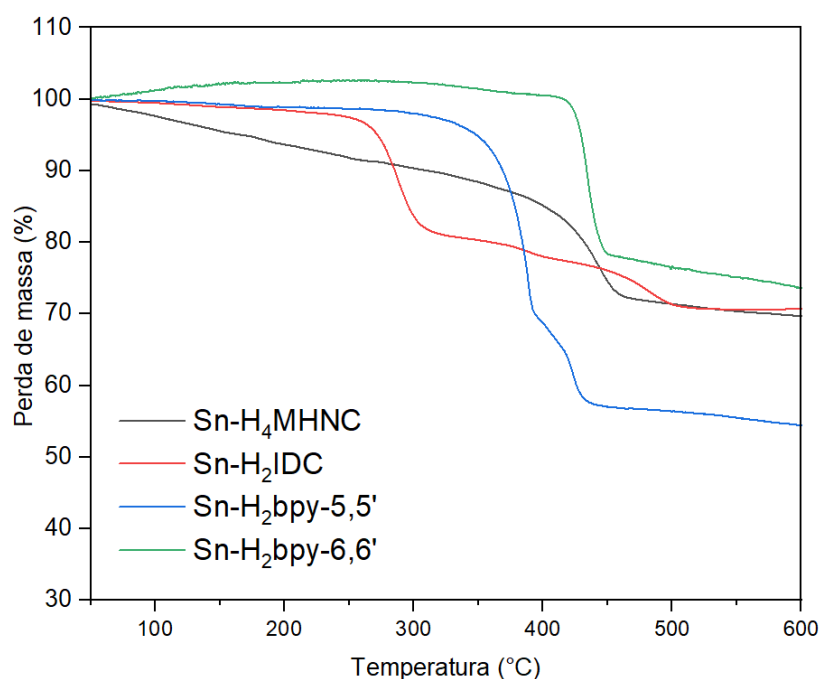


Figura 29 - Curvas termogravimétricas (TGA) dos compostos (1)-(4). **Fonte:** autora, 2025.

A termogravimetria sob atmosfera de N₂ dos quatro polímeros de coordenação de Sn(II) revelou perfis térmicos distintos, refletindo a influência da geometria e natureza dos ligantes utilizados. O composto Sn–H₄MHNC (linha preta), derivado do ácido 4,4'-metilenobis(3-hidroxinaftaleno-2-carboxílico), mostrou uma perda inicial de massa entre 100–150 °C, podendo corresponder à eliminação de água fisisorvida ou moléculas solvatadas fracas, fenômeno comum em estruturas formadas por rota hidrotérmica. A partir de ~250 °C, inicia-se uma fase de decomposição gradual até cerca de 420 °C, atribuída à degradação do ligante aromático, rico em grupos hidroxila e carboxílicos, o que confere estabilidade relativa, embora menos densa eletronicamente que sistemas com ligantes nitrogenados rígidos.

Já o composto Sn–H₂IDC (linha vermelha), contendo o ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, não apresenta etapa de perda antes de ~250 °C, sugerindo ausência de água coordenada. A degradação principal ocorre entre 250–320 °C, essa estabilidade térmica reduzida é atribuída a flexibilidade estrutural do ligante, pois seus múltiplos modos de coordenação decorrentes de seus seis sítios doadores (dois nitrogênios do anel imidazol e quatro oxigênios do carboxilato) tende a reduzir a estabilidade térmica do complexo formado (DIRERSA, 2017). Além disso, estudos envolvendo polímeros de coordenação com ligantes imidazoldicarboxílicos evidenciam que essas estruturas apresentam perda de massa em temperaturas mais baixas, refletindo essa estabilidade térmica inicial mais baixa devido à natureza desse ligante (CAI *et al.*, 2017; LIU; LI; ZHANG, 2013).

O composto Sn–H₂bpy-5,5' (linha azul), inicia sua perda de massa mais tardia, entre 320–390 °C, sendo essa perda decorrente da decomposição do ligante orgânico 2,2-bipiridina-5,5'-dicarboxilato. Este intervalo mais elevado indica uma estrutura mais estável, derivada da coordenação bidentada dos dois átomos de nitrogênio da bipiridina e dos grupos carboxílicos. Resultados análogos foram observados em polímeros de Ba(II) com o mesmo ligante, onde a perda térmica inicial aparece acima de 300 °C (POUR *et al.*, 2015). Uma segunda etapa, até cerca de 480 °C, caracteriza a completa degradação orgânica. Por fim, o Sn–H₂bpy-6,6' (linha verde) apresentou a maior estabilidade térmica entre os quatro. A decomposição começa apenas após ~340 °C e se estende até cerca de 520 °C sendo também atribuída a decomposição orgânica do ligante.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo central contribuir para o avanço do conhecimento em química inorgânica, particularmente no campo dos polímeros de coordenação de estanho(II) com ligantes carboxilatos. Buscou-se por meio de rotas hidrotérmicas, sintetizar novos compostos, caracterizá-los estruturalmente e em algumas de suas propriedades físico-químicas afim de compreender como a natureza dos ligantes e as condições reacionais influenciam a formação, estabilidade e propriedades desses materiais. Esse propósito foi plenamente atendido, uma vez que foi possível obter e caracterizar estruturalmente quatro novos compostos contendo Sn(II) e Sn(IV), ampliando a compreensão sobre a variedade estrutural e as particularidades associadas ao elemento estanho.

Os resultados demonstraram que os ligantes empregados exerceram papel decisivo na organização das redes supramoleculares formadas. Observou-se que compostos derivados de H₄MHNC e H₂IDC originaram polímeros de coordenação com Sn(II) em geometria disfenoidal, destacando-se a ocorrência de ligações em ponte e conectividades variadas, responsáveis pela formação de cadeias 1D e folhas bidimensionais. O ligante H₂bpydc-5,5' levou à obtenção de uma rede tridimensional inédita, na qual o Sn(II) se apresentou em ambiente pentacoordenado, configurando uma geometria singular até então não relatada para este cátion. Por outro lado, a reação com H₂bpydc-6,6' resultou inesperadamente na oxidação do Sn(II) a Sn(IV), originando um composto molecular de alta coordenação, revelando a suscetibilidade do sistema a processos redox mesmo em condições controladas.

A caracterização estrutural, realizada por difração de raios X de pó e difração de elétrons 3D, evidenciou as distintas geometrias e topologias resultantes, enquanto a espectroscopia FTIR confirmou os modos de coordenação predominantes dos carboxilatos e, em alguns casos, a participação de átomos de nitrogênio. As análises termogravimétricas revelaram perfis de estabilidade térmica diferenciados, diretamente associados à rigidez, dimensionalidade e modos de ligação dos ligantes, sendo que os sistemas derivados de bipyridinas apresentaram maior robustez frente à decomposição. Apesar dos avanços alcançados, algumas limitações devem ser reconhecidas. A baixa cristalinidade de certos materiais restringiu a elucidação estrutural

por DRX, demandando o uso de técnicas de difração de elétrons para superação parcial desse obstáculo. Além disso, a oxidação espontânea do Sn(II) em determinadas condições representa um desafio recorrente, que restringe a previsibilidade e o controle da síntese. Essas limitações, longe de desmerecer os resultados obtidos, abrem espaço para o refinamento de metodologias experimentais e para a exploração de novas estratégias de estabilização do cátion Sn(II). Do ponto de vista acadêmico, o trabalho amplia o número de estruturas conhecidas de polímeros de coordenação de Sn(II), explorando novas geometrias e topologias e revelando fenômenos de coordenação atípicos, como a geometria pentacoordenada observada no composto (3). Do ponto de vista aplicado, os resultados apontam o potencial de tais materiais em áreas como catálise heterogênea, sensores e processos de separação, embora investigações adicionais sejam necessárias para a validação em contextos práticos.

Em síntese, este trabalho evidenciou a riqueza estrutural e a complexidade química dos polímeros de coordenação de estanho(II), destacando sua originalidade frente à literatura existente. A investigação conduzida não apenas respondeu aos objetivos inicialmente propostos, como também revelou caminhos inéditos para futuras pesquisas, reforçando a importância do estudo de elementos do grupo 14 na construção de novos compostos supramoleculares.

REFERÊNCIAS

- ABID, H. R.; AZHAR, M. R.; IGLAUER, S.; RADA, Z. H.; AL-YASERI, A.; KESHAVARZ, A. Physicochemical characterization of metal organic framework materials: A mini review. **Heliyon**, v. 10, n. 1, p. e23840, 15 jan. 2024.
- ABRAHAMS, I.; DEMETRIOU, D. Z. Inert Pair Effects in Tin and Lead Dihalides: Crystal Structure of Tin(II) Bromide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, n. 1, p. 28–32, jan. 2000.
- ALEXANDROV, E. V.; BLATOV, V. A.; KOCHETKOV, A. V.; PROSERPIO, D. M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. **CrystEngComm**, v. 13, n. 12, p. 3947, 2011.
- ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G.; TAYLOR, R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. S1, 1987.
- BARBOUR, L. J. An introduction to the virtual issue on Coordination polymers. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 70, n. 7, p. 638–639, 1 jul. 2014.
- BATTEN, S. R. ; NEVILLE, S. M. ; TURNER, D. R. . **Coordination polymers : design, analysis and application**. Royal Society of Chemistry, 2009. 424 p.
- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.
- BIRADHA, K.; GOSWAMI, A.; MOI, R. Coordination polymers as heterogeneous catalysts in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions. **Chemical Communications**, v. 56, n. 74, p. 10824–10842, 21 set. 2020.
- BRIK, M. G.; SUCHOCKI, A.; KAMIŃSKA, A. Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 5088–5099, 19 maio 2014.
- BUYUKMURAT, Y.; AKYUZ, S. Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 651–653, p. 533–539, jun. 2003.

CAI, S. L.; WANG, S.; HE, Z. H.; ZHANG, K.; LI, M. L.; FAN, J.; ZHENG, S. R.; ZHANG, W. G. Construction of Four Coordination Polymers based on 2-[4-(Pyridine-4-yl)phenyl]-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic Acid. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 643, n. 9, p. 593–600, 4 maio 2017.

CASERI, W. Initial organotin chemistry. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 751, p. 20–24, 1 fev. 2014.

CHOFFAT. ETH Library Polystannanes Doctoral Thesis. 2007.

CHUI, S. S.-Y.; LO, S. M.-F.; CHARMANT, J. P. H.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148–1150, 19 fev. 1999.

D'ASCENZO, L.; AUFFINGER, P. A comprehensive classification and nomenclature of carboxyl-carboxyl(ate) supramolecular motifs and related catemers: Implications for biomolecular systems. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 71, p. 164–175, 1 abr. 2015.

DE LIMA, G. M.; WALTON, R. I.; CLARKSON, G. J.; BITZER, R. S.; ARDISON, J. D. Air and moisture stable covalently-bonded tin(ii) coordination polymers. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 24, p. 8013–8022, 2018.

DEACON, G. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227–250, out. 1980.

DIRERSA, W. B. A Review on 4, 5-Imidazole-dicarboxylic Acid: Their Chemistry and Coordination Potentials. **Modern Chemistry & Applications**, v. 05, n. 03, 2017.

DONG, Z.; TAN, R.; CAO, J.; YANG, Y.; KONG, C.; DU, J.; ZHU, S.; ZHANG, Y.; LU, J.; HUANG, B.; LIU, S. Discovery of polyoxometalate-based HDAC inhibitors with profound anticancer activity in vitro and in vivo. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2477–2484, jun. 2011.

DOS SANTOS, C. G.; DE LIMA, G. M. Tin and organotin coordination polymers and covalently bonded supramolecular materials – The last 15 years of research. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 410, p. 213236, maio 2020.

DULNEE, S.; BANERJEE, D.; MERKEL, B. J.; SCHEINOST, A. C. Surface complexation and oxidation of SnII by nanomagnetite. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 22, p. 12852–12859, 19 nov. 2013.

GHAZI, D.; RASHEED, Z.; YOUSIF, E. Review of organotin compounds: chemistry and applications. **International Journal of Research in Engineering and Innovation**, v. 2, n. 4, p. 340–348, 2018.

GHOSH, A.; DAS, G. Green synthesis of a novel water-stable Sn(ii)-TMA metal-organic framework (MOF): An efficient adsorbent for fluoride in aqueous medium in a wide pH

range. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 4, p. 1354–1361, 2020.

JANIÁK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, v. 3, n. 14, p. 2781–2804, 19 jun. 2003.

JIA, W. G.; HUANG, Y. B.; JIN, G. X. Synthesis and characterization of half-sandwich iridium(III) and rhodium(III) complexes bearing organochalcogen ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, n. 21, p. 3376–3380, 1 out. 2009.

JIANG, C.; WANG, X.; OUYANG, Y.; LU, K.; JIANG, W.; XU, H.; WEI, X.; WANG, Z.; DAI, F.; SUN, D. **Recent advances in metal-organic frameworks for gas adsorption/separation** *Nanoscale Advances* Royal Society of Chemistry, 24 mar. 2022.

KAMAKURA, Y.; SUPPASO, C.; YAMAMOTO, I.; MIZUOCHI, R.; ASAI, Y.; MOTOHASHI, T.; TANAKA, D.; MAEDA, K. Tin(II)-Based Metal–Organic Frameworks Enabling Efficient, Selective Reduction of CO₂ to Formate under Visible Light. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 62, n. 28, 10 jul. 2023.

KUMARI, S.; GUSAIN, M.; LAMBA, B. Y.; KUMAR, S. A critical review on recent advancements in metal–organic frameworks for CO₂ capture, storage and utilization. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 13, n. 27, p. 21352–21388, 2025.

LIN, J.; POZHARSKI, E.; WILSON, M. A. Short carboxylic acid-carboxylate hydrogen bonds can have fully localized protons. **Biochemistry**, v. 56, n. 2, p. 391–402, 17 jan. 2017.

LIU, X. F.; LI, R. F.; ZHANG, X. Y. Synthesis, structure, and thermal stability of a new 2D copper(II) coordination polymer based on 2-propyl-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate. **Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya**, v. 39, n. 8, p. 593–597, ago. 2013.

MATELA, G.; AMAN, R. Organotin(IV) complexes of carboxylic acid derivatives. **Open Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 1–15, 1 fev. 2012.

NOSE, K.; SUZUKI, A. Y.; ODA, N.; KAMIKO, M.; MITSUDA, Y. Oxidation of SnO to SnO₂ thin films in boiling water at atmospheric pressure. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 9, 3 mar. 2014.

OLORUNYOMI, J. F.; GEH, S. T.; CARUSO, R. A.; DOHERTY, C. M. Metal–organic frameworks for chemical sensing devices. **Materials Horizons**, v. 8, n. 9, p. 2387–2419, 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2021.

PEEDIKAKKAL, A. M. P.; ADARSH, N. N. Porous Coordination Polymers. **Functional Polymers**. Springer, 2019. p. 1–44.

POUR, N. T.; KHALIGHI, A.; YOUSEFI, M.; AMANI, V. One-dimensional barium coordination polymer with 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate ligand: Synthesis, spectroscopic characterization, thermal analyses, and crystal structure. **Synthesis and Reactivity in**

Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, v. 45, n. 9, p. 1427–1433, 2015.

RAMANA, A. K.; TIDEY, J. P.; DE LIMA, G. M.; WALTON, R. I. Polymorphism and Structural Variety in Sn(II) Carboxylate Coordination Polymers Revealed from Structure Solution of Microcrystals. **Small Methods**, v. 9, n. 2, 20 fev. 2025.

RASHID, F.; UDDIN, N.; ALI, S.; HAIDER, A.; TIRMIZI, S. A.; DIACONESCU, P. L.; IQBAL, J. New triorganotin(IV) compounds with aromatic carboxylate ligands: synthesis and evaluation of the pro-apoptotic mechanism. **RSC Advances**, v. 11, n. 8, p. 4499–4514, 2021.

ROBERT, V.; LEMERCIER, G. A combined experimental and theoretical study of carboxylate coordination modes: A structural probe. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 4, p. 1183–1187, 1 fev. 2006.

ROUSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, ago. 2004.

SIDEY, V. On the effective ionic radii for the tin(II) cation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 171, 1 dez. 2022.

SIMÕES, A. B.; FIGUEIRAA, F.; MENDES, R. F.; BARBOSA, J. S.; ROCHA, J. O.; PAZ, F. A. A. One-dimensional ladder gallium coordination polymer. **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**, v. 75, p. 1607–1612, 1 nov. 2019.

SINGH, H. L. Synthesis, spectroscopic, and theoretical studies of tin(II) complexes with biologically active Schiff bases derived from amino acids. **Main Group Metal Chemistry**, v. 39, n. 3–4, p. 67–76, 1 ago. 2016.

SONG, Y.-J.; ZUO, Y.-H.; LI, Z.-F.; LI, G. Recent advances in carboxylate-based indium(III)–organic frameworks. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 11, n. 21, p. 7256–7295, 2024.

SZORCSIK, A.; NAGY, L.; SLETTEN, J.; SZALONTAI, G.; KAMU, E.; FIORE, T.; PELLERITO, L.; KÁLMÁN, E. Preparation and structural studies on dibutyltin(IV) complexes with pyridine mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 689, n. 7, p. 1145–1154, 1 abr. 2004.

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron**, v. 64, n. 36, p. 8553–8557, set. 2008.

WALSH, A.; WATSON, G. W. Influence of the anion on lone pair formation in Sn(II) monochalcogenides: A DFT study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 40, p. 18868–18875, 13 out. 2005.

WANG, X.; LIEBAU, F. Influence of polyhedron distortions on calculated bond-valence sums for cations with one lone electron pair. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 63, n. 2, p. 216–228, 16 mar. 2007.

WANG, X.; LIU, L.; MAKARENKO, T.; JACOBSON, A. J. Influence of Ligand Geometry

on the Dimensionality of Sn(II) Benzenedicarboxylate Crystal Structures. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 8, p. 3752–3756, 4 ago. 2010.

WIBOWO, A. C.; SMITH, M. D.; ZUR LOYE, H. C. Novel tin supramolecular compounds and coordination polymers: Influence of aromatic dicarboxylates on the crystal structures. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 3, p. 607–615, mar. 2011.

WIBOWO, A. C.; VAUGHN, S. A.; SMITH, M. D.; ZUR LOYE, H. C. Novel bismuth and lead coordination polymers synthesized with pyridine-2,5-dicarboxylates: Two single component “white” light emitting phosphors. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 23, p. 11001–11008, 6 dez. 2010.

XUE, W. L.; LI, G. Q.; CHEN, H.; HAN, Y. C.; FENG, L.; WANG, L.; GU, X. L.; HU, S. Y.; DENG, Y. H.; TAN, L.; DOVE, M. T.; LI, W.; ZHANG, J.; DONG, H.; CHEN, Z.; DENG, W. H.; XU, G.; WANG, G.; WAN, C. Q. Melt-quenched glass formation of a family of metal-carboxylate frameworks. **Nature Communications**, v. 15, n. 1, 1 dez. 2024.

YAGHI, O. M.; O’KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, jun. 2003.

YUAN, G.; SHAO, K. Z.; DU, D. Y.; WANG, X. L.; SU, Z. M.; MA, J. F. Secondary ligand-directed assembly of metal-organic coordination polymers based on a 2-(pyridin-4-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid ligand: Syntheses, structures and photoluminescent properties. **CrystEngComm**, v. 14, n. 5, p. 1865–1873, 7 mar. 2012.

ZHANG, S.-Y.; ZHANG, Z.; ZAWOROTKO, M. J. Topology, chirality and interpenetration in coordination polymers. **Chemical Communications**, v. 49, n. 84, p. 9700, 2013.

APÊNDICE A - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 1

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) Sn19_m3_1102_3C1_C2_out

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: Sn19_m3_1102_3C1_C2_out

Bond precision: C-C = 0.0100 Å Wavelength=0.02510

Cell: a=23.308 (1) b=4.8599 (3) c=33.053 (3)
 alpha=90 beta=91.835 (5) gamma=90

Temperature: 175 K

	Calculated	Reported
Volume	3742.1 (4)	3742.1 (4)
Space group	I 2/a	I 1 2/a 1
Hall group	-I 2ya	-I 2ya
Moiety formula	C23 H16 O7 Sn	C46 H32 O14 Sn2
Sum formula	C23 H16 O7 Sn	C46 H32 O14 Sn2
Mr	523.07	1046.17
Dx, g cm ⁻³	1.857	1.857
Z	8	4
Mu (mm ⁻¹)	0.000	0.000
F000	0.0	727.0
F000'	2079.78	
h, k, lmax	31, 6, 45	31, 6, 44
Nref	4973	4729
Tmin, Tmax		
Tmin'		

Correction method= Not given

Data completeness= 0.951 Theta(max)= 0.980

R(reflections)= 0.1536 (3840)

wR2(reflections)=
0.3552 (4729)

S = 1.032

Npar= 304

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level A

PLAT410_ALERT_2_A Short Intra H...H Contact H1C ..H106 . 1.72 Ang.
 x,y,z = 1_555 Check

Author Response: This close contact is an implicit steric strain of the linker used. Its proximity here is exacerbated by the free refinement of the X-H bond distances performed (purpose detailed in response to PLAT351). However, when DFIXing these C-H distances to ~1 Ang it is still ~1.93 Ang. This is not taken to be indicative of an inaccuracy of the model, where non-hydrogen bond lengths adopt more expected values.

Alert level B

PLAT084_ALERT_3_B High wR2 Value (i.e. > 0.25) 0.36 Report

Author Response: The data are from a merging of multiple electron diffraction datasets on a highly scattering material and subsequently treated kinematically. While the different dynamical effects on the individual datasets serves average somewhat to improve the apparent kinematicity of the data, being more able to be accounted for by an extinction correction, they remain in the data and serve to reduce the fit. Since the extinction correction acts most on the strong reflections, while the impact of dynamical scattering can be said to be systematically proportionally stronger on weak data, the wR2 is expected to be higher than expected, compared to the R1. In this context, an wR2 of this value is entirely typical. Further refinements using the N-beam approximation of dynamical scattering on the partial datasets confirms this assessment, proceeding well.

PLAT351_ALERT_3_B Long C-H (X0.96,N1.08A) C1 - H1C . 1.21 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_B Long C-H (X0.96,N1.08A) C1 - H1D . 1.21 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_B Long C-H (X0.96,N1.08A) C107 - H107 . 1.22 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_B Long C-H (X0.96,N1.08A) C207 - H207 . 1.22 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_B Long C-H (X0.96,N1.08A) C211 - H211 . 1.20 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT411_ALERT_2_B Short Inter H...H Contact H107 ..H107 . 1.86 Ang.
3/2-x, 5/2-y, 3/2-z = 7_676 Check

Author Response: This close contact is exacerbated by the free refinement of the X-H bond distances performed (purpose detailed in response to PLAT351). When DFIXing the C-H distance to ~0.96 Ang, it is instead approximately 2.3 Ang which, although still close, would appear rather less improbable for an intermolecular distance by conventional X-ray understanding. We note also that the close contact will be assisted by the strength of intermolecular forces between supramolecular motifs.

● **Alert level C**

RINTA01_ALERT_3_C The value of Rint is greater than 0.12
 Rint given 0.131

PLAT020_ALERT_3_C The Value of Rint is Greater Than 0.12 0.131 Report

PLAT029_ALERT_3_C _diffn_measured_fraction_theta_full value Low . 0.973 Why?

PLAT041_ALERT_1_C Calc. and Reported SumFormula Strings Differ Please Check
 Calc: C23 H16 O7 Sn
 Rep.: C46 H32 O14 Sn2

PLAT042_ALERT_1_C Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check
 Calc: C23 H16 O7 Sn
 Rep.: C46 H32 O14 Sn2

PLAT082_ALERT_2_C High R1 Value 0.15 Report

PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.01004 Ang.

PLAT351_ALERT_3_C Long C-H (X0.96,N1.08A) C106 - H106 . 1.13 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_C Long C-H (X0.96,N1.08A) C108 - H108 . 1.12 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_C Long C-H (X0.96,N1.08A) C208 - H208 . 1.14 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT351_ALERT_3_C Long C-H (X0.96,N1.08A) C209 - H209 . 1.16 Ang.

Author Response: X-H bond distances are here refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

```

PLAT767_ALERT_4_C INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4      Please Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance ..... 37.382 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance ..... 6.558 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance ..... 3.193 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance ..... 2.003 Check
PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600      92 Report
      2 2 0, 6 0 0, 10 0 0, 12 0 0, 14 0 0, 16 0 0,
      6 3 1, -6 0 2, -5 1 2, 0 2 2, 2 2 2, -3 1 4,
     -2 0 4, 4 0 4, -2 0 6, -6 3 7, 2 1 7, -8 0 8,
     -6 2 8, -4 0 8, 1 2 9, -8 2 10, -4 0 10, 10 0 10,
     -6 3 11, -5 2 11, -4 3 11, -3 2 11, 11 2 11, -6 0 12,
      ( 62 More Missing: see the .ckf listing file)
PLAT921_ALERT_1_C R1 in CIF and R1 Calcd from FCF Data Differ by .    0.0019 Check
PLAT922_ALERT_1_C wR2 in the CIF and FCF Differ by ..... 0.0017 Check
PLAT925_ALERT_1_C The Reported and Calculated Rho(max) Differ by .    1.11 eA-3

```

Alert level G

```

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu
not performed for this radiation type.
PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or U(i,j) Restrained non-H-Atoms      31 Report
PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension      1 Info
PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by a Factor ...      2 Check
PLAT072_ALERT_2_G SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large      0.10 Report
PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large    10.51 Why ?
PLAT187_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records      1 Report
PLAT768_ALERT_4_G RES Embedded Explicitly Supplied Scattering Data      4 Note
PLAT769_ALERT_4_G CIF Embedded Explicitly Supplied Scattering Data      4 Note
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Sn1 (II) . 1.82 Info
PLAT802_ALERT_4_G CIF Input Record(s) with more than 80 Characters      4 Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints ..... 249 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600      87 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File      50 Note
      0 0-30, 0 0-18, 0 0-16, 0 0-14, 0 1-13, 0 2 -2,
      1 2-23, 1 2 9, 1 2 13, 2 1 7, 2 1 17, 2 2-20,
      2 2 0, 2 2 2, 2 3-15, 3 1 -4, 3 2-11, 4 0 4,
      4 2-14, 4 2 14, 4 3-11, 5 1 -2, 5 2-11, 5 3-16,
      6 0 -2, 6 0 0, 6 2-12, 6 2 -8, 6 3-11, 6 3 -7,
      6 3 1, 8 0 -8, 8 2-14, 8 2-10, 8 3-19, 9 3-16,
      10 0 0, 10 0 10, 10 3-17, 11 2 11, 11 3-14, 12 0 0,
      12 0 18, 14 0-14, 14 0 0, 16 0 0, 16 2-20, 16 3-13,
      18 1-17, 20 2-24,
PLAT948_ALERT_5_G Externally Supplied Scattering Factors CIF 4 Note
PLAT948_ALERT_5_G Externally Supplied Scattering Factors RES 4 Note
PLAT969_ALERT_5_G The 'Henn et al.' R-Factor-gap value ..... 3.697 Note
      Predicted wR2: Based on SigI**2 9.56 or SHELX Weight 34.18
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.      0 Info

```

```

1 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
7 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
20 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
18 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

7 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
8 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
20 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
6 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
5 ALERT type 5 Informative message, check

```

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

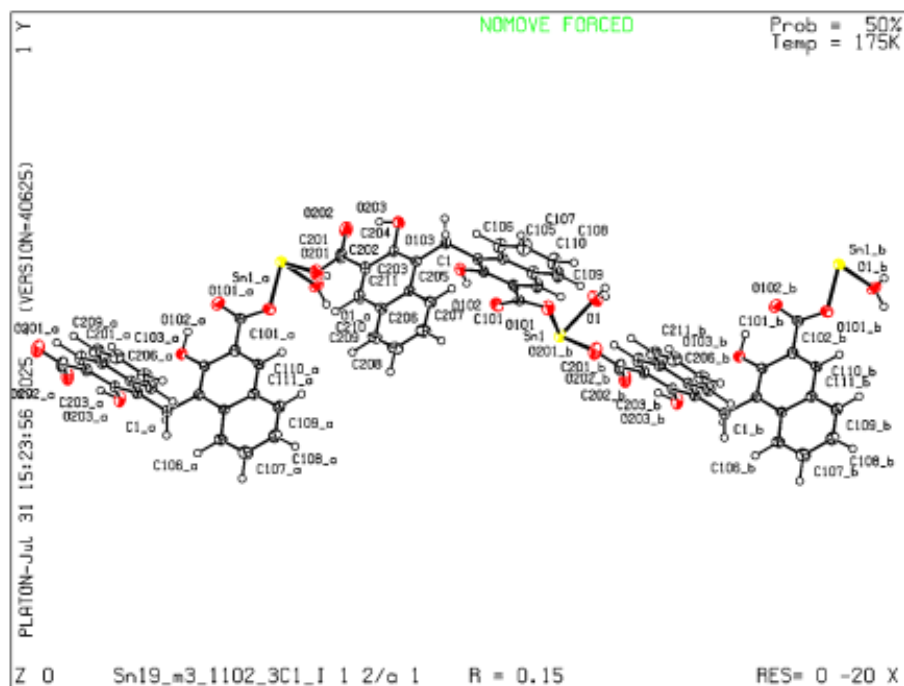
Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that [full publication checks](#) are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

Datablock Sn19_m3_1102_3Cl_C2_out - ellipsoid plot



Datablock: Sn20_m2_1095_1100_L074_R04

```
R(reflections) = 0.1733( 2123)      wR2(reflections) =  
S = 0.949                          0.3337( 2171)  
Npar = 46
```

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
 test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

 Alert level B

RINTA01_ALERT_3_B The value of Rint is greater than 0.18
 Rint given 0.181

Author Response: The data constitute the merging of two electron diffraction data-sets and the Rint of the resulting dataset is entirely typical /good. This is owed to different impacts of dynamical effects across the samples serving to significantly reduce internal agreement. These are expected to average out in merging to improve ultimate model statistics.

PLAT020_ALERT_3_B The Value of Rint is Greater Than 0.12 0.181 Report

Author Response: The data constitute the merging of two electron diffraction data-sets and the Rint of the resulting dataset is entirely typical /good. This is owed to different impacts of dynamical effects across the samples serving to significantly reduce internal agreement. These are expected to average out in merging to improve ultimate model statistics.

PLAT082_ALERT_2_B High R1 Value 0.17 Report

Author Response: The data constitute the merging of two electron diffraction data-sets and the R1 of the resulting fit is entirely typical, if not good. This is owed to different impacts of dynamical effects across the various samples serving to significantly reduce internal agreement. Care has been taken to reject reflections that are more significantly affected by these effects and ensure that the model is robust in this context.

PLAT351_ALERT_3_B Long C-H (X0.96,N1.08A) C9 - H9 . 1.18 Ang.

Author Response: X-H bond distance is refined freely with a view to better representing the data which appear of high enough quality to allow such a level of modelling. The purpose of this is toward building an illustrative body of data in the databases for the eventual assessment of how electron scattering biases these distances, something that is already known to be somewhat 'opposite' to the equivalent bias of X-rays (wrt. neutron distance).

PLAT922_ALERT_1_B wR2 in the CIF and FCF Differ by 0.0173 Check

Author Response: The origin of this difference comes from how and when EXTI is applied between the various reporting and validating stages of Olex2 and CheckCIF / Platon. In refinement, Fc is modified but, to make validation easier, EXTI is transferred from Fc² to Fo² which can lead to these discrepancies.

PLAT924_ALERT_1_B The Reported and Calculated Rho(min) Differ by . 2.38 eA-3

Author Response: It is believed that this error is here related to how and where the EXTI is applied and associated rounding. In refinement, Fc is modified but, to make validation easier, EXTI is transferred from Fc² to Fo² which can lead to such discrepancies, particularly where EXTI is large.

Alert level C

PLAT029_ALERT_3_C _diffn_measured_fraction_theta_full value Low . 0.972 Why?
 PLAT084_ALERT_3_C High wR2 Value (i.e. > 0.25) 0.33 Report
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for Sn3 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for Sn1 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for O2 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for O12 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for N8 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for O6 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for N10 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for C5 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for C7 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for C14 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for C13 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for O4 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for C9 6 Check
 PLAT218_ALERT_3_C Constrained U(i,j) Components(s) for O15 6 Check
 PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for <U(i,j)> Tensor(Resd 1) 2.1 Note
 PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.01567 Ang.
 PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 38.004 Check
 PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 7.681 Check
 PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 3.283 Check
 PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.052 Check
 PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 41 Report
 2 0 0, 3 3 0, 4 4 0, 5 5 0, 0 6 0, 0 8 0,
 4 0 2, 2 2 2, 3 3 3, 2 2 4, 1 3 4, 1 1 5,
 2 4 5, 5 5 5, 0 0 6, 0 4 6, 3 5 6, 4 4 7,
 4 0 8, 0 4 8, 4 4 8, 2 6 8, 4 4 9, 0 4 10,
 0 2 11, 1 3 11, 0 0 12, 4 0 12, 0 6 12, 0 4 13,
 (11 More Missing: see the .ckf listing file)
 PLAT921_ALERT_1_C R1 in CIF and R1 Calcd from FCF Data Differ by . 0.0049 Check
 PLAT925_ALERT_1_C The Reported and Calculated Rho(max) Differ by . 1.77 eA-3

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu
 not performed for this radiation type.
 PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info
 PLAT073_ALERT_1_G H-atoms ref., but hydrogen treatment Reported as constr Check

```

PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large 15.87 Why ?
PLAT768_ALERT_4_G RES Embedded Explicitly Supplied Scattering Data 5 Note
PLAT769_ALERT_4_G CIF Embedded Explicitly Supplied Scattering Data 5 Note
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Sn3 (II) 1.99 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Sn11 (II) 2.01 Info
PLAT802_ALERT_4_G CIF Input Record(s) with more than 80 Characters 2 Info
PLAT910_ALERT_3_G Missing FCF Reflection(s) Below Theta (Min) [Deg]= 0.11 Note
0 0 2, 0 0 4,
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 20 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 50 Note
0 0 2, 0 0 4, 0 0 6, 0 0 12, 0 0 14, 0 0 24,
0 0 32, 0 2 11, 0 4 6, 0 4 8, 0 4 10, 0 4 13,
0 6 0, 0 6 12, 0 6 15, 0 6 17, 0 8 0, 0 8 20,
0 8 21, 0 8 22, 1 1 5, 1 3 4, 1 3 11, 1 6 17,
1 11 3, 1 12 3, 1 12 5, 2 0 0, 2 0 26, 2 0 30,
2 2 2, 2 2 4, 2 2 14, 2 4 5, 2 6 8, 3 3 0,
3 3 3, 3 3 15, 3 5 6, 3 11 5, 4 0 2, 4 0 8,
4 0 12, 4 4 0, 4 4 7, 4 4 8, 4 4 9, 5 5 0,
5 5 5, 7 7 0,
PLAT948_ALERT_5_G Externally Supplied Scattering Factors CIF 5 Note
PLAT948_ALERT_5_G Externally Supplied Scattering Factors RES 5 Note
PLAT961_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities ..... Please Check
PLAT969_ALERT_5_G The 'Henn et al.' R-Factor-gap value ..... 3.575 Note
Predicted wR2: Based on SigI*2 8.85 or SHELX Weight 33.12
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
 6 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
 25 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 17 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

6 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 26 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 4 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 7 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

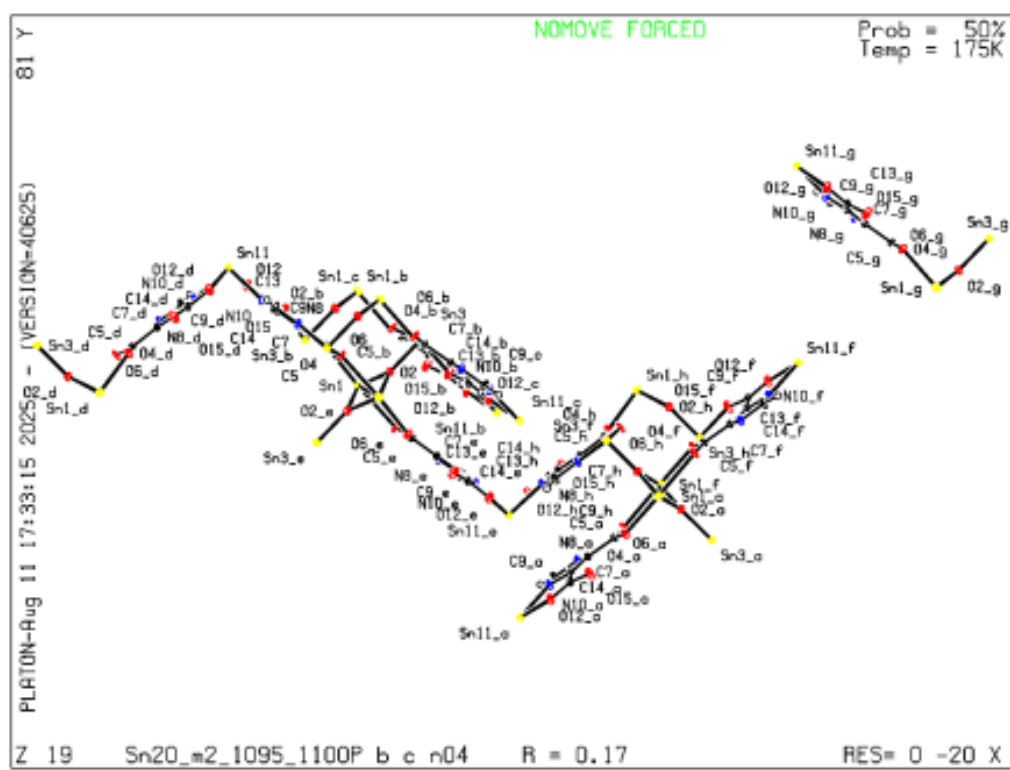
Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that [full publication checks](#) are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

Datablock Sn20_m2_1095_1100_L074_R04 - cBipsoid plot



APÊNDICE C - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 3

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) Sn29_m5r2_1496-1500

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: Sn29_m5r2_1496-1500

Bond precision: C-C = 0.0171 Å Wavelength=0.02510

Cell: a=9.7029(12) b=21.4785(19) c=11.4566(13)
 alpha=90 beta=90 gamma=90

Temperature: 175 K

	Calculated	Reported
Volume	2387.6(5)	2387.6(5)
Space group	P b c a	P b c a
Hall group	-P 2ac 2ab	-P 2ac 2ab
Moiety formula	C12 H6 N2 O4 Sn, H2 O	C12 H6 N2 O4 Sn, H2 O
Sum formula	C12 H8 N2 O5 Sn	C12 H8 N2 O5 Sn
Mr	378.91	378.92
Dx, g cm ⁻³	2.108	2.108
Z	8	8
Mu (mm ⁻¹)	0.000	0.000
F000	0.0	476.1
F000'	1471.78	
h, k, lmax	12, 26, 14	12, 26, 14
Nref	2453	2400
Tmin, Tmax		
Tmin'		

Correction method= Not given

Data completeness= 0.978 Theta(max)= 0.900

R(reflections)= 0.2124 (2178)	wR2(reflections)=
S = 0.995	0.4154 (2400)
Npar= 185	

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

 Alert level A

RINTA01_ALERT_3_A The value of Rint is greater than 0.25
 Rint given 0.369

Author Response: The data constitute the merging of five electron diffraction data-sets and the Rint of the resulting dataset is entirely typical. This is owed to different impacts of dynamical effects across the various samples serving to significantly reduce internal agreement. These are expected to average out in the refinement to improve model statistics.

PLAT020_ALERT_3_A The Value of Rint is Greater Than 0.12 0.369 Report

Author Response: The data constitute the merging of five electron diffraction data-sets and the Rint of the resulting dataset is entirely typical. This is owed to different impacts of dynamical effects across the various samples serving to significantly reduce internal agreement. These are expected to average out in the refinement to improve model statistics.

PLAT082_ALERT_2_A High R1 Value 0.21 Report

Author Response: The data are from a merging of multiple electron diffraction datasets on a highly scattering material and subsequently treated kinematically. While the different dynamical effects on the individual datasets serve somewhat to improve the apparent kinematicity of the data, being more able to be accounted for by an extinction correction, they remain in the data and serve to reduce the fit. In this context, an R1 of this value is entirely typical. Further refinements using the N-beam approximation of dynamical scattering on the partial datasets confirms this assessment, proceeding well, albeit without adequate convergence.

 Alert level B

PLAT084_ALERT_3_B High wR2 Value (i.e. > 0.25) 0.42 Report

Author Response: The data are from a merging of multiple electron diffraction datasets on a highly scattering material and subsequently treated kinematically. While the different dynamical effects on the individual datasets serves average somewhat to improve the apparent kinematicity of the data, being more able to be accounted for by an extinction correction, they remain in the data and serve to reduce the fit. In this context, a $wR2$ of this value is entirely typical. Further refinements using the N-beam approximation of dynamical scattering on the partial datasets confirms this assessment, proceeding well, albeit without adequate convergence.

PLAT921_ALERT_1_B R1 in CIF and R1 Calcd from FCF Data Differ by . 0.0096 Check

Author Response: The origin of this difference comes from how and when EXTI is applied between the various reporting and validating stages of Olex2 and CheckCIF / Platon. In refinement, F_c is modified but, to make validation easier, EXTI is transferred from F_c^2 to F_o^2 which can lead to these discrepancies.

PLAT922_ALERT_1_B $wR2$ in the CIF and FCF Differ by 0.0291 Check

Author Response: The origin of this difference comes from how and when EXTI is applied between the various reporting and validating stages of Olex2 and CheckCIF / Platon. In refinement, F_c is modified but, to make validation easier, EXTI is transferred from F_c^2 to F_o^2 which can lead to these discrepancies.

Alert level C

PLAT029_ALERT_3_C _diffn_measured_fraction_theta_full value Low . 0.979 Why?

PLAT260_ALERT_2_C Large Average Ueq of Residue Including O1 0.121 Check

PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.01709 Ang.

PLAT355_ALERT_3_C Long O-H (X0.82,N0.98A) O1 - H1A . 1.04 Ang.

PLAT355_ALERT_3_C Long O-H (X0.82,N0.98A) O1 - H1B . 1.03 Ang.

PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 67.209 Check

PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 10.903 Check

PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 4.776 Check

PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.547 Check

PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 45 Report

0 4 0,	0 8 0,	4 8 0,	6 9 0,	6 12 0,	6 13 0,
6 15 0,	0 18 0,	2 1 1,	1 5 1,	5 11 1,	2 12 1,
3 13 1,	6 0 2,	0 6 2,	2 6 2,	0 8 2,	2 10 2,
3 3 3,	0 6 3,	6 9 3,	2 0 4,	1 1 4,	0 2 4,
0 4 4,	4 4 4,	0 6 5,	1 13 5,	5 13 5,	4 4 6,

(15 More Missing: see the .ckf listing file)

PLAT923_ALERT_1_C S Values in the CIF and FCF Differ by -0.020 Check

PLAT924_ALERT_1_C The Reported and Calculated Rho(min) Differ by . 1.49 eA-3

PLAT925_ALERT_1_C The Reported and Calculated Rho(max) Differ by . 1.17 eA-3

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu

not performed for this radiation type.

PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or U(i,j) Restrained non-H-Atoms	20	Report
PLAT004_ALERT_5_G	Polymeric Structure Found with Maximum Dimension	3	Info
PLAT073_ALERT_1_G	H-atoms ref., but hydrogen treatment Reported as	constr	Check
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large	14.27	Why ?
PLAT186_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	1	Report
PLAT187_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records	1	Report
PLAT190_ALERT_3_G	A Non-default RIGU Restraint Value for First Par	0.0020	Report
PLAT190_ALERT_3_G	A Non-default RIGU Restraint Value for SecondPar	0.0020	Report
PLAT768_ALERT_4_G	RES Embedded Explicitly Supplied Scattering Data	5	Note
PLAT769_ALERT_4_G	CIF Embedded Explicitly Supplied Scattering Data	5	Note
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for Sn1 (II)	1.74	Info
PLAT802_ALERT_4_G	CIF Input Record(s) with more than 80 Characters	4	Info
PLAT860_ALERT_3_G	Number of Least-Squares Restraints	147	Note
PLAT910_ALERT_3_G	Missing FCF Reflection(s) Below Theta (Min) [Deg]=	0.09	Note
	0 2 0,		
PLAT912_ALERT_4_G	Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	19	Note
PLAT933_ALERT_2_G	Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File	49	Note
	0 0 8, 0 2 0, 0 2 4, 0 2 14, 0 4 0, 0 4 4,		
	0 4 7, 0 4 11, 0 4 13, 0 6 2, 0 6 3, 0 6 5,		
	0 8 0, 0 8 2, 0 8 9, 0 18 0, 1 0 14, 1 1 4,		
	1 2 7, 1 2 13, 1 4 14, 1 5 1, 1 7 9, 1 13 5,		
	2 0 4, 2 1 1, 2 6 2, 2 10 2, 2 11 9, 2 12 1,		
	3 1 7, 3 3 3, 3 6 10, 3 8 13, 3 13 1, 4 4 4,		
	4 4 6, 4 8 0, 4 10 6, 4 19 9, 5 11 1, 5 13 5,		
	6 0 2, 6 9 0, 6 9 3, 6 11 11, 6 12 0, 6 13 0,		
	6 15 0,		
PLAT948_ALERT_5_G	Externally Supplied Scattering Factors CIF	5	Note
PLAT948_ALERT_5_G	Externally Supplied Scattering Factors RES	5	Note
PLAT969_ALERT_5_G	The 'Henn et al.' R-Factor-gap value	3.317	Note
	Predicted wR2: Based on SigI**2 11.65 or SHELX Weight 38.09		
PLAT978_ALERT_2_G	Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	0	Info

3 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
 3 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
 13 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 21 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

7 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 6 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 16 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 6 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 5 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

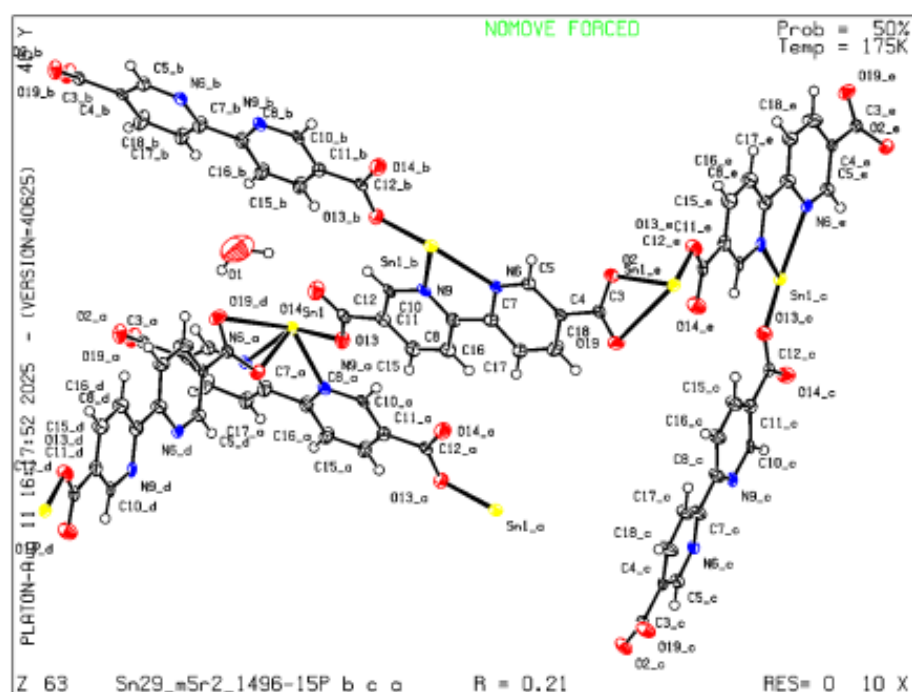
A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 04/06/2025; check.def file version of 30/05/2025

Datablock Sn29_m5r2_1496-1500 - c1tipoid plot



APÊNDICE D - RELATÓRIO DE VERIFICAÇÃO ESTRUTURAL (CHECKCIF/PLATON) REFERENTE AO COMPOSTO 4

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) exp_sn31_auto

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: exp_sn31_auto

Bond precision:	C-C = 0.0031 Å	Wavelength=0.71073
Cell:	a=7.69750(8) b=10.56889(12) c=14.80572(14)	
	alpha=99.0709(9) beta=91.9897(8) gamma=107.5829(10)	
Temperature:	100 K	

	Calculated	Reported
Volume	1129.53(2)	1129.53(2)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C24 H12 N4 O8 Sn, 1.711(H2 O)	C24 H12 N4 O8 Sn, 1.71(H2 O)
Sum formula	C24 H15.42 N4 O9.71 Sn	C24 H15.42 N4 O9.71 Sn
Mr	633.91	633.87
Dx, g cm ⁻³	1.864	1.864
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	1.202	1.202
F000	630.2	630.0
F000'	629.23	
h, k, lmax	11, 15, 21	11, 15, 20
Nref	6914	5963
Tmin, Tmax	0.930, 0.965	0.994, 1.000
Tmin'	0.876	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.994 Tmax=1.000
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.862 Theta(max)= 30.575

R(reflections)= 0.0277(5378)	wR2(reflections)=
	0.0642(5963)
S = 1.067	Npar= 360

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

● Alert level C

PLAT042_ALERT_1_C	Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ	Please Check
	Calc: C24 H12 N4 O8 Sn, 1.711(H2 O)	
	Rep.: C24 H12 N4 O8 Sn, 1.71(H2 O)	
PLAT077_ALERT_4_C	Unitcell Contains Non-integer Number of Atoms ..	Please Check
PLAT094_ALERT_2_C	Ratio of Maximum / Minimum Residual Density	2.09 Report
PLAT230_ALERT_2_C	Hirshfeld Test Diff for N3 --C14 .	6.1 s.u.
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.97Ang From O8 .	0.91 eA-3
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.77Ang From O9 .	0.74 eA-3
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.84Ang From O9 .	0.52 eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.64Ang From O9 .	-0.43 eA-3

● Alert level G

PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or U(i,j) Restrained non-H Atoms	2 Report
PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms	4 Report
	H9A H9B H10A H10B	
PLAT068_ALERT_1_G	Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)...	Please Check
PLAT177_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records	1 Report
PLAT187_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records	1 Report
PLAT232_ALERT_2_G	Hirshfeld Test Diff (M-X) Sn1 --N3 .	6.4 s.u.
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2)	100% Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3)	100% Note
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in (Resd 2)	2.85 Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in (Resd 3)	2.28 Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O4 ..C3 .	2.91 Ang.
	1+x,1+y,z -	1_665 Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O5 ..C1 .	2.88 Ang.
	1+x,y,z -	1_655 Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O8 ..C12 .	2.94 Ang.
	-1+x,y,z -	1_455 Check
PLAT790_ALERT_4_G	Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #	2 Note
	H2 O	
PLAT790_ALERT_4_G	Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #	3 Note
	H2 O	
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for Sn1 (IV) .	4.12 Info
PLAT860_ALERT_3_G	Number of Least-Squares Restraints	106 Note
PLAT910_ALERT_3_G	Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	3 Note
	0 1 0, 0 -1 1, 0 0 1,	
PLAT912_ALERT_4_G	Missing # of FCF Reflections Above STh/L- 0.600	940 Note
PLAT969_ALERT_5_G	The 'Henn et al.' R-Factor-gap value	2.860 Note
	Predicted wR2: Based on SigI**2 2.24 or SHELX Weight 6.01	
PLAT978_ALERT_2_G	Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	7 Info

- 0 **ALERT level A** - Most likely a serious problem - resolve or explain
 0 **ALERT level B** - A potentially serious problem, consider carefully
 8 **ALERT level C** - Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 21 **ALERT level G** - General information/check it is not something unexpected
- 2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

12 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 10 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 3 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that **full publication checks** are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 22/08/2024; check.def file version of 21/08/2024

Datablock exp_sn31_auto - ellipsoid plot

