

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Transformação estrutural no estado sólido de
polímeros de coordenação de duas e três
dimensões contendo o ligante flexível 4- α,α' -
xilenodilabis(fenilfosfinato)**

TESE DE DOUTORADO

Rafael Duarte

Santa Maria, RS, Brasil.

**Transformação estrutural no estado sólido de
polímeros de coordenação de duas e três
dimensões contendo o ligante flexível 4- α,α' -
xilenodilabis(fenilfosfinato)**

Por

RAFAEL DUARTE

Tese apresentada ao Programa de pós-graduação em Química na área de concentração em Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

SANTA MARIA, RS – BRASIL

Fevereiro de 2018

Duarte, Rafael

Transformação estrutural no estado sólido de polímeros de coordenação de duas e três dimensões contendo o ligante flexível 4-?,?'-xilenodiilabis(fenilfosfinato) / Rafael Duarte.- 2018.

171 p.; 30 cm

Orientador: Robert Alan Burrow
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2018

1. polímeros de coordenação 2. transformação estrutural
3. fosfinatos 4. adsorção I. Burrow, Robert Alan II.
Título.

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Transformação estrutural no estado sólido de
polímeros de coordenação de duas e três
dimensões contendo o ligante flexível 4- α,α' -
xilenodilabis(fenilfosfinato)**

elaborada por:

Rafael Duarte

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências

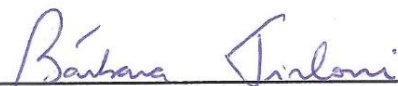
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Robert Alan Burrow
Departamento de Química – UFSM



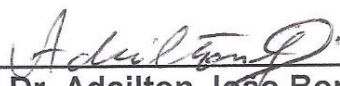
Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos
Departamento de Química – UFSM



Profa. Dra. Bárbara Tirloni
Departamento de Química – UFSM



Profa. Dra. Rubia Mara Siqueira da Silva
Departamento de Química
IFSul – campus Pelotas



Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi
Departamento de Química – UFSC

Santa Maria, fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Pessoais:

- A minha namorada Aline, amor da minha vida, pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis, além de todo o incentivo nesses anos que estamos juntos. Te amo muito.
- Aos meus pais, Levi e Joana, por todo o apoio, incentivo e condições dados em todos os momentos para que eu prosseguisse em minha formação e, mesmo a distância, se fazendo presentes em todos os momentos em que precisei. Amo vocês.
- Aos filhos, Lôlo, Nina, Joaquim e Manoela pelos momentos de alívio de stress e descontração.
- Ao meu irmão Alexandre pelo apoio e incentivo.
- Ao Seu Caju, pela benção.

Acadêmicos:

- Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow, pela orientação e ensinamentos.
- Ao Prof. Dr. Adaílton João Bortoluzzi, a Profa. Dra. Rubia Márcia Siqueira da Silva, a Profa. Dra. Bárbara Tirloni e ao Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos, que aceitaram fazer parte da banca examinadora e pelas valorosas contribuições ao meu trabalho.
- Aos colegas de laboratório Giancarlo e Bryan, pelo apoio e pelo tempo gastos me ajudando, além dos momentos de descontração.
- Ao Secretário do PPGQ, Ademir, pelo apoio e ajuda além de suas funções.
- Ao Coordenador do PPGQ, Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte, pelo apoio e ajuda.
- Aos funcionários da UFSM pela atenção e dedicação, Maria de Fátima, Rosângela, Daniela e Valéria.
- Aos órgãos financiadores: CAPES, CNPq, FAPERGS e FINEP.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

TRANSFORMAÇÃO ESTRUTURAL NO ESTADO SÓLIDO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE DUAS E TRÊS DIMENSÕES CONTENDO O LIGANTE FLEXÍVEL 4- α , α' -XILENODIILABIS(FENILFOSFINATO)

AUTOR: RAFAEL DUARTE

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERT ALAN BURROW

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 28 de fevereiro de 2018.

Foram reagidos sais de acetato de cobalto, níquel, cobre e zinco com o ligante 1,4- α , α' -xilenodiilabis(fenilfosfinato) (XBPP) e obtidos compostos de polímeros de coordenação bidimensionais de Co^{II} e Zn^{II} com controle da temperatura: por aquecimento em refluxo $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$ (**1-aP**, triclinico) e $[\text{Zn}(\text{XBPP})]\text{-aP}$ (**3-aP**, triclinico); reação hidrotermal (170 °C e resfriamento lento) $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-mP}$ (**1-mP**, monoclinico) e $[\text{Zn}(\text{XBPP})]\text{-mP}$ (**3-mP**, monoclinico); desidratação (dessecador com ácido sulfúrico concentrado) $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-am}$ (**1-am**, amorfo) a partir do composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As condições de reação não influenciam na síntese com Cu^{II} e foi obtido o composto $[\text{Cu}(\text{XBPP})]$ (**2**). O co-ligante bidentado 4,4'-bipiridina foi utilizado com o objetivo de aumentar a dimensionalidade das estruturas em relação a compostos já sintetizados pelo grupo de trabalho e foram obtidos os polímeros de coordenação de Co^{II} e Ni^{II} , $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-mC}$ (**4-mC**, monoclinico), $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-mC}$ (**5-mC**, monoclinico), $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-aP}$ (**5-aP**, triclinico) e $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-mC}$ (**4-aP**, triclinico). Os compostos contendo bipiridina foram submetidos a dois tipos de tratamento para a retirada do grupo bipiridina - tratamento térmico em forno a 300 °C ou tratamento por extração com metanol – com o objetivo de retirar o grupo bipiridina e ativá-los para a adsorção de gás N_2 ($[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-APL}$, **6-APL**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-APA}$, **6-APA** e $[\text{Ni}(\text{XBPP})]\text{-APA}$, **7-APA**), sendo observada pouca capacidade de adsorção.

Palavras-Chave: polímeros de coordenação, transformação estrutural, fosfinatos, adsorção

ABSTRACT

PhD Thesis

Postgraduate In Chemistry Program

Federal University of Santa Maria

STRUCTURAL TRANSFORMATION IN THE SOLID STATE OF COORDINATION POLYMERS OF TWO AND THREE DIMENSIONS CONTAINING THE FLEXIBLE LIGANT 4- α , α' -XYLENODIILABIS (PHENYLPHOSPHINATE)

AUTHOR: RAFAEL DUARTE

ADVISOR: PROF. DR. ROBERT ALAN BURROW

Date and Location: Santa Maria, February 28th, 2018.

Cobalt, nickel, copper and zinc acetate salts were reacted with the 1,4- α , α' -xylenediylabis(phenylphosphinate) (XBPP) ligand and two-dimensional Co^{II} and Zn^{II} coordination polymers were reacted with temperature control: by heating at reflux [Co(XBPP)]-aP (**1-aP**, triclinic) and [Zn(XBPP)]-aP (**3-aP**, triclinic); hydrothermal reaction (170 ° C and slow cooling) [Co(XBPP)]-mP (**1-mP**, monoclinic) and [Zn(XBPP)]-mP (**3-mP**, monoclinic); dehydration (desiccator with concentrated sulfuric acid) [Co(XBPP)]-am (**1-am**) from the compound [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O. The reaction conditions did not influence the synthesis with Cu^{II} and the compound [Cu(XBPP)] (**2**) was obtained. The 4,4'-bipyridine bidentate co-ligand was used to increase the dimensionality of the structures in relation to compounds already synthesized by the work group and the coordination polymers of Co^{II} and Ni^{II}, [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂]·2H₂O-mC (**4-mC**, monoclinic), [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂]·2H₂O-mC (**5-mC**, monoclinic), [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂](bpy)(OH₂)₂]·2H₂O-aP (**5-aP**, triclinic) and [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂]·2H₂O-mC (**4-aP**, triclinic). The bipyridine-containing compounds were subjected to two types of treatment for the removal of the bipyridine group - oven heat treatment at 300 ° C or methanol extraction treatment - in order to remove the bipyridine group and activate them for gas adsorption N₂ ([Co(XBPP)]-APL, **6-APL**, [Co(XBPP)]-APA, **6-APA** and [Ni(XBPP)]-APA, **7-APA**), with little adsorption capacity observed.

Keywords: coordination polymers, structural transformations, phosphinates, adsorption.

Lista de Figuras

- Figura 1. Diferentes modos de coordenação de ligantes fosfinatos.21
- Figura 2. (a) projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto [hexa(aqua- κ O)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) di-hidratado. Operadores de simetria: i 1-x, -y, -z e ii -x, 1-y, 1-z; (b) projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto [tetra(aqua- κ O)bis(piridin- κ N)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato). Operadores de simetria: i 1-x, 2-y, 1-z e ii 2-x, 1-y, 1-z.....22
- Figura 3. Projeção ORTEP da estrutura estendida do composto **1-mC**. Probabilidade dos elipsóides de 75%. Simetria: (a) 1-x, 1-y, 1-z; (b) 1-x, -0,5+y, 1,5-z; (c) -1+x, 1,5-y, -0,5+z; (d) 1-x, 0,5+y, 1,5-z; (e) 1+x, 1,5-y, 0,5+z; (f) x, 1,5-y, -0,5+z; (g) 2-x, -0,5+y, 1,5-z; (h) x, 0,5-y, -0,5+z; (i) -x, -0,5+y, 0,5-z.....51
- Figura 4. Empacotamento ao longo do eixo *b* de **1-mC** evidenciando a bidimensionalidade da estrutura ao longo do plano cristalográfico *ac*. Os átomos de carbono são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.52
- Figura 5. Representação demonstrando a conformação em forma de cadeira e a intercalação dos anéis de oito membros formados por -Co—O11—P1—O12—Coⁱ—O12ⁱ—P1ⁱ—O11ⁱ—Co— e -Co—O21—P2—O22—Coⁱ—O22ⁱ—P2ⁱ—O21ⁱ—Co— em **1-mP**. Os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos para clareza.....52
- Figura 6. Projeção ORTEP da estrutura estendida do composto **2**. Probabilidade dos elipsóides de 75%. Simetria: (a) 1-x, 1-y, 1-z; (b) -0,5+x, 0,5+y, z; (c) 0,5-x, 1,5-y, 1-z; (d) 1-x, y, 1,5-z; (e) x, 1-y, 0,5+z; (f) 1-x, y, 0,5-z; (g) x, 1-y, -0,5+z; (h) 1,5-x, 0,5-y, 1-z; (i) 0,5+x, -0,5+y, z.....56
- Figura 7. Representação demonstrando a conformação em forma de cadeira e a intercalação dos anéis de oito membros formados por -Cu—O1—P1—O2—Cuⁱ—O2ⁱ—P1ⁱ—O1ⁱ—Cu— em **2**. Os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos para clareza.....57
- Figura 8. Empacotamento ao longo do eixo *a* de **2** evidenciando o crescimento bidimensional da estrutura. Crescimento da cadeia orgânica ao longo do eixo *b* e crescimento da cadeia inorgânica ao longo do eixo *c*. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para

| | |
|---|----|
| clareza. Os átomos de carbono dos grupos fenilas ligados ao átomo de fósforo (C111–C116) foram omitidos para clareza. | 57 |
| Figura 9. Ângulos na geometria quadrado planar do átomo de Cu ^{II} em 2 . Simetria: ^a 1–x, y, 0,5–z; ^b x, 1–y, –0,5+z; ^c 1–x, 1–y, 1–z. | 58 |
| Figura 10. Comparativo da difração de raios X em pó de 1-aP , 1-mP , and 1-am | 61 |
| Figura 11. Refinamento de Rietveld e comparativo dos parâmetros de cela obtidos pela difração de raios X em pó e de monocristal para 1-mP , [Co(XBPP)]-mP. | 61 |
| Figura 12. Refinamento de Rietveld e comparativo dos parâmetros de cela obtidos pela difração de raios X em pó e de monocristal para 2 , [Cu(XBPP)]. | 62 |
| Figura 13. Espectros de infravermelho de 1-aP (vermelho), 1-mP (azul), 1-am (rosa), 2 (verde) e 3-aP (preto) entre 1200 e 1000 cm ⁻¹ , região correspondente aos estiramentos O—P—O assimétrico/simétrico destacados. | 63 |
| Figura 14. UV-Vis de reflectância difusa de 1-aP , 1-mP e 1-am | 64 |
| Figura 15. TGA comparativo entre 0-900 °C para os composto [Co(XBPP)]-aP 1-aP (azul), [Co(XBPP)]-mP 1-mP (verde), [Co(XBPP)]-am 1-am (vermelho), [Zn(XBPP)]-aP 3-aP (cinza) e [Cu(XBPP)] 2 (rosa). No <i>inset</i> é mostrada a faixa referente a degradação do ligante XBPP. | 66 |
| Figura 16. DSC of 1-aP , [Co(XBPP)]-aP (C ₂₀ H ₁₈ CoO ₄ P ₂). Ciclos: primeiro (azul); segundo (vermelho); terceiro (verde). O <i>inset</i> mostra em detalhe o evento de pequena perda de umidade, pois o composto 1-am é muito higroscópico e se hidratada na preparação da amostra para a análise de DSC. | 67 |
| Figura 17. DSC de [Co(OH ₂) ₆](XBPP)·2H ₂ O (C ₂₀ H ₃₄ CoO ₁₂ P ₂). Ciclos: primeiro (azul); segundo (vermelho); terceiro (verde). O <i>inset</i> mostra em detalhe o evento de saída das oito moléculas de água do composto hidratado para a formação do composto desidratado 1-am | 68 |
| Figura 18. DSC of 1-am , [Co(XBPP)]-am (C ₂₀ H ₁₈ CoO ₄ P ₂). Ciclos: primeiro (azul); segundo (vermelho); terceiro (verde). O <i>inset</i> mostra em detalhe o evento de pequena perda de umidade, pois o composto 1-am é muito higroscópico e se hidratada na preparação da amostra para a análise de DSC. | 69 |
| Figura 19. Isotherma de adsorção de vapor de H ₂ O à 273 K (P ₀ = 0,006 atm, 0,6113 kPa) (quadrados azuis) e isoterma de adsorção (círculos vermelhos fechados) e dessorção (círculos vermelhos abertos) de gás N ₂ a 77 K (P ₀ = 101,32 kPa) para 1-am | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 20. MEV utilizando 1,3 kV em magnificação de 10.000x. (a) composto 1-aP - aglomerado de placas com 0,5 – 4,0 μm ; (b) composto 1-am – camadas de placas com tamanho 4,0 μm e maiores.; (c) foto dos cristais de 1-mP – blocos azuis com 100 – 350 μm . Os cristais foram colocados sobre uma régua de plástico com marcações de 1 mm (traços pretos). | 74 |
| Figura 21. Projeção da parte assimétrica da estrutura estendida de 4-mC . As linhas vermelhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Probabilidade de elipsoides: 75%. Simetria: ^a 0,5-x, 1,5-y, 1-z; ^b 1-x, y, 0,5-z; ^c x, 1+y, z. | 81 |
| Figura 22. Empacotamento de 4-mC , evidenciando o plano cristalográfico bidimensional <i>ab</i> formado pelos átomos de Co^{II} interligados em forma de cadeias pelos ligantes XBPP e co-ligantes bipyridina. Os grupos fenila (C111 a C116) dos fosfinatos, as ligações de hidrogênio e as moléculas de água solvatadas foram omitidas para clareza. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza. | 82 |
| Figura 23. Empacotamento ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> para 4-mC , evidenciando as cadeias formadas pela interligação em cadeia dos átomos de Co^{II} pelos ligantes XBPP ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> e as ligações de hidrogênio que unem essas cadeias ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> para formar uma estrutura tridimensional. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza..... | 83 |
| Figura 24. Comparativo entre o composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$ (a) e $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4-mC (b). | 83 |
| Figura 25. Empacotamento de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$, evidenciando as cadeias formadas pela interligação dos cátions $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]^{1+}$ com os ânions XBPP^{2-} através das ligações de hidrogênio, formando uma estrutura bidimensional. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza. | 84 |
| Figura 26. TGA comparativo entre 0-800 °C referente a decomposição para os compostos $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - aP 5-aP (azul) e $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - mC 5-mC (verde)..... | 87 |
| Figura 27. Refinamento de Rietveld da estrutura $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4-mC . Experimental RX pó (círculos azuis); simulado RX monocristal (linha vermelha). | 90 |
| Figura 28. Refinamento de Rietveld da estrutura $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5-mC . Experimental RX pó (círculos azuis); simulado RX monocristal (linha vermelha). | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figura 29. Comparativo de difratogramas de raios X em pó dos compostos [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O 5-mC e 5-aP . | 91 |
| Figura 30. Refinamento da cela indexada de 5-aP pelo programa TOPAS e parâmetros de cela obtidos. | 91 |
| Figura 31. Comparativo de difratogramas de raios X em pó dos compostos [Co(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O, 4-mC e 4-aP e de [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O, 5-aP . | 92 |
| Figura 32. Espectros da região do infravermelho de 4-mC (preto), 5-aP (verde), 5-mC (vermelho) e 4-aP (azul) entre 1450 e 1100 cm ⁻¹ , com δP—CH ₂ , νP—CH ₂ e νO—P—O simétrico destacados. | 93 |
| Figura 33. UV-Vis de reflectância difusa de 5-aP e 5-mC . | 95 |
| Figura 34. Espectro na região do infravermelho entre 1650 e 1350 cm ⁻¹ das lavagens com metanol em 4-mC , [Co(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O para gerar o composto ativado 6-APL , [Co(XBPP)]-APL, mostrando o desaparecimento do estiramento C—N da bipyridina em ≈1610 cm ⁻¹ . Original (preto); segunda lavagem (azul); quarta lavagem (vermelho); sexta lavagem (rosa). As demais lavagens foram omitidas para clareza. | 101 |
| Figura 35. Difratogramas dos produtos após lavagem com metanol em 4-mC para ativação (6-APL). Cada lavagem foi realizada na mesma amostra, usando 5 mL de metanol, por uma hora em chapa de aquecimento a 50 °C. | 102 |
| Figura 36. Isotermas de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos vazados) de gás N ₂ a 77 K (P ₀ = 101,32 kPa) para 6-APL (azul), 6-APA (vermelho) e 7-APA (verde). No <i>inset</i> é mostrado o perfil ampliado das isotermas de 6-APA e 7-APA . | 105 |
| Figura 37. MEV utilizando 20 kV em magnificação de 5.000x. (a) [Co(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O-mC, 4-mC ; (b) [Co(XBPP)]-APA, 6-APA ; (c) [Co(XBPP)]-APL, 6-APL ; (d) [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O-mC, 5-mC ; (e) [Ni(XBPP)]-APA, 7-APA ; (f) não houve a retirada de bipyridina do composto [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O-mC, 5-mC após lavagem com metanol; (g) [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O-aP, 5-aP ; (h) [Ni(XBPP)]-APA, 7-APA ; (i) após lavagem com metanol não houve a retirada de bipyridina e ativação, somente transformação de 5-aP para [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂].2H ₂ O-mC, 5-mC . | 107 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas 1-mP , 2 e 3-mP | 45 |
| Tabela 2. Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas 4-mC e 5-mC | 46 |
| Tabela 3. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para 1-mP e 3-mP | 53 |
| Tabela 4. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para 2 | 55 |
| Tabela 5. Temperaturas, perdas de massa experimentais/calculadas e fragmentos dos TGAs de 1-aP , 1-mP , 1-am , 2 e 3-aP | 65 |
| Tabela 6. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para 4-mC e 5-mC e faixa de comprimentos de ligação de compostos relacionados encontrados no CSD..... | 80 |
| Tabela 7. Parâmetros das ligações de hidrogênio para 4-mC e 5-mC (Å, °). | 80 |
| Tabela 8. Temperatura de saída dos fragmentos para 4-mC e 5-mC | 85 |
| Tabela 9. Parâmetros de cela obtidos por SCXRD e PXRD comparados para 4-mC e 5-mC e parâmetros de cela obtidos por indexação para 5-aP | 89 |
| Tabela 10. Métodos, temperaturas e solventes utilizados nas tentativas de extração de biperidina nos compostos 4-mC , 5-aP e 5-mC | 96 |
| Tabela 11. Massas dos compostos antes e após lavagem com metanol e massas cristalizadas após secagem do filtrado para 4-mC e 5-aP | 98 |
| Tabela 12. Massas de composto e biperidina cristalizada durante a sequência de lavagens com metanol no composto 4-mC | 99 |
| Tabela 13. Resultados das análises de BET, BJH e <i>t-plot</i> para adsorção de N ₂ para 6-APL , 6-APA e 7-APA | 104 |

Lista de Esquemas

| | |
|--|----|
| Esquema 1. Rota sintética dos compostos. (i) refluxo/H ₂ O; (ii) reação hidrotermal a 170 °C; (iii) banho de gelo/H ₂ O; (iv) desidratação em atmosfera com 1% de umidade relativa (H ₂ SO ₄ concentrado). | 47 |
| Esquema 2. Rota sintética dos compostos com bipyridina. (i) aquecimento a 50 °C; (ii) banho de gelo; (iii) aquecimento em forno a 300 °C; (iv) lavagem com metanol a 50 °C; (v) aquecimento a 50 °C/H ₂ O; (vi) banho de gelo/H ₂ O; (vii) adição total direta dos reagentes. APL = ativado por lavagem; APA = ativado por aquecimento. | 75 |

Lista de Equações

| | |
|---|----|
| Equação 1: Parâmetro estrutural angular τ_4 . α e β são os ângulos de valência e $\theta = \cos^{-1}(-1/3)$. ⁸¹ | 54 |
| Equação 2: Parâmetro estrutural angular τ'_4 . α e β são os ângulos de valência e $\theta = \cos^{-1}(-1/3)$. ⁸¹ | 54 |
| Equação 3. Correlação de Espinosa. ¹⁰⁹ E é a energia da interação interatômica em a.u. <i>Hartrees</i> e $V(r)$ é a densidade de energia potencial no ponto crítico..... | 70 |
| Equação 4. Equação de calculo da energia final. Os valores de energia das ligações de hidrogênio são duplicados por causa da operação de simetria inversão que há na molécula. Os valores das ligações Co—OH₂ operadas por simetria já são obtidas no AIMALL e inclusas na somatória..... | 70 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|-------------------------|--|
| IV | Infravermelho |
| v_s | Estiramento simétrico |
| v_{as} | Estiramento assimétrico |
| F | Forte |
| m | Média |
| f | Fraca |
| δ | Deformação angular |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| α, β, γ | Ângulos cristalográficos: alfa, beta, gama |
| θ | Ângulo teta |
| λ | Comprimento de onda |
| μ | Ligação de um mesmo átomo em ponte |
| κ | Átomo da ligação |
| ρ | Densidade |
| R_{int}, R_1 e wR_2 | Índices de discordância |
| Z | Número de fórmulas mínimas |
| I | Intensidades |
| T_{min} | Transmissão mínima |
| T_{max} | Transmissão máxima |
| T | Temperatura |
| C.S.D. | Cambridge Structural Database |
| PXRD | Difração de raios X em pó |
| SCXRD | Difração de raios X de monocristal |
| UV-Vis | Espectroscopia na região do ultravioleta e região do visível |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| QTAIM | Teoria Quantum de átomos em moléculas |
| aP | Triclínico primitivo |
| mP | Monoclínico primitivo |
| mC | Monoclínico centrado |
| APL | Ativado por lavagem |
| APA | Ativado por aquecimento |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| AGRADECIMENTOS | 4 |
| RESUMO..... | 5 |
| ABSTRACT | 6 |
| Lista de Figuras..... | 7 |
| Lista de Tabelas | 11 |
| Lista de Esquemas..... | 12 |
| Lista de Equações..... | 12 |
| Lista de Abreviaturas..... | 13 |
| SUMÁRIO..... | 14 |
| INTRODUÇÃO | 17 |
| 1.1. Objetivos | 19 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 20 |
| 2.1. Uso de ligantes fosfinatos na síntese de redes de coordenação..... | 20 |
| 2.2. Isomerismo Supramolecular..... | 22 |
| 2.3. Aspectos termodinâmicos | 24 |
| 2.4. Polímeros de coordenação envolvendo ligantes multidentados..... | 24 |
| MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 26 |
| 3.1. Materiais..... | 26 |
| 3.2. Espectroscopia de infravermelho | 26 |
| 3.3. Análise Termogravimétrica..... | 26 |
| 3.4. Calorimetria de varredura diferencial (DSC) | 26 |
| 3.5. Análise elementar | 27 |
| 3.6. Difração de raios X em pó (PXRD)..... | 27 |
| 3.7. Difração de raios X de monocristal..... | 28 |
| 3.8. Adsorção de N ₂ e vapor de água – BET | 28 |
| 3.9. Espectroscopia UV-Vis – reflectância difusa..... | 29 |
| 3.10. Microscopia eletrônica de varredura - MEV | 29 |
| 3.11. Detalhes computacionais | 30 |
| 3.12. Síntese..... | 31 |

| | | |
|--|---|----|
| 3.12.1 | Síntese de 4- α,α' -xilenodiilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP) ⁶⁸ | 31 |
| 3.12.2 | Síntese de $[Co(OH_2)_6](O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)\cdot 2H_2O$ | 32 |
| 3.12.3 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-aP$, 1-aP | 33 |
| 3.12.4 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-mP$, 1-mP | 34 |
| 3.12.5 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-am$ 1-am | 35 |
| 3.12.6 | Síntese de $[Cu\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-mC$ 2 | 36 |
| 3.12.7 | Síntese de $[Zn\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-aP$ 3-aP | 37 |
| 3.12.8 | Síntese de $[Zn\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-mP$, 3-mP | 38 |
| 3.12.9 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}(N_2C_{10}H_8)(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$ 4-mC | 38 |
| 3.12.10 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}(N_2C_{10}H_8)(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$ - aP 4-aP | 39 |
| 3.12.11 | Síntese de $[Ni\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}(N_2C_{10}H_8)(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$ - aP 5-aP | 40 |
| 3.12.12 | Síntese de $[Ni\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}(N_2C_{10}H_8)(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$ - mC 5-mC | 41 |
| 3.12.13 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-APL$ 6-APL | 43 |
| 3.12.14 | Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-APA$ 6-APA | 43 |
| 3.12.15 | Síntese de $[Ni\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-APA$ 7-APA | 44 |
| 3.12.16 | Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas | 45 |
| POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO, COBRE E ZINCO - RESULTADOS E DISCUSSÃO | | 47 |
| 4.1. | Síntese dos compostos | 47 |
| 4.2. | Estrutura cristalina dos polímeros de coordenação phyllo- $\{\mu^4$ -4-xilenodiilabis(fenilfosfinato)-1:2 κ^2O^1,O^2 ;3:4 κ^2O^3,O^4 cobalto(II)-mP, 1-mP e phyllo- $\{\mu^4$ -1,4-xilenodiilabis(fenilfosfinato)-1:2 κ^2O^1,O^2 ;3:4 κ^2O^3,O^4 zinco(II)- mP, 3-mP | 49 |
| 4.3. | Estrutura cristalina do polímero de coordenação phyllo- $\{\mu^4$ -1,4-xilenobis(fenilfosfinato)-1:2 κ^2O^1,O^2 ;3:4 κ^2O^3,O^4 cobre(II), $[Cu(XBPP)]$, 2 | 53 |
| 4.4. | Difração de raios X em pó | 58 |
| 4.5. | Espectroscopia de infravermelho dos compostos 1-aP, 1-mP, 1-am, 2 e 3-aP. 62 | |
| 4.6. | Espectroscopia UV-Vis – reflectância difusa | 63 |
| 4.7. | Análise termogravimétrica | 64 |
| 4.8. | Calorimetria de varredura diferencial (DSC) | 66 |

| | |
|---|-----|
| 4.9. Energia de ligação por cálculos baseados na Teoria Quantum de átomos em moléculas (QTAIM) | 69 |
| 4.10. Adsorção de N ₂ e vapor de água no composto 1-am - BET | 71 |
| 4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV | 72 |
| POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO E NÍQUEL CONTENDO 4,4'-BIPIRIDINA – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 75 |
| 5.1. Síntese dos compostos | 75 |
| 5.2. Estruturas cristalinas dos polímeros de coordenação de phyllo-[di(aqua-κO)(bipiridina-κN'N)(p-xilenodiilabis(fenilfosfinato)cobalto(II)) di-hidratado, phyllo-[Co(XBPP)(N ₂ C ₁₀ H ₈)(OH ₂) ₂].2H ₂ O (4-mC) e mC-phyllo-[di(aqua-κO)(bipiridina-κN'N)(p-xilenodiilabis(fenilfosfinato)níquel(II)) di-hidratado, phyllo-[Ni(XBPP)(N ₂ C ₁₀ H ₈)(OH ₂) ₂].2H ₂ O (5-mC) | 77 |
| 5.3. Análise termogravimétrica | 84 |
| 5.4. Difração de raios X em pó | 87 |
| 5.5. Espectroscopia de infravermelho dos compostos 4-mC, 5-aP, 5-mC e 4-aP. 92 | |
| 5.6. Espectroscopia UV-Vis – reflectância difusa | 93 |
| 5.7. Ativação dos compostos | 95 |
| 5.8. Adsorção de N ₂ pelos compostos 6-APL, 6-APA e 7-APA | 102 |
| 5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV | 106 |
| CONCLUSÕES | 108 |
| PERSPECTIVAS FUTURAS | 109 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 110 |
| ANEXOS | 118 |
| 9.1. Representação de estruturas isoestruturais | 118 |
| 9.2. Espectros de infravermelho | 121 |
| 9.3. Análise termogravimétrica (TGA) | 128 |
| 9.4. Cálculos computacionais | 133 |
| 9.5. Difração de raios X em pó (PXRD) | 138 |
| 9.6. Ativação dos compostos | 166 |

INTRODUÇÃO

O crescente interesse ano após ano na construção de compostos que possuam estruturas estendidas se deve às topologias de rede diferentes e interessantes, obtidas através de íons metálicos e ligantes orgânicos.¹ Essas estruturas estendidas geram unidades de repetição que se estendem infinitamente em uma, duas ou três dimensões por meio de ligações metal-ligante.^{2,3} Dentre as moléculas orgânicas, ligantes rígidos geralmente têm preferência na escolha do que ligantes flexíveis por permitirem maior facilidade no controle de tamanho e forma dos poros da estrutura final.^{4,5} Entretanto, estruturas orgânico-inorgânicas metálicas montadas com ligantes flexíveis, podem demonstrar vantagens sobre aquelas estruturas montadas com ligantes rígidos. Os ligantes flexíveis também podem apresentar polimorfismo, gerando fases cristalinas distintas para um mesmo composto e é um fenômeno de grande interesse na química do estado sólido^{6,7} apresentando características físicas diferentes.⁸ Esses compostos podem também se comportar de maneiras diferentes frente à adsorção de gases. Os focos desses estudos vão desde sólidos totalmente inorgânicos a sólidos híbridos orgânico-inorgânicos, assim como o uso de ligantes aniônicos bifuncionais e co-ligantes, tem levado a vários novos compostos de duas e três dimensões.⁹ A alta dimensionalidade ocasionada por ligantes orgânicos bidentados ou multidentados são de grande interesse por apresentarem potenciais de aplicações a vários campos, devido as suas versatilidades químicas, termodinâmica, física e estrutural.¹⁰

A relação conceitual entre isomerismo supramolecular e polimorfismo em redes metal-orgânicas não é imediatamente evidente. Contudo, uma vez que os compostos podem ser racionalizados na base das interações supramoleculares, o polimorfismo pode ser considerado como um tipo de isomerismo supramolecular. Nós estamos interessados na utilização de ligantes fosfinatos para a montagem de compostos de coordenação com interesse em suas estruturas estendidas e suas propriedades.¹¹ Para expandir nossa investigação nesse campo, voltamos nossa atenção a um ânion fosfinato que não foi muito explorado ainda, o *p*-(xilenodiila)-bis-fenilfosfinato (XBPP²⁻). Utilizando esse ligante como base, podemos considerar os seguintes pontos: primeiro, em comparação com o ligante rígido amplamente investigado, difenilfosfinato, a introdução de outro grupo fosfinato pode aumentar a

dimensionalidade; segundo, o grupo $-\text{CH}_2-$ faz com que o XBPP^{2-} seja mais flexível pela possibilidade de rotação livre da ligação $\text{P}-\text{C}$; terceiro, os grupos fosfinatos podem levar a formação de ligações de hidrogênio para gerar sólidos moleculares dinâmicos.¹² Com este ligante, a montagem de diversas estruturas inorgânicas é promissora. Deste modo, podem ser construídas desde arquiteturas poliméricas mediante formação de ligações coordenadas até espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações não covalentes.¹³

Neste trabalho são apresentados polímeros de coordenação baseados no ligante flexível 1,4- α,α' -xilenodilabis(fenilfosfinato) e no co-ligante 4,4'-bipiridina, apresentando isomeria supramolecular. Estes compostos possuem uma alta dimensionalidade e flexibilidade, apresentando transformações estruturais gerando compostos de mesma fórmula molecular, mas com arranjos estruturais diferentes. As regras contidas no Livro Vermelho da IUPAC¹⁴ denomina que para nomenclatura de polimorfos, seja usado o nome do polimorfo seguido pelo símbolo de Pearson do sistema cristalino. Os símbolos de Pearson são designados por duas letras representando o *Bravais lattice* seguido do número de átomos na cela unitária. Para este trabalho, utilizaremos somente as letras que representam o *Bravais lattice*: *aP* para triclínico primitivo, *mP* para monoclinico primitivo e *mC* para monoclinico centrado e foi usada para identificar as diferentes celas obtidas para os compostos. O símbolo “am” representa o composto com fase amorfa. Os símbolos APA e APL utilizados para compostos ativados significam “ativados por aquecimento” e “ativados por lavagem” respectivamente.

Os compostos aqui relatados $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}]\text{-aP}$, $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}]\text{-am}$ e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (única estrutura elucidada), já foram sintetizados e utilizados anteriormente por Rubia Mara Siqueira da Silva¹⁵ em estudos de dinamismo estrutural influenciado pela temperatura e acompanhado por espectroscopia de UV-Vis e difração de raios X em pó. Os resultados foram publicados em tese de defesa de doutorado e foram utilizados como base para o trabalho descrito nesta tese. Os resultados apresentados por da Silva não envolvem a discussão sobre polimorfismo, utilização de co-ligantes bidentados ou adsorção de gases, os quais são discutidos aqui.

Este trabalho foi dividido em duas partes: na primeira, serão discutidos os polímeros de coordenação de Co^{II} , Cu^{II} e Zn^{II} que não possuem o grupo 4,4'-bipiridina na estrutura; na segunda parte serão discutidos os polímeros de coordenação de Co^{II} e Ni^{II} que possuem o grupo 4,4'-bipiridina na estrutura.

1.1. Objetivos

Este trabalho está centrado na síntese, caracterização e avaliação de modificações estruturais no estado sólido em compostos obtidos entre diferentes centros metálicos com o ligante flexível *p*-(xilenodiila)bis(fenilfosfinato) (XBPP^{2-}), com a possibilidade de obtenção de isômeros supramoleculares e o uso do co-ligante 4,4'-bipiridina para a obtenção de estruturas de alta dimensionalidade que possam ser ativadas para a adsorção de gases.

São objetivos específicos deste trabalho:

I – Sintetizar novos compostos supramoleculares e polímeros de coordenação e analisar as estruturas por difração de raios X em monocristal e difração de raios X em pó.

II – Avaliar as condições de reação para a formação de isômeros supramoleculares a partir da flexibilidade do ligante *p*-(xilenodiila)bis(fenilfosfinato) (XBPP^{2-}) na formação de estruturas com alta dimensionalidade.

III – Avaliar a influência do co-ligante 4,4'-bipiridina para o aumento da dimensionalidade dos polímeros de coordenação.

IV – Investigar o processo de ativação de compostos através da retirada do co-ligante 4,4'-bipiridina que possa criar vacâncias capazes de armazenar moléculas de gases nas estruturas.

V – Avaliar a capacidade de adsorção de gás N_2 em compostos ativados como possibilidade de uso para armazenamento de gases.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Uso de ligantes fosfinatos na síntese de redes de coordenação.*

A versatilidade dos ligantes fosfinatos possibilitam vários modos de coordenação aos centros metálicos em polímeros de coordenação estáveis, $M(O_2PRR')_n$, principalmente fosfinatos metálicos divalentes.¹ Uma característica relevante deste ligante é o grupo orgânico R, que pode ser modificado para ter um controle da distância entre as camadas que pode ser alterada de acordo com o volume do grupo orgânico.¹⁶ O modo de coordenação do grupo fosfinato é em parte definido pelo número e geometria de coordenação dos centros metálicos formando ligações fortes com metais por meio de um ou dois átomos de oxigênio e em parte pela presença de outros ligantes.¹⁷ Na Figura 1 estão ilustrados alguns dos modos mais conhecidos de coordenação¹⁸ destes grupos, sendo os modos de coordenação “A” e “E” os mais comuns.

No modo de coordenação “A”, um dos oxigênios está disponível como acceptor de ligações de hidrogênio, concedendo uma fonte de estabilidade, como no complexo $[Zn(Ph_2PO_2)_2(N_2C_5H_7)_2]$,¹⁹ e que pode até proporcionar o aumento da dimensionalidade da estrutura através dessas ligações de hidrogênio. O modo de coordenação “E” é o que apresenta mais exemplos no *Cambridge Structural Database* (C.S.D.) e está disposto em uma grande diversidade de estruturas.¹⁷ Esse modo de coordenação estabelece uma ligação μ_2 em ponte entre os oxigênios do grupo fosfinato e os átomos metálicos, criando uma cadeia polimérica, como no complexo $[(\mu_2-(Ph_2PO_2)_2SnEt_2)]_n$.²⁰

Os vários modos de coordenação dos ligantes fosfinatos ficam mais consideráveis quando há a presença de um segundo grupo fosfinato, gerando ligantes bifuncionais flexíveis ou rígidos. Com o uso de ligantes flexíveis na síntese de redes de coordenação, torna-se difícil realizar uma previsão exata da estrutura tridimensional formada, devido a capacidade do ligante de adotar configurações diversas.²¹ Contudo, esses ligantes vem recebendo uma maior atenção devido às interessantes estruturas e topologias produzidas.^{21–25}

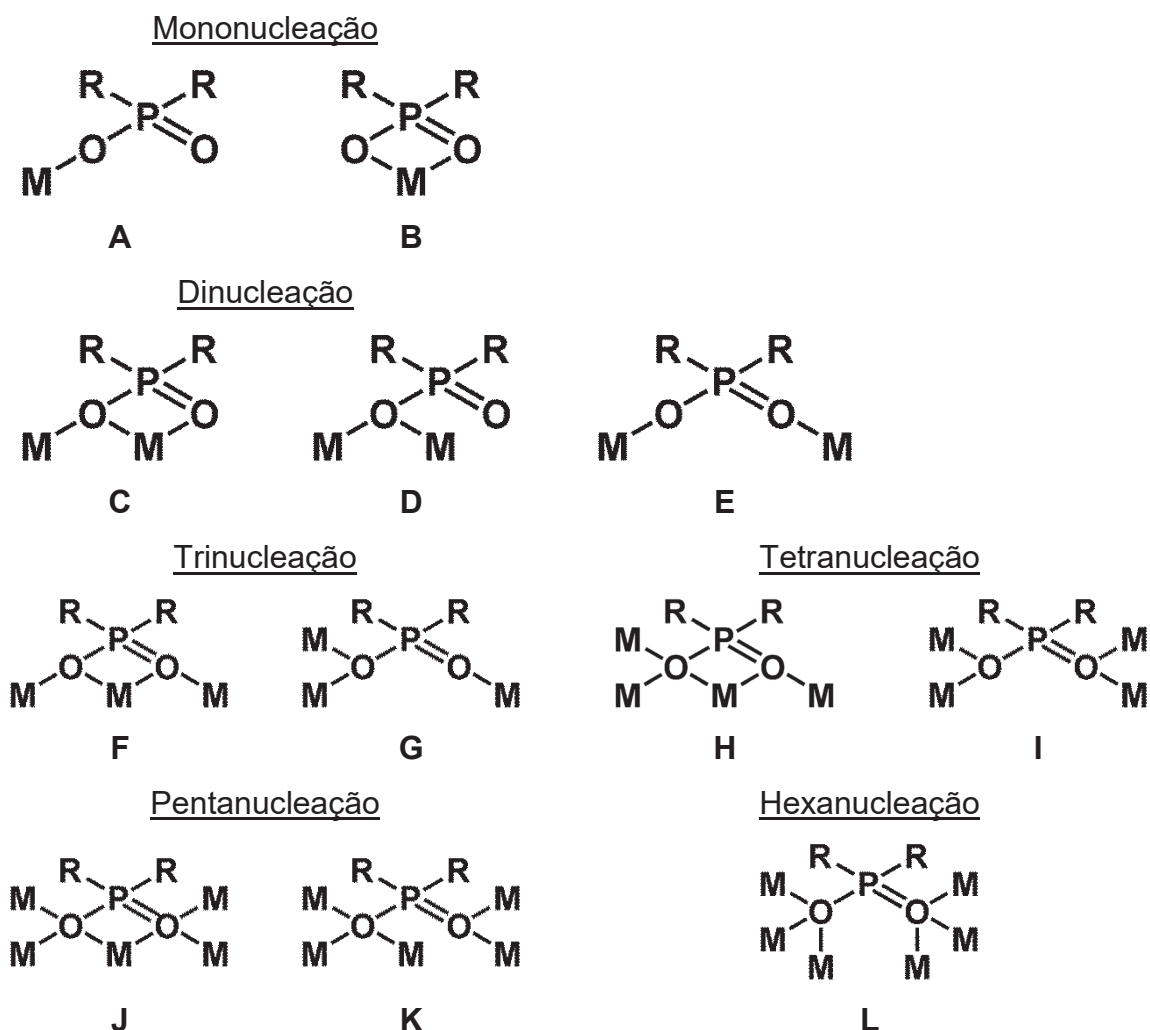


Figura 1. Diferentes modos de coordenação de ligantes fosfinatos.

O ligante 1,4- α,α' -xilenodilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP) utilizado nesta tese só foi reportado uma vez na literatura,²⁶ mas já vem sendo estudado por nosso grupo de pesquisa, com um trabalho realizado por da Silva.¹⁵ Este trabalho elucidou dez estruturas com o ligante atuando como contra íon em complexos hexa-hidratados ou coordenado ao átomo metálico, entre compostos com o íon amônio e com os metais Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{II} (três estruturas), Ni^{II} e Ag^{2+} . Dentre estes compostos, podemos destacar quatro deles: *phyllo*-poli-[dicobalto(II){1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)}]; [hexa(aqua- κO)cobalto(II){1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) di-hidratado (Figura 2(a)); [tetra(aqua- κO)bis(piridin- κN)cobalto(II){1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) (Figura 2(b)); $[CoO_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2]$, obtido a partir da desidratação do composto hidratado $[Co(OH_2)_6](CoO_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2) \cdot 2H_2O$.

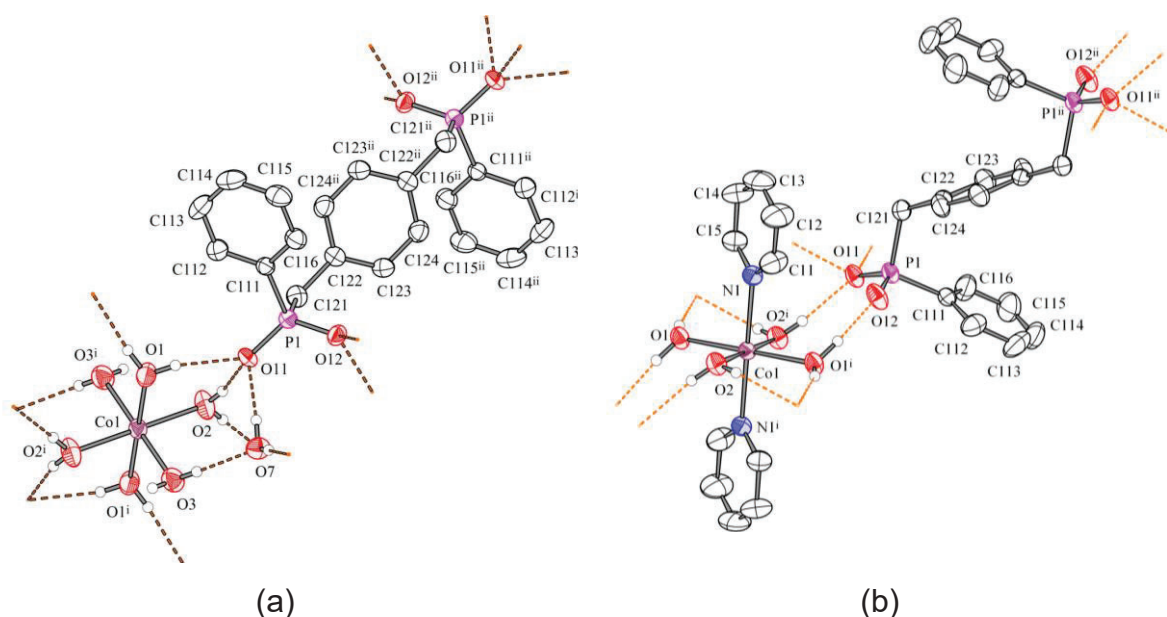


Figura 2. (a) projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto [hexa(aqua- κ O)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) di-hidratado. Operadores de simetria: ^i1-x , $-y$, $-z$ e $^{ii}-x$, $1-y$, $1-z$; (b) projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto [tetra(aqua- κ O)bis(piridin- κ N)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato). Operadores de simetria: ^i1-x , $2-y$, $1-z$ e $^{ii}2-x$, $1-y$, $1-z$.

O trabalho de da Silva¹⁵ foi focado nas transformações estruturais influenciadas pela temperatura devido a habilidade de dinamismo estrutural que estes compostos apresentaram. Os compostos foram submetidos a condições de reação com temperaturas diferentes (temperatura alta-refluxo e temperatura baixa-banho de gelo) e estudado a sua interconversão por espectroscopia UV-Vis. O composto [hexa(aqua- κ O)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) di-hidratado foi submetido a desidratação, gerando um composto desidratado com fase amorfa, ao qual foi submetido a um estudo de reidratação acompanhado por difração de raios X em pó e também submetido a ambiente saturado com amônia, formando o composto [tetra(aqua- κ O)bis(piridina- κ N)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato).

2.2. Isomerismo Supramolecular

Isomerismo supramolecular em cristais moleculares têm sido bastante estudados.^{27,28} As moléculas individuais em cristais moleculares estão em contato umas com as outras através de interações secundárias fracas, oportunizando assim que empacotamentos diferentes destas moléculas tendam a possuir energias potenciais semelhantes. Assim sendo, pequenas modificações nas condições de crescimento de cristais podem levar à formação de diferentes fases cristalinas. A

grande ocorrência de isomerismos supramoleculares em cristais pode ser atribuída ao simples sistema de cristalização (comumente constituído por moléculas da estrutura e de solventes), simplificando o controle da composição de reação, que é uma condição para o isomerismo supramolecular. Comparado com cristais moleculares, os polímeros de coordenação são formados por ligações mais fortes e mais direcionadas e normalmente cristalizam em complexos com vários componentes, indicando uma maior dificuldade no controle da composição de reação e menos isômeros observáveis.

O isomerismo supramolecular é relevante por uma série de razões, a iniciar pelo desafio, considerando que as propriedades de um sólido são dependentes de sua arquitetura, fica evidente a importância desse tipo de estudo. O isomerismo supramolecular em polímeros de coordenação foi inicialmente descrito por Zaworotko et al.,²⁷ que dividiu o isomerismo supramolecular em quatro categorias principais:

- Estrutural – o isomerismo supramolecular estrutural se relaciona com a diversidade estrutural de compostos com a mesma composição química. Este isomerismo ocorre basicamente devido a diferenças nos modos de coordenação de ligação de ligantes multidentados. Alguns fatores, como temperatura, solvente, pH, ou método de cristalização, podem ser responsáveis pela construção de diferentes isômeros supramoleculares.²⁹
- Conformacional – isômeros conformacionais possuem as mesmas unidades de construção e ligantes, mas tem conformação distinta devido a flexibilidade dos ligantes ou pela orientação das unidades.^{30,31} Vários fatores externos, como temperatura, solvente ou concentração podem resultar em isomerismo conformacional em redes de coordenação.^{32,33}
- Catenano ou interpenetração – no isomerismo supramolecular por catenação, os polímeros de coordenação são estrutural e conformacionalmente os mesmos, mas divergem no nível de interpenetração das estruturas. A interpenetração diminui o tamanho e o volume do poro, mas aumenta consideravelmente a densidade do cristal e a estabilidade da estrutura.³⁴
- Isomerismos supramoleculares ópticos – isômeros ópticos são alvos de elevado interesse devido aos seus potenciais de aplicação. Uma das formas

possíveis de se gerar isômeros ópticos é por meio de ligantes quirais que possam transferir a sua quiralidade para o centro metálico, gerando estruturas isoméricas de uma forma estereocontrolada.³⁵

Além destes, existem alguns outros tipos de isômeros como por exemplo, isômeros de orientação (diferentes orientações dos ligantes ou unidades de construção secundárias (SBUs) dentro da estrutura do cristal),³⁶ isômeros topológicos (ambiente de coordenação local similar ambientes, mas diferentes topologias)³⁷ e isômeros supramoleculares distorcionais (divergem apenas no comprimento de um ou mais ligações devido a desordem cristalográfica).³⁸ Para esses isômeros, os distintos recursos de cada estrutura de isômeros frequentemente necessitam estudos adicionais para compreendê-los.

2.3. Aspectos termodinâmicos

Os processos de nucleação e crescimento são dependentes das propriedades termodinâmicas dos compostos e de suas formas poliméricas. O polimorfo com menor energia livre será o polimorfo mais estável. Esta forma mais estável é chamada de forma termodinâmica e difere da forma cinética que é caracterizada por um mínimo local de energia. A diferença da energia livre de Gibbs, ΔG , determina a estabilidade termodinâmica dos sólidos e força para uma transformação de um polimorfo para outro. A energia livre de Gibbs é definida por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (H = entalpia; T = temperatura; S = entropia). A entalpia caracteriza a energia da estrutura, enquanto a entropia caracteriza a desordem da estrutura. O sinal de ΔG fornece a estabilidade relativa do sistema e o seu valor negativo indica a transformação espontânea de um polimorfo para outro, enquanto que seu valor positivo indica a necessidade de fornecimento de energia para a transformação acontecer. Quando ΔG é igual a zero, as fases estão em equilíbrio.³⁹

2.4. Polímeros de coordenação envolvendo ligantes multidentados

A construção de polímeros de coordenação envolve átomos metálicos ligados em ponte por ligantes multidentados, especialmente ligantes rígidos, pois é mais fácil controlar o processo de montagem e os efeitos estéricos envolvidos.⁴⁰ A variedade de

topologias estruturais acompanha a variedade de ligantes orgânicos disponíveis, como a 4,4'-bipiridina, um dos ligantes mais usados na construção de polímeros de coordenação.⁴¹ A 4,4'-bipiridina possui diversas variações com a modificação de espaçadores entre os seus grupos funcionais que podem criar desde cadeias unidimensionais até redes poliméricas tridimensionais.⁴²

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. *Materiais*

O acetato de níquel(II) tetra-hidratado e a 4,4'-bipiridina foram adquiridos da Sigma Aldrich do Brasil Ltda. O acetato de cobalto(II) tetra-hidratado, acetato de zinco di-hidratado, tolueno, acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), clorofórmio e o metanol foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. O acetato de cobre(II) hidratado foi adquirido da Merck. Os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio, exceto quando tratamento é citado na síntese. A água foi tratada com resina deionizadora e passada através de um sistema de osmose reversa (Purific Ltda., Brasil) com condutividade < 0,02 μ S.

3.2. *Espectroscopia de infravermelho*

Os espectros de infravermelho foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e obtidos na região de 4000–650 cm^{-1} no equipamento Agilent Cary 630 FTIR usando uma óptica de ZnSe e um acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante; as amostras foram medidas sem diluição, diretamente sobre o cristal de diamante.

3.3. *Análise Termogravimétrica*

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TGA Q5000 da marca TA Instruments Inc. na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), utilizando-se 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ como taxa de aquecimento e atmosfera inerte de N_2 (50 mL min^{-1}). A análise termogravimétrica monitora a variação de massa em relação à temperatura, fornecendo informações sobre a decomposição e estabilidade, determinantes para aplicações.

3.4. *Calorimetria de varredura diferencial (DSC)*

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi obtida usando um Calorímetro de Varredura Diferencial TA Instruments Inc. TA Q2000; as amostras foram colocadas

em painéis de alumínio, lacradas e medidas em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento nos seguintes parâmetros: primeiro ciclo – temperatura ambiente para -80 °C / 10 °C min⁻¹ e -80—350 °C / 10 °C min⁻¹; segundo e terceiro ciclo – 350—(-80)—350 °C / 10 °C min⁻¹. Análise realizada no NAPO/UFSM.

3.5. Análise elementar

As análises elementares de carbono e hidrogênio dos complexos foram determinadas utilizando um analisador CHN 2400, Perkin–Elmer no IQ-USP, São Paulo, Brasil.

3.6. Difração de raios X em pó (PXRD)

Os dados do padrão de difração de raios X das amostras foram coletados no Laboratório de materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM) na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em um equipamento Bruker D8 Advance equipado com um detector LynxEye, nas seguintes condições: radiação de cobre ($K\alpha$, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) e filtro de níquel de 0,5 mm; incremento de 0,01°; tempo de contagem de 600 ms por passo e coletados de 4 a 60° 2 θ com geometria θ – θ em temperatura ambiente, modo de difração Bragg-Brentano, operando a 40 kV e 40 mA, com fenda de divergência (*divergence slit*) de 0,2 °, segundo *soller* (*second soller*) de 2,5 ° e fenda de recebimento (*receiving slit*) de 3 mm. O alinhamento do difratômetro foi verificado usando padrão de Alumina (Corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). As amostras foram colocadas em um porta-amostra de acrílico de 1 mm ou em um porta-amostra de com 0,75 mm de espessura e pressionadas com uma lâmina de vidro para ficar e plana com a superfície superior do porta-amostra.

Para a análise dos dados foi utilizado o método de Rietveld baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão de difração observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se os parâmetros da célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, para descrever a forma e largura dos picos são utilizados parâmetros fundamentais (FP), que são funções baseadas nas condições do equipamento, como largura das fendas, distâncias da amostra e do detector e área

da amostra iluminada. A principal vantagem de um método utilizando princípios físicos é a obtenção de um modelo matemático mais preciso do padrão de difração, eliminando possíveis erros causados por modelos puramente empíricos.

A determinação das celas unitárias de [Co(XBPP)]-aP **1-aP**, [Zn(XBPP)]-aP **3-aP** e [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2(H₂O)-aP **5-aP**, foram obtidas com os dados de PXR. Os vinte e dois primeiros picos do difratograma são selecionados e indexados utilizando o software TOPAS⁴³ para a obtenção das possíveis celas. Os melhores resultados foram refinados pelo método de Pawley.⁴⁴

3.7. Difração de raios X de monocristal

Os difratogramas de raios X em monocristal foram coletados no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em um difratômetro Bruker X8 Kappa APEX II CCD com um monocromador de grafite e colimador de 0,60 mm utilizando radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ou em um difratômetro Bruker D8 Venture com duas óticas, uma fonte de Mo microfoco Incoatec μ S alto brilho ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e uma fonte Ag microfoco Incoatec μ S alto brilho ($\lambda = 0,56086 \text{ \AA}$) empregando um detector Photon-100 CMOS. As correções de absorção foram realizadas numericamente através do programa SADABS para as estruturas **1-mP**, **4** e **5-mC**, medidas no Bruker X8 Kappa; as estruturas de **2** e **3-mP** foram medidas com o equipamento Bruker D8 Venture e fonte de raios X de microfoco e a correção de absorção foi feita por multi-scans tratando os cristais como fortes absorvedores. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS) e refinadas usando a matriz completa de covariância com o programa SHELXL. Todos os átomos não hidrogenóides foram refinados anisotropicamente.

3.8. Adsorção de N₂ e vapor de água – BET

As isotermas de adsorção de gás N₂ e vapor de água foram realizadas no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 *Surface Area and Porosity Analyzer*, a 77 K e 273 K, respectivamente. As análises foram realizadas a 760 mmHg de pressão. O tratamento das amostras antes de medição foi realizado sob alto vácuo

(< 10 μmHg) e aquecimento a 423 K até haver uma saída de gás menor que 10 $\mu\text{mHg min}^{-1}$. Os dados obtidos foram tratados segundo a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET)⁴⁵ que trata da adsorção de gases com a formação de multicamadas na superfície dos sólidos. Todos os volumes relatados foram convertidos condições padrão de temperatura e pressão (STP): 273,13 K e 760 mmHg.

3.9. Espectroscopia UV-Vis – reflectância difusa

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa foram obtidos no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) a partir das amostras moídas previamente em almofariz num espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 na região de 200 à 800 nm, utilizando um tempo de acumulação de 2,0 s, *slit* de 5,0 nm, com velocidade de *scan* lenta (alta absorção), com tamanho de passo de 1 nm.

3.10. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Os compostos **1-aP** e **1-am** foram cobertos com carbono em um Metalizador (modelo Q 150R-ES *Medium Quorum Technologies*, Inglaterra) e fio de carbono (Nisshin EM Co. Ltd.). A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um Microscópio eletrônico de varredura modelo Sigma 300 VP (Carl Zeiss, Inglaterra) com filamento de emissão por campo (FEG - *Field Emission Gun*) do tipo Schotky (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio), equipado com coluna Gemini (Zeiss, Inglaterra). As imagens foram obtidas no modo HV (*High Vacuum*), utilizando detector de elétrons secundários (SE). A análise qualitativa foi feita utilizando detector de raios-X EDS (modelo Quantax 200-Z10, Bruker, Alemanha) equipado com janela de quartzo de 10 mm² e *software* ESPRIT, com energia de feixe de elétrons (EHT) de 1,3 kV, distância de trabalho de 8,1 mm e magnificação de 10 K X.

Os compostos **4-mC**, **5-mC**, **5-aP**, **6-APA**, **6-APL** e **7-APA** foram cobertos com ouro usando um Metalizador Denton, modelo Desk II e a microscopia eletrônica de varredura foi feita em um microscópio JEOL, modelo 55M 6360, no Laboratório de Microscopia Eletrônica, UFSM, Santa Maria, Brasil. As imagens foram feitas com

energia de feixe de elétrons (EHT) de 20 kV, distância de trabalho de 8,0 mm e magnificação de 5 K X. As análises foram realizadas nos compostos originais e depois dos tratamentos por aquecimento a 300 °C ou por lavagem com metanol quente.

3.11. *Detalhes computacionais*

Cálculos teóricos com base na Teoria Funcional de Densidade (DFT), usando o método M062X,⁴⁶ foram empregados no programa *Gaussian09*,⁴⁷ iniciando os cálculos com um conjunto de base pequeno, 3-21G,⁴⁸⁻⁵¹ e aumentando as funções de base com conjuntos de base maiores, como 6-31G(d,p) e 6-31G(2d,2p),⁵²⁻⁶⁰ até chegar ao conjunto de base 6-311G(2d,2p)^{48,61} que possui funções de correções confiáveis. Para os cálculos, as distâncias de ligação C-H e O-H foram normalizadas para os valores da difração de nêutrons, 1,089 e 0,993 Å, respectivamente,^{62,63} usando o programa MERCURY.⁶⁴⁻⁶⁶ A instrução *output=wfx* foi adicionada para criar um arquivo com extensão .wfx (*wave function*/função de onda), que foi usado no programa AIMALL⁶⁷ para determinar os pontos críticos de ligação que são usados para estimação das energias de ligação.

As estruturas foram separadas em partes para os cálculos: para o composto **1-mP**, a molécula foi dividida em dois fragmentos: fragmento 1 é um átomo de Co^{II} e o fragmento 2 são os quatro ligantes XBPP ligados a ele fechando sua esfera de coordenação. Para balancear a carga, foram adicionados átomos de cobalto com moléculas de água e grupos OH^- . Os ligantes XBPP também foram reduzidos na seguinte maneira: o grupos fosfinatos e $\text{-CH}_2\text{-}$ que não participavam das ligações com os átomos de cobalto foram excluídos ($\text{-O}_2\text{P(Ph)CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{(Ph)PO}_2\text{-Co-}$) e no seu lugar foi acrescentado um átomo de hidrogênio ($\text{H-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{(Ph)PO}_2\text{-Co-}$). Para o composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os cálculos foram realizados em partes: cálculo das ligações Co-OH_2 , com o átomo de Co^{II} como fragmento 1 e as seis moléculas de água coordenadas a ele como o fragmento 2; cálculo das ligações de hidrogênio, dividindo o composto em um cátion $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ como fragmento 1 e uma molécula de água solvatada e um ligante XBPP^{2-} como fragmento 2. O fragmento 1 foi mantido na mesma posição cristalográfica em todos os modelos e as posições das moléculas do ligantes e das águas de solvatação foram mudadas conforme a ligação de hidrogênio a ser calculada, até que todas fossem calculadas. A visualização das moléculas usadas nos cálculos está disponível no Anexo, seção 9.4.

3.12. Síntese

Os compostos $[\text{Co}(\text{XBPP})]_n\text{-aP}$ (**1-aP**), $[\text{Co}(\text{XBPP})]_n\text{-aP}$ (**1-am**) e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (única estrutura elucidada) seguem a rota de síntese utilizada anteriormente por Rubia Mara Siqueira da Silva,¹⁵ com adaptações. Para **1-aP**, foi utilizado acetato de cobalto(II) tetra-hidratado no lugar de nitrato de cobalto(II) hexa-hidratado. O precursor $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado diretamente a partir dos reagentes em reação a baixa temperatura em banho de gelo ao invés da hidratação de **1-aP**, como realizada por da Silva. O composto **1-am** foi sintetizado por desidratação da mesma maneira que da Silva, mas o composto resultante foi tratado como um composto amorfo novo, enquanto que no trabalho de da Silva foi considerado como geração de **1-aP** novamente. Os compostos sintetizados por da Silva foram utilizados em estudos de dinamismo estrutural influenciado pela temperatura e acompanhado por espectroscopia de UV-Vis e difração de raios X em pó. Os resultados foram publicados em tese de defesa de doutorado e foram utilizados como base para o trabalho descrito nesta tese. Os resultados apresentados por da Silva não envolvem a discussão sobre isomeria supramolecular, utilização de co-ligantes bidentados ou adsorção de gases, os quais são apresentados neste trabalho.

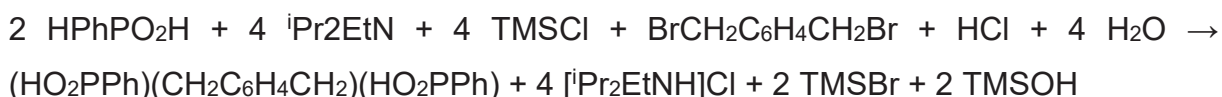
3.12.1 Síntese de 4- α,α' -xilenodilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP)⁶⁸

Em um balão de 250 mL com duas bocas e equipado com agitador magnético, foram adicionados 4,0051 g (28,1871 mmol) de ácido fenilfosfínico. O balão foi fechado, evacuado e rapidamente teve sua atmosfera preenchida com argônio (procedimento repetido três vezes). Em seguida, 40 mL de diclorometano - destilado com CaSO_4 em atmosfera inerte - foram transferidos para dentro do balão com auxílio de seringa e agulha. O meio reacional foi agitado até dissolver completamente o ácido fenilfosfínico. O balão foi resfriado em banho de gelo e com seringa graduada foram adicionados 10 mL (57,4335 mmol) de etildiisopropilamina e em seguida com seringa graduada foram adicionados 7 mL (55,9207 mmol) de clorotrimetilsilano. A mistura reacional foi agitada por 3h a temperatura ambiente. Em outro balão de duas bocas foram adicionados 3,8342 g (14,0894 mmol) de 1,4- α,α' -dibromoxileno. O balão foi fechado, evacuado e rapidamente teve sua atmosfera preenchida com argônio

(procedimento repetido três vezes). Em seguida, 50 mL de diclorometano - destilado previamente com CaSO₄ em atmosfera inerte - foram transferidos para o balão, com auxílio de seringa e agulha. O meio reacional foi agitado até completa solubilização do 1,4- α,α' -dibromoxileno. Posteriormente o balão com o ácido fenilfosfínico foi resfriado em banho de gelo novamente e a solução de 1,4- α,α' -dibromoxileno foi adicionada lentamente com auxílio de uma seringa e agulha. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por aproximadamente 48 h. Terminado o tempo de reação, foi adicionado solução de HCl 2 M, mantendo o pH em 3 ou menor, para precipitação do ligante (sólido branco), que foi filtrado a vácuo em um funil de placa porosa P4 e seco em dessecador a temperatura ambiente.

Para purificação, o ligante foi suspenso em 20 mL de água deionizada e adicionado solução aquosa de NaOH para formação do sal de sódio do ligante. A solução com o sal de sódio foi lavada com diclorometano. Foi adicionado solução 2 M de HCl a fase aquosa, mantendo em pH 3 ou menor, para precipitação do ligante (sólido branco), que foi filtrado a vácuo em um funil de placa porosa e seco em dessecador a temperatura ambiente. Rendimento com base no ácido fenilfosfínico utilizado: 2,8652 g (7,4166 mmol) (53%).

Equação geral:

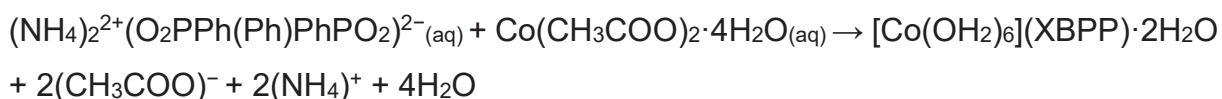


3.12.2 Síntese de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é utilizado como precursor para a obtenção de **1-am**. Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 200,9 mg (0,5200 mmol) do ligante H₂XBPP, suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 12 gotas de solução aquosa de NH₃ (28%) para formação do sal de amônio do ligante (NH₄)₂(XBPP). A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 129,7 mg (0,5207 mmol) de acetato de cobalto(II) tetra-hidratado, solubilizados em 5 mL de água deionizada. A solução rósea de acetato de cobalto for filtrada com pipeta

de Pasteur contendo Celite® e adicionada a outro béquer de 50 mL em banho de gelo. A solução com (NH₄)₂(XBPP) foi filtrada com pipeta de Pasteur contendo Celite® e diretamente adicionada por gotejamento a solução de acetato de cobalto. Não houve precipitação e o produto sólido de cor rosa foi obtido pela evaporação lenta do solvente em dessecador dentro da geladeira (5 °C). Cristais róseos em forma de placas e pó róseo foram obtidos, filtrados a vácuo em funil de placa porosa e deixados secar completamente ao ar. Rendimento (pó+cristais): 304,4 mg (99,7% em relação ao rendimento teórico calculado). Ponto de fusão: há mudança gradativa da cor rosa para azul devido a desidratação a partir dos 50 °C e não funde até 260 °C. Anal. Elem. para [Co(OH₂)₆](O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)·2H₂O calc. C 40,90%; H 5,83%; exp. C 40,94%; H 6,01%. IV (cm⁻¹) (Anexo, seção 9.2, Figura S6): 3589(m) (νH₂O); 1507(f) (νC–C anel *p*-subst.); 1435(f) (νC(Ph)–H no plano); 1407(f) (δP–CH₂); 1235(f) (P–CH₂ wag); 1133(F), 1124(F) (ν_{as}O–P–O); 1080(m) (νPh); 1068(m) (νC–C(Ph)); 1035(F), 1018(F) (ν_sO–P–O); 999(F) (δ fora do plano C(Ph)–H wag); 845(F) (δ fora do plano C–H(anel *p*-subst.)); 824(m) (δCH₂); 793(f) (νC–C₆H₄ grupamento metileno *p*-substituído); 751(m) (δ fora do plano C(Ph)–H); 727(F), 688(F) (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA (Anexo, seção 9.3, Figura S18): calc. 24,05% exp. 23,35%, 28–133 °C (–8H₂O) e calc. 26,22% exp. 22,64%, 380–620 °C (–CH₂C₆H₄CH₂). Realizado refinamento dos dados de difração de raios X em pó com os dados de difração de raios X de monocristal (Anexo, seção 9.5, Figura S33).

Equação geral:

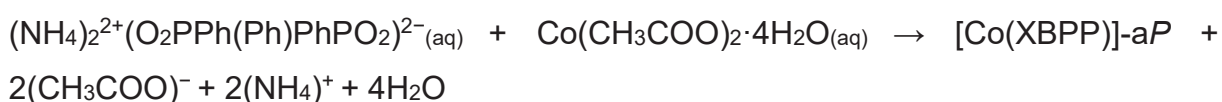


3.12.3 Síntese de [Co{O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂}]*-aP*, **1-aP**.

Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 300,5 mg (0,7778 mmol) do ligante H₂XBPP, suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 12 gotas de solução aquosa de NH₃ (28%) para formação do sal de amônio do ligante (NH₄)₂(XBPP). A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL, foram adicionados 193,9 mg (0,7784 mmol) de acetato de cobalto(II) tetra-hidratado e solubilizados em 5

mL de água deionizada. As soluções foram filtradas em pipetas de Pasteur com Celite® e adicionadas a um balão de fundo redondo (50 mL). Ao balão, foi acoplado um condensador de refluxo e o sistema foi posto em banho de óleo a 150 °C por 3 h. Ocorreu a formação de precipitado azul. O precipitado foi filtrado ainda quente a vácuo em funil de placa porosa, lavado com acetona e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento 252,7 mg de pó azul (73% em relação ao rendimento teórico calculado). Ponto de fusão: não funde até 260 °C, sem alteração na aparência. Anal. Elem. para [CoO₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂]-0,422(H₂O) calc. C 53,28%; H 4,21%; exp. C 53,32%; H 4,51% (0,422 de H₂O foi baseado a partir da porcentagem de C encontrada na amostra). O composto é um pouco higroscópico, notado pela leve aquisição de tons de cor roxa devido a hidratação quando exposto ao ar, havendo hidratação no envio para análise elementar. IV (cm⁻¹): 1512(f) (νC–C anel *p*-subst.); 1436(f) (νC(Ph)–H no plano); 1403(f) (δP–CH₂); 1242(f) (P–CH₂ wag); 1135(F), 1124(F) (ν_{as}O–P–O); 1082(m) (νPh); 1062(m) (νC–C(Ph)); 1044(F), 1021(F) (ν_sO–P–O); 998(F) (δ fora do plano C(Ph)–H wag); 845(F) (δ fora do plano C–H(anel *p*-subst.)); 821(m) (δCH₂); 793(f) (νC–C₆H₄ grupamento metileno *p*-substituído); 748(m) (δ fora do plano C(Ph)–H); 731(F), 693(F) (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA: calc. 38,18% exp. 41,26%, 568-589 °C (-2C₆H₅).

Equação geral:



3.12.4 Síntese de [Co{O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂}]*-mP*, **1-mP**.

Reação hidrotermal. Em um reator de aço inox forrado com uma cápsula de Teflon® de 7 mL foram adicionados 98,3 mg (0,2218 mmol) de **1-aP** e 6 mL de água deionizada. O reator foi fechado e colocado em forno com controle eletrônico de temperatura e aquecido a 170 °C por 72 h e então deixado esfriar lentamente com taxa de resfriamento de 2 °C h⁻¹. Cristais azuis em forma de blocos foram obtidos junto com pó azul escuro, checados na lupa em uma placa de Petri. Para separar os cristais do pó, o conteúdo da placa de Petri foi passado para um béquer e agitado. Após decantação dos cristais, o sobrenadante contendo o pó foi retirado com uma

pipeta de Pasteur para um béquer. Rendimento (cristais): 55 mg (56% em relação a massa inicial de **1-aP**). O béquer continha predominantemente pó azul com alguns cristais. Rendimento (pó+cristais): 10,9 mg (11% em relação a massa inicial de **1-aP**). Algum produto foi perdido aderido as paredes da cápsula de Teflon®, na placa de Petri e na pipeta de Pasteur. Ponto de fusão: não funde até 260 °C, sem alteração na aparência. Anal. elem. para $[\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)] \cdot 0,311\text{H}_2\text{O}$ calc. C 53,52%; H 4,18%; exp. C 53,51%; H 4,11%. IV (cm^{-1}): 1507(f) ($\nu\text{C}-\text{C}$ (anel *p*-subst.)); 1437(f) ($\nu\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$ no plano); 1399(f) ($\delta\text{P}-\text{CH}_2$); 1242(f) ($\text{P}-\text{CH}_2$ wag); 1136(F), 1125(F) ($\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{P}-\text{O}$); 1081(m) (νPh); 1047(F), 1022(F) ($\nu_{\text{s}}\text{O}-\text{P}-\text{O}$); 996(F) (δ fora do plano $\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$ wag); 851(F) (δ fora do plano $\text{C}-\text{H}$ (anel *p*-subst.)); 821(F) (δCH_2); 803(m) ($\nu\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ grupamento metileno *p*-substituído); 749(m) (δ fora do plano $\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$); 732(F), 694(F) (δ fora do plano $\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$). TGA: calc. 38,18% exp. 35,41%, 567-584 °C ($-2\text{C}_6\text{H}_5$).

Equação geral:

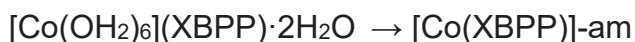


3.12.5 Síntese de $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}]_n\text{-am } \mathbf{1-am}$

O composto **1-am** foi obtido pela desidratação de 66,6 mg (0,1134 mmol) do composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (seção 3.12.2) em ambiente com baixa umidade (1% umidade relativa) em um dessecador com ácido sulfúrico concentrado por 48 h. Rendimento: 49,9 mg de sólido azul (99,6% em relação ao rendimento teórico calculado). Anal. elem. para $[\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)] \cdot 1,22\text{H}_2\text{O}$ calc. C 51,64%; H 4,43%; exp. C 51,63%; H 3,95%. A análise elementar mostra que o composto é higroscópico e se converte facilmente em $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quando exposto a umidade, notado pela mudança gradativa após algumas horas da cor azul intensa para roxo (mistura do composto desidratado azul e composto hidratado rosa) e então para cor rosa definitiva. Ponto de fusão: não funde até 260 °C, sem alteração na aparência. IV (cm^{-1}): 1508(f) ($\nu\text{C}-\text{C}$ (anel *p*-subst.)); 1436(f) ($\nu\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$ no plano); 1400(f) ($\delta\text{P}-\text{CH}_2$); 1239(f) ($\text{P}-\text{CH}_2$ wag); 1123(F) ($\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{P}-\text{O}$); 1038(F), 1018(F) ($\nu_{\text{s}}\text{O}-\text{P}-\text{O}$); 997(F) (δ fora do plano $\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$ wag); 847(F) (δ fora do plano $\text{C}-\text{H}$ (anel *p*-subst.)); 818(m) (δCH_2); 746(m) (δ fora do plano $\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$); 733(m),

692(F), (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA: calc. 38,18% exp. 33,87%, 543-575 °C ($-2C_6H_5$).

Equação geral:

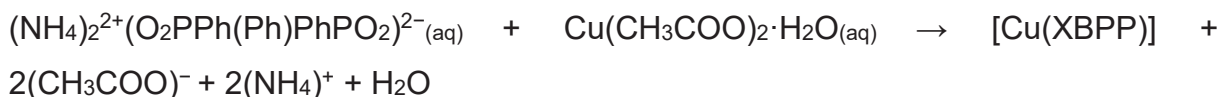


3.12.6 Síntese de $[Cu\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-mC \mathbf{2}$

Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 200,7 mg, (0,5195 mmol) do ligante H_2XBPP , suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 9 gotas de solução aquosa de NH_3 (28%) para formação do sal de amônio do ligante, $(NH_4)_2(XBPP)$. A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 103,5 mg (0,5184 mmol) de acetato de cobre mono-hidratado e solubilizados em 5 mL de água deionizada. As soluções foram filtradas em pipetas de Pasteur com Celite® e adicionadas a um balão de fundo redondo (50 mL). Ao balão, foi acoplado um condensador de refluxo e o sistema foi posto em banho de óleo, a 150 °C por 3 horas. Ocorreu a formação de precipitado verde. O precipitado foi filtrado ainda quente a vácuo em funil de placa porosa, lavado com acetona e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento: 164,4 mg de pó verde (70% em relação ao rendimento teórico calculado). Foram realizadas análises de fluorescência de raios X, que determinam a quantidade dos elementos na amostra, mas os resultados não foram satisfatórios, por isso a análise elementar não foi realizada. Ponto de fusão: não funde até 260 °C, sem alteração na aparência. IV (cm^{-1}): 1509(f) ($\nu C-C$ (anel *p*-subst.)); 1436(f) ($\nu C(Ph)-H$ no plano); 1411(f) ($\delta P-CH_2$); 1240(f) ($P-CH_2$ wag); 1135(m), 1124(F) ($\nu_{as} O-P-O$); 1068(f) ($\nu C-C(Ph)$); 1035(F), 1018(F) ($\nu_s O-P-O$); 997(F) (δ fora do plano C(Ph)–H wag); 848(F) (δ fora do plano C–H (anel *p*-subst.)); 831(m) (δCH_2); 806(f) ($\nu C-C_6H_4$ grupo metileno *p*-substituído); 748(m) (δ fora do plano C(Ph)–H); 735(F), 693(F), (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA: calc. 57,69% exp 47,23% em 397-480 °C ($-2C_6H_5$; C_6H_4). Cristais verdes em forma de placas aptos a difração de raios X de monocristal foram obtidos em pequena quantidade por reação hidrotermal de 20,5 mg de $[Cu(XBPP)] \mathbf{2}$, em um reator de aço inox forrado com uma cápsula de Teflon® de 7 mL e 5 mL de água. O reator foi

fechado e colocado em forno com controle eletrônico de temperatura e aquecido a 160 °C por 48 h e então deixado esfriar lentamente com taxa de resfriamento de 2 °C h⁻¹. Rendimento dos cristais: 3,7 mg (18%).

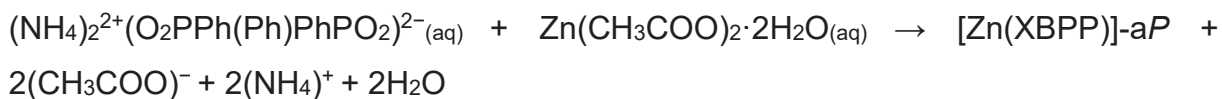
Equação geral:



3.12.7 Síntese de $[\text{Zn}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}] \cdot \text{aP}$ **3-aP**

Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 200,6 mg, (0,5192 mmol) do ligante H₂XBPP, suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 9 gotas de solução aquosa de NH₃ (28%) para formação do sal de amônio do ligante, (NH₄)₂(XBPP). A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 113,9 mg (0,5188 mmol) de acetato de zinco di-hidratado e solubilizados em 5 mL de água deionizada. As soluções foram filtradas em pipetas de Pasteur com Celite® e adicionadas a um balão de fundo redondo (50 mL). Ao balão, foi acoplado um condensador de refluxo e o sistema foi posto em banho de óleo, a 150°C por 3 horas. Ocorreu a formação de precipitado branco. O precipitado foi filtrado ainda quente a vácuo em funil de placa porosa, lavado com acetona e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento: 177,4 mg de pó branco (76% em relação ao rendimento teórico calculado). Foram realizadas análises de fluorescência de raios X, que determinam a quantidade dos elementos na amostra, mas os resultados não foram satisfatórios, por isso a análise elementar não foi realizada. Ponto de fusão: não funde até 260 °C, sem alteração na aparência. IV (cm⁻¹): 1512(f) (νC–C anel *p*-subst.); 1437(f) (νC(Ph)–H no plano); 1404(f) (δP–CH₂); 1241(f) (P–CH₂ wag); 1137(F), 1126(F) (ν_{as} O–P–O); 1050(F), 1023(F) (ν_s O–P–O); 998(F) (δ fora do plano C(Ph)–H wag); 845(F) (δ fora do plano C–H(anel *p*-subst.)); 819(m) (δCH₂); 792(f) (νC–C₆H₄ grupo metileno *p*-substituído); 748(m) (δ fora do plano C(Ph)–H); 731(F), 693(F) (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA: calc. 37,63% exp: 35,84% em 538-570 °C (–2C₆H₅).

Equação geral:



3.12.8 Síntese de $[\text{Zn}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}]\text{-mP}$, **3-mP**

Reação hidrotermal. Em um reator de aço inox forrado com uma cápsula de Teflon® de 7 mL foram adicionados 7,3 mg (0,0162 mmol) de **3-aP** e 6 mL de água deionizada. O reator foi fechado e colocado em forno com controle eletrônico de temperatura e aquecido a 170 °C por 54 h e então deixado esfriar lentamente com taxa de resfriamento de 1 °C h⁻¹. Alguns cristais incolores em forma de placas foram obtidos junto com pó branco, checados na lupa em uma placa de Petri, não sendo suficientes para cálculo de rendimento, IV, anal. elem., PXRD e TGA. Massa do pó branco recuperada: 4,9 mg (67% em relação a massa inicial de **3-aP**).

Equação geral:

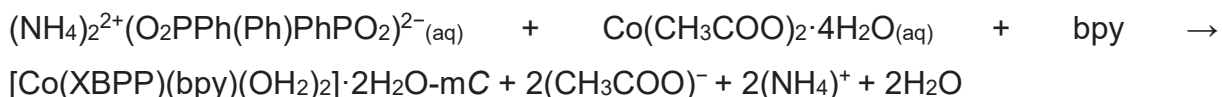


3.12.9 Síntese de $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4-mC**

Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 157,7 mg, (0,4082 mmol) do ligante H₂XBPP, suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 6 gotas de solução aquosa de NH₃ (28%) para formação do sal de amônio do ligante, (NH₄)₂(XBPP). A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 101,5 mg (0,4075 mmol) de acetato de cobalto tetra-hidratado e solubilizados em 5 mL de água deionizada. Em outro béquer de 50 mL, foram adicionados 65,9 mg (0,4135 mmol) de 4,4'-bipiridina e solubilizadas em 4 mL de metanol. As soluções foram filtradas para outros béqueres em pipetas de Pasteur usando Celite® como filtro e colocadas em banho de gelo, pois quando é feita a adição de (NH₄)₂(XBPP) em temperatura ambiente ou maior ao Co^{II} ocorre a precipitação do composto $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$ (**1-aP**). A solução de (NH₄)₂(XBPP) foi adicionada ao béquer com a

solução de acetato de cobalto. Após 5 minutos, a solução de 4,4'-bipiridina foi adicionada por gotejamento a mistura reacional. A solução rósea foi deixada em agitação por duas horas, formando um precipitado rosa. O precipitado foi filtrado a vácuo em funil de placa porosa e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento: 201,4 mg (73% em relação ao rendimento teórico calculado). A. elem. para $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ calc. C 53,66%; H 5,10%; N 4,17%; exp. C 52,78%; H 5,07%; N 3,98%. Ponto de fusão: troca gradativamente da cor rosa para azul acima de 70 °C e não funde até 260 °C. IV (cm^{-1}): 3201(f) ($\nu\text{H}_2\text{O}$); 1609(F) ($\delta\text{C-N}$); 1509(f), ($\nu\text{C-C}$ anel p-subst.); 1437(f), ($\nu\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$ no plano); 1401(m) ($\delta\text{P-CH}_2$); 1235(m) (P-CH₂ wag); 1141(F), 1129(F), $\nu_{\text{asO-P-O}}$; 1074(m) ($\nu\text{C-C}(\text{Ph})$); 1032(F), 1016(F) ($\nu_{\text{asO-P-O}}$); 998(F) (δ fora do plano C(Ph)-H wag); 850(m) (δ fora do plano C-H(anel p-subst.)); 816(F) (δCH_2); 793(m) ($\nu\text{C-C}_6\text{H}_4$ grupamento metileno p-substituído); 751(m) (δ fora do plano C(Ph)-H); 729(F), 701(F) (δ fora do plano C(Ph)-H). TGA: calc: 5,36% exp: 5,78% 50-69 °C; calc: 28,61% exp: 28,22% 120-165 °C; calc: 25,04% exp: 25,87% 552-570 °C. Cristais róseos em forma de placa aptos à difração foram obtidos em pequena quantidade pela evaporação lenta do filtrado em dessecador.

Equação geral:

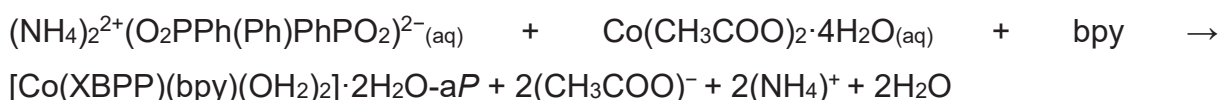


3.12.10 Síntese de $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -aP 4-aP

Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 918,2 mg, (2,3768 mmol) do ligante H₂XBPP, suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 14 gotas de solução aquosa de NH₃ (28%) para formação do sal de amônio do ligante, (NH₄)₂(XBPP). A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 592,0 mg (2,3768 mmol) de acetato de cobalto tetra-hidratado e solubilizados em 10 mL de água deionizada e deixado em banho de gelo e agitação. Em outro béquer de 50 mL, foram adicionados 380,0 mg (2,3843 mmol) de 4,4'-bipiridina e solubilizadas

em 4 mL de metanol. A solução de $(\text{NH}_4)_2(\text{XBPP})$ foi adicionada ao béquer com a solução de acetato de cobalto de uma só vez, não ocorrendo precipitação e mantendo a cor rosa da solução. Após 5 minutos, a solução de 4,4'-bipiridina foi adicionada também de uma só vez à mistura reacional, formando imediatamente um precipitado de cor salmão. A solução de cor salmão foi deixada em agitação por duas horas. O precipitado foi lavado com água, filtrado a vácuo em funil de placa porosa e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento: 1,4248 g (89% em relação ao rendimento teórico calculado). Ponto de fusão: troca gradativamente da cor salmão para azul acima de 70 °C e não funde até 260 °C. IV (cm^{-1}): 3197(f) ($\nu\text{H}_2\text{O}$); 1608(F) ($\delta\text{C-N}$); 1509(f), ($\nu\text{C-C}$ anel p-subst.); 1437(f), ($\nu\text{C(Ph)-H}$ no plano); 1415(m) ($\delta\text{P-CH}_2$); 1241(m) (P-CH_2 wag); 1143(F), 1125(F), $\nu_{\text{asO-P-O}}$; 1069(m) ($\nu\text{C-C(Ph)}$); 1033(F), 1016(F) ($\nu_{\text{asO-P-O}}$); 997(F) (δ fora do plano C(Ph)-H wag); 854(m) (δ fora do plano C-H (anel p-subst.)); 813(F) ($\nu\text{C-C}_6\text{H}_4$ grupamento metileno p-substituído); 732(F), 694(F) (δ fora do plano C(Ph)-H).

Equação geral:

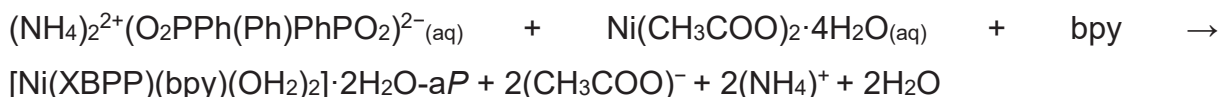


3.12.11 Síntese de $[\text{Ni}\{\text{O}_2\text{P(Ph)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph)PO}_2\}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O-aP 5-aP}$

Utilizado mesmo procedimento de **4-mC**. Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 50,7 mg, (0,1312 mmol) do ligante H_2XBPP , suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 3 gotas de solução aquosa de NH_3 (28%) para formação do sal de amônio do ligante, $(\text{NH}_4)_2(\text{XBPP})$. A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 32,8 mg (0,1313 mmol) de acetato de níquel tetra-hidratado e solubilizados em 4 mL de água deionizada. Em outro béquer de 50 mL, foram adicionados 20,9 mg (0,1338 mmol) de 4,4'-bipiridina e solubilizadas em 2 mL de metanol. As soluções foram filtradas para outros béqueres em pipetas de Pasteur usando Celite® como filtro e colocadas em banho de gelo. A solução de $(\text{NH}_4)_2(\text{XBPP})$ foi adicionada ao béquer com a solução de acetato de níquel. Após 5 minutos, a

solução de 4,4'-bipiridina foi adicionada por gotejamento a mistura reacional. A solução verde foi deixada em agitação por duas horas, formando um precipitado azul claro. O precipitado foi filtrado a vácuo em funil de placa porosa e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento: 71,8 mg (82 % em relação ao rendimento teórico calculado). Foram realizadas análises de fluorescência de raios X, que determinam a quantidade dos elementos na amostra, mas os resultados não foram satisfatórios, por isso a análise elementar não foi realizada. Ponto de fusão: troca gradativamente da cor azul claro para roxo acima de 120 °C e não funde até 260 °C. IV (cm⁻¹): 3396(F) (νH₂O); 1608(F) δC–N; 1508(f) (νC–C anel p-subst.); 1436(f), (νC(Ph)–H no plano); 1411(m) (δP–CH₂); 1221(m) (P–CH₂ wag); 1149(F), 1122(F), ν_{as}O–P–O; 1068(m) (νC–C(Ph)); 1034(F), 1017(F), (ν_{as}O–P–O); 998(F) (δ fora do plano C(Ph)–H wag); 851(m) (δ fora do plano C–H(anel p-subst.)); 811(F) (δCH₂); 747(F) (δ fora do plano C(Ph)–H); 731(F), 696(F) (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA: calc. 23,27% exp. 23,72% 36-66 °C; calc. 10,73% exp. 10,92% 194-218 °C; calc. 11,34% exp. 11,89% 391-415 °C; calc. 13,58% exp. 13,89% 508-551 °C. Não foram obtidos cristais aptos a difração de raios-X de monocristal pela evaporação lenta do filtrado em dessecador.

Equação geral:



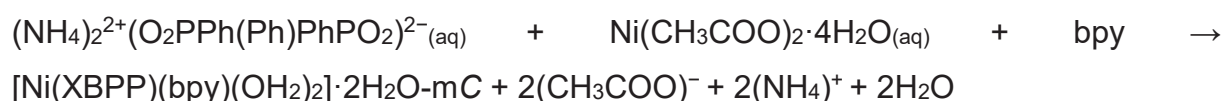
3.12.12 Síntese de $[\text{Ni}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{C}$ **5-mC**

Utilizado mesmo procedimento de **4-mC**, mas foi feito sob aquecimento em chapa a 50 °C ao invés de banho de gelo e utilizada uma solução com concentração menor de 4,4'-bipiridina. Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 49,8 mg, (0,1289 mmol) do ligante H₂XBPP, suspensos em 10 mL de água deionizada e adicionados 3 gotas de solução aquosa de NH₃ (28%) para formação do sal de amônio do ligante, (NH₄)₂(XBPP). A solução foi deixada em chapa de aquecimento a 50 °C e agitação até que o excesso de amônia fosse liberado, verificado pela ausência de odor característico e pH neutro da solução. Em outro béquer de 50 mL foram adicionados 32,2 mg (0,1294 mmol) de acetato de níquel tetra-hidratado e solubilizados em 4 mL

de água deionizada. Em outro béquer de 50 mL, foram adicionados 20,6 mg (0,1318 mmol) de 4,4'-bipiridina e solubilizadas em 8 mL de metanol. As soluções foram filtradas para outros béqueres em pipetas de Pasteur usando Celite® como filtro. A solução com a solução de acetato de níquel foi colocado em chapa de aquecimento a 50 °C. A solução de (NH₄)₂(XBPP) foi adicionada ao béquer com a solução de acetato de níquel. Após 5 minutos, a solução de 4,4'-bipiridina foi adicionada por gotejamento a mistura reacional. A solução verde foi deixada em agitação por duas horas, formando um precipitado verde. O precipitado foi filtrado a vácuo em funil de placa porosa e colocado em dessecador a temperatura ambiente para secagem. Rendimento: 70,6 mg (82 % em relação ao rendimento teórico calculado). Anal. elem. para [Ni{O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂}(N₂C₁₀H₈)(OH₂)₂].2H₂O calc. C 53,68%; H 5,11%; N 4,17%; exp. C 51,42%; H 4,91%; N 3,65%. Ponto de fusão: troca gradativamente da cor verde para roxo acima de 120 °C e não funde até 260 °C. IV (cm⁻¹): 3206(m) (νH₂O); 1610(F) (δC–N); 1508(f) (νC–C anel *p*-subst.); 1437(f), (νC(Ph)–H no plano); 1401(m) (δP–CH₂); 1235(m) (P–CH₂ wag); 1141(F), 1129(F) (ν_{as}O–P–O); 1075(m) (νC–C(Ph)); 1032(F), 1016(F), (ν_{as}O–P–O); 998(F) (δ fora do plano C(Ph)–H wag); 851(m) (δ fora do plano C–H(anal *p*-subst.)); 817(F) (δCH₂); 793(m) (νC–C₆H₄ grupamento metileno *p*-substituído); 751(m) (δ fora do plano C(Ph)–H); 728(F), 701(F) (δ fora do plano C(Ph)–H). TGA: calc. 5,36% exp: 5,53% 33-46 °C; calc. 28,62% exp. 28,43% 156-224 °C; calc. 25,05% exp. 24,01% 482-500 °C.

Cristais verdes em forma de placas aptos a difração de raios X de monocristal foram obtidos em pequena quantidade por hidrotermal de 22,8 mg de **5-mC** em um reator de aço inox forrado com uma cápsula de Teflon® de 7 mL e 5 mL de água. O reator foi fechado e colocado em forno com controle eletrônico de temperatura e aquecido a 145 °C por 24 h e então deixado esfriar lentamente com taxa de resfriamento de 3 °C h⁻¹. Rendimento dos cristais: 1,2 mg (5%).

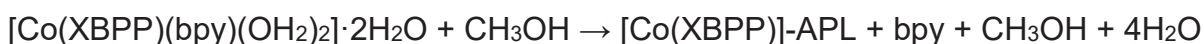
Equação geral:



3.12.13 Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-APL$ **6-APL**

Em cápsula de vidro com tampa rosqueável, foram adicionados 150.2 mg (0.2237 mmol) de **4-mC** e 5 mL de metanol. A cápsula foi fechada e agitada mecanicamente em chapa de aquecimento a 50 °C por uma hora. Após a lavagem, a reação era filtrada a vácuo em funil de placa porosa e o sólido seco em dessecador. O filtrado foi evaporado até securo no dessecador para cristalização da bipyridina. Após a evaporação, o sólido era novamente colocado na cápsula e o processo era repetido. O processo foi repetido um total de seis vezes até que não houvesse mais a presença de bipyridina, confirmada por espectroscopia na região do infravermelho. O sólido foi gradativamente mudando da cor rosa, para a cor roxa e então para a cor azul. Rendimento: 88,8 mg (90% baseado no composto anidro $[Co(XBPP)]$). Ponto de fusão: não funde até 260 °C. IV (cm^{-1}): 1508(m), $\nu C-C$ (anel *p*-substituído); 1436(F), $\nu C(Ph)-H$; 1420(f), $\delta P-CH_2$; 1123(F), $\nu_{as}O-P-O$; 1038, 1018(F), $\nu_{as}O-P-O$; 847(m), (wag) $C-H$ (anel *p*-substituído); 733, 692(F), $\delta_{out}C(Ph)-H$. Realizadas análises de PXRD e BET. A lavagem dos cristais com solvente não resultou em cristais aptos a difração de raios X de monocristal devido a fragmentação e perda da cristalinidade. Esse composto é higroscópico, notado pela mudança da cor azul para tons de cor roxa, indicando que o composto hidratado, que é de cor rosa, está se formando, por isso a análise elementar e TGA não foram realizadas.

Equação geral:



3.12.14 Síntese de $[Co\{O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2\}]-APA$ **6-APA**

Em barca de porcelana foram colocados 116,0 mg (0,1728 mmol) de **4-mC** (sólido rosa). A barca foi introduzida em um tubo de vidro e o tubo foi inserido em um forno tubular com controle eletrônico de temperatura. A amostra foi aquecida a 300 °C por 3 h enquanto gás argônio era passado pelo tubo de vidro. Após aquecimento, o pó adquiriu a cor azul escuro. Rendimento: 72,6 mg (95% baseado no composto anidro $[Co(XBPP)]$). IV (cm^{-1}): 1593(w) (H_2O); 1512(m), $\nu C-C$ (anel *p*-substituído); 1437(F), $\nu C(Ph)-H$; 1421(f), $\delta P-CH_2$; 1124(F), $\nu_{as}O-P-O$; 1041, 1020(F), $\nu_{as}O-P-O$; 849(F), (wag) $C-H$ (anel *p*-substituído); 733, 693(F), $\delta_{out}C(Ph)-H$. Não foram obtidos cristais

aptos a difração de raios X de monocristal devido ao processo de aquecimento ser agressivo, causando perda de cristalinidade. Não foram realizados TGA ou análise elementar devido ao composto ser higroscópico, absorvendo água após ser exposto ao ar, adquirindo tons de cor rosa pela formação do complexo hidratado. A hidratação foi confirmada pelas bandas de água no espectro de IV em torno de 3051 e 1593 cm^{-1} (Anexo, seção 9.2, Figura S15).

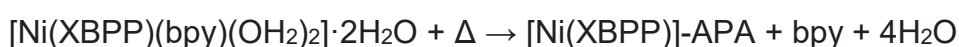
Equação geral:



3.12.15 Síntese de $[\text{Ni}\{\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\}]\text{-APA 7-APA}$

Utilizado mesmo procedimento de **6-APA**. Em barca de porcelana foram colocados 100,2 mg (0,1493 mmol) de **5-mC** (sólido verde). A barca foi introduzida em um tubo de vidro e o tubo foi inserido em um forno tubular com controle eletrônico de temperatura. A amostra foi aquecida a 300 °C por 3 h enquanto gás argônio era passado pelo tubo de vidro. Após aquecimento, o pó se tornou de cor lilás. Rendimento: 64,1 mg (97% baseado no composto anidro $[\text{Ni}(\text{XBPP})]$). IV (cm^{-1}): 1616(w) (H_2O); 1511(m), $\nu\text{C-C}$ (anel *p*-substituído); 1436(F), $\nu\text{C}(\text{Ph})\text{-H}$; 1419(f), $\delta\text{P-CH}_2$; 1123(F), $\nu_{\text{asO-P-O}}$; 1035, 1017(F), $\nu_{\text{asO-P-O}}$; 850(F), (*wag*) C-H (anel *p*-substituído); 733, 695(F), $\delta_{\text{out}}\text{C}(\text{Ph})\text{-H}$. Não foram obtidos cristais aptos a difração de raios X de monocristal devido ao processo de aquecimento ser agressivo, causando perda de cristalinidade. Não foram realizados TGA ou análise elementar devido ao composto ser muito higroscópico, absorvendo água poucos segundos após ser exposto ao ar, mudando de cor lilás para cor cinza e depois adquirindo tons de cor verde pela formação do complexo hidratado. A hidratação foi confirmada pelos picos de água no espectro de IV em 3051 e 1616 cm^{-1} (Anexo, seção 9.2, Figura S16).

Equação geral:



3.12.16

Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas

Tabela 1. Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas 1-mP, 2 e 3-mP.

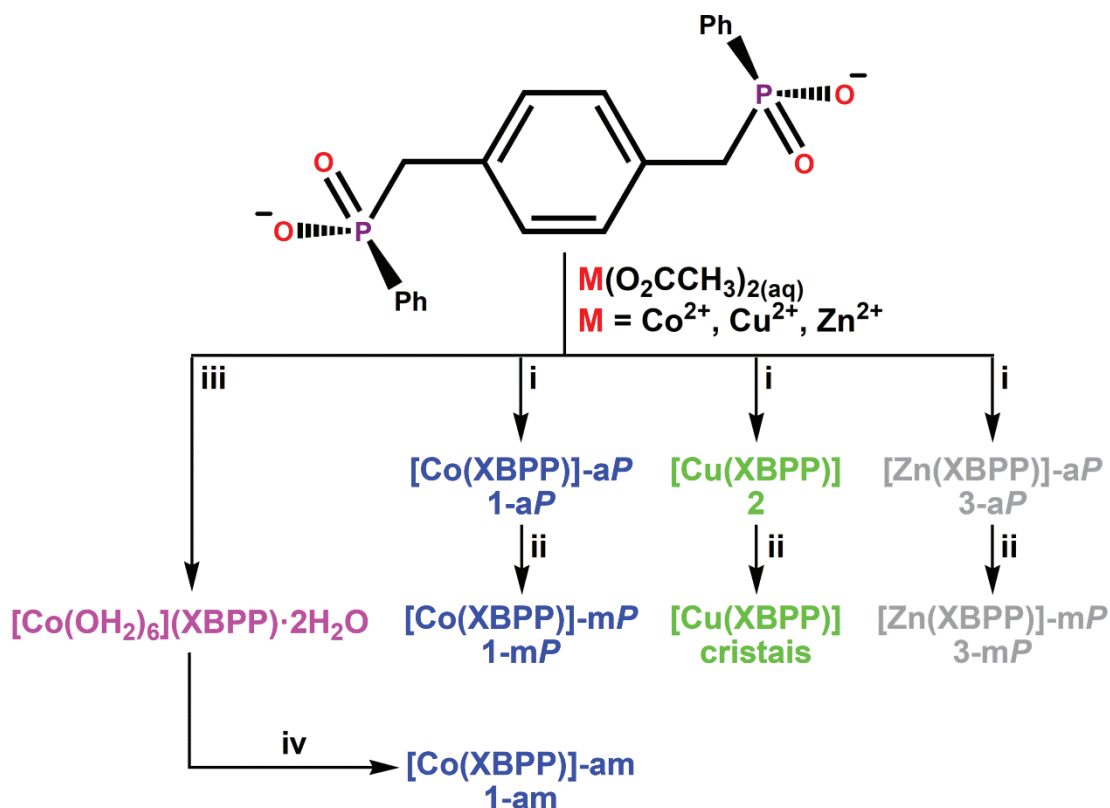
| | 1-mP | 2 | 3-mP |
|--|--|---|--|
| Fórmula | [Co(XBPP)]-mP C ₂₀ H ₁₈ CoO ₄ P ₂ | [Cu(XBPP)] C ₂₀ H ₁₈ CuO ₄ P ₂ | [Zn(XBPP)]-mP C ₂₀ H ₁₈ ZnO ₄ P ₂ |
| Massa molecular | 443,21 | 447,82 | 449,65 |
| Sistema cristalino, Grupo espacial | Monoclínico, P2 ₁ /c | Monoclínico, C2/c | Monoclínico, P2 ₁ /c |
| a (Å) | 8,3560(4) | 14,4502(14) | 8,3255(4) |
| b (Å) | 12,4377(5) | 14,3018(14) | 12,4009(4) |
| c (Å) | 19,1176(9) | 9,6139(9) | 19,1406(8) |
| α (°) | 90,0 | 90,0 | 90,0 |
| β (°) | 93,385(2) | 96,514(4) | 93,576(2) |
| γ (°) | 90,0 | 90,0 | 90,0 |
| V (Å ³) | 1983,41(15) | 1974,0(3) | 1972,30(14) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Densidade calculada (g cm ⁻³) | 1,484 | 1,507 | 1,514 |
| Coefficiente de absorção, μ (mm ⁻¹) | 1,049 | 1,291 | 1,430 |
| F(000) | 908 | 916 | 920 |
| Tamanho do cristal (mm ³) | 0,246 × 0,188 × 0,072 | 0,238 × 0,180 × 0,048 | 0,181 × 0,062 × 0,033 |
| Temperatura (K) | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Faixa de θ (°) | 1,95 - 30,54 | 3,56 - 30,54 | 3,35 - 30,56 |
| Reflexões coletadas; independentes | 43869; 6065 | 27361; 3020 | 53310; 6023 |
| R _{int} ; R _{sigma} | 0,0322; 0,0377 | 0,0533; 0,0530 | 0,0433; 0,0401 |
| Goodness (F ²) | 1,045 | 1,040 | 1,086 |
| R ₁ ; wR ₂ finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0,0281; 0,0676 | 0,0340; 0,0748 | 0,0267; 0,0549 |
| R ₁ ; wR ₂ (todos os dados) | 0,0377; 0,0716 | 0,0530; 0,0819 | 0,0401; 0,0582 |
| T _{min} ; T _{max} | 0,5963; 0,7029 | 0,6172; 0,7149 | 0,8182; 0,8749 |
| Densidade eletrônica residual mínima; máxima | -0,282; 0,534 | -0,785; 0,731 | -0,403; 0,437 |
| Correção de absorção | Númérico | Multi-scan | Multi-scan |
| Difratômetro | Bruker X8 Kappa APEX II CCD | Bruker D8 Venture | Bruker D8 Venture |

Tabela 2. Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas **4-mC** e **5-mC**.

| | 4-mC | 5-mC |
|--|---|---|
| Fórmula | [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)]·2H₂O-mC C ₃₀ H ₃₄ CoN ₂ O ₈ P ₂ | [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)]·2H₂O-mC C ₃₀ H ₃₄ NiN ₂ O ₈ P ₂ |
| Massa molecular | 671,46 | 671,24 |
| Sistema cristalino, Grupo espacial | Monoclínico, C2/c | Monoclínico, C2/c |
| a (Å) | 24,582(2) | 24,4696(14) |
| b (Å) | 11,2854(10) | 11,2071(6) |
| c (Å) | 11,1285(9) | 11,1251(6) |
| α (°) | 90,0 | 90,0 |
| β (°) | 101,479(5) | 101,129(3) |
| γ (°) | 90,0 | 90,0 |
| V (Å ³) | 3025,5(5) | 2993,5(3) |
| Z | 4 | 4 |
| Densidade calculada (g cm ⁻³) | 1,474 | 1,489 |
| Coefficiente de absorção, μ (mm ⁻¹) | 0,727 | 0,809 |
| F(000) | 1396 | 1400 |
| Tamanho do cristal (mm ³) | 0,243 × 0,211 × 0,096 | 0,340 × 0,105 × 0,103 |
| Temperatura (K) | 100(2) | 100(2) |
| Faixa de θ (°) | 1,99 - 30,66 | 2,00 - 30,63 |
| Reflexões coletadas, independentes | 26603; 4639 | 48609; 4600 |
| R _{int} ; R _{sigma} | 0,0424; 0,0401 | 0,0438; 0,0283 |
| Goodness (F ²) | 1,032 | 1,026 |
| R ₁ ; wR ₂ finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0,0366; 0,0818 | 0,0309; 0,0679 |
| R ₁ ; wR ₂ (todos os dados) | 0,0532; 0,0886 | 0,0423; 0,0727 |
| T _{min} ; T _{max} | 0,87071; 0,9995 | 0,8813; 0,9591 |
| Densidade eletrônica residual mínima; máxima | -0,432; 0,433 | -0,311; 0,509 |
| Correção de absorção | Númérico | Númérico |
| Difratômetro | Bruker X8 Kappa APEX II CCD | Bruker X8 Kappa APEX II CCD |

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO, COBRE E ZINCO - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos compostos.



Esquema 1. Rota sintética dos compostos. (i) refluxo/H₂O; (ii) reação hidrotérmica a 170 °C; (iii) banho de gelo/H₂O; (iv) desidratação em atmosfera com 1% de umidade relativa (H₂SO₄ concentrado).

As condições da reação têm um papel importante na formação dos compostos, como a temperatura reacional, em que o equilíbrio entrópico é deslocado para a formação de um ou outro produto.⁶⁹ As temperaturas mais baixas de reação favorecem a formação de compostos iônicos hidratados, enquanto que temperaturas mais altas favorecem a formação de polímeros de coordenação desidratados, que podem ter diferentes conformações de um mesmo polímero de coordenação. Essas modificações estruturais dos compostos são possíveis através das diferenças na energia de formação,⁶⁹ podendo se obter isômeros supramoleculares estruturais com diferentes modos de coordenação ou conformações que o ligante pode adotar.⁷⁰ Ligantes flexíveis, como o 4- α,α' -xilenodilabis(fenilfosfinato) (XBPP), tem uma maior tendência a exibir isomerismo estrutural devido a energia necessária para um

rearranjo rotacional nas ligações simples, que é de magnitude semelhante a diferença de energia entre os modos de empacotamento.⁷¹

De acordo com o Esquema 1, as diferentes condições de reação favorecem a formação de três polímeros de coordenação de [Co(XBPP)] e dois de [Zn(XBPP)] (XBPP = *p*-(xilenodiila)bis(fenilfosfinato): [Co(XBPP)]-aP, **1-aP** e [Zn(XBPP)]-aP, **3-aP** - reação de refluxo em meio aquoso; [Co(XBPP)]-mP, **1-mP** e [Zn(XBPP)]-mP, **3-mP** - reação hidrotermal de **1-aP** ou **3-aP** em reator de Teflon® colocado em forno com controle de temperatura computadorizado e submetido a aquecimento de 170 °C e resfriamento lento; [Co(XBPP)]-am, **1-am** - desidratação do composto [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O, já sintetizado por outro aluno do grupo, em ambiente com umidade relativa de 1% (dessecador com ácido sulfúrico concentrado). A temperatura e o tempo de resfriamento são influenciadores para a formação de cada arranjo estrutural. A reação em refluxo leva a formação rápida do composto que se organiza em uma estrutura com baixa simetria, triclínica (**aP**), e que pode ser convertida em outro arranjo de mais alta simetria quando submetida a condições de hidrotermal. A reação de hidrotermal proporciona pressão (reação em reator fechado) e uma temperatura mais alta do que a reação de refluxo. Essas condições ajudam o composto a ser organizado e o resfriamento lento permite que as moléculas possam cristalizar em uma estrutura com mais alta simetria, monoclínica (**mP**). A desidratação forçada do composto hidratado em um ambiente de baixa umidade proporciona uma mudança rápida e drástica na estrutura, quebrando totalmente a sua simetria e não permitindo um arranjo cristalino, gerando um composto quase que totalmente amorfo. Para [Cu(XBPP)] **2**, a reação em refluxo forma diretamente uma estrutura com cela monoclínica C2/c e as condições de reação hidrotermal não formaram outro arranjo estrutural. O composto **1-aP** pode ser convertido no composto [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O pela hidratação em baixa temperatura (banho de gelo), assim como o composto [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O pode ser convertido em **1-aP** aumentando a temperatura do meio reacional. Essa propriedade de dinamismo estrutural foi explorada no trabalho de da Silva¹⁵ e não é foco neste trabalho, mas é citada para explicar a hidratação parcial de **1-aP** observada na análise elementar. O composto **1-aP** é em um pouco higroscópico, percebido pela análise termogravimétrica, e adquire umidade durante o envio ou no porta-amostra do aparelho de análise e influi no resultado da análise elementar. Para o composto [Co(XBPP)]-am (**1-am**) não foi obtido

crystal apto a difração de raios X de monocristal, mesmo pela desidratação dos cristais, devido a perda da cristalinidade. Foi observado no padrão de difração do pó a ausência de picos de Bragg, não sendo possível a indexação de cela no programa TOPAS e para a análise de *Pair Distribution Function* é necessário a medição do composto no Sincotron.

As celas de [Co(XBPP)]-aP (**1-aP**) e [Zn(XBPP)]-aP (**3-aP**) foram obtidas pela indexação dos picos de Bragg no programa TOPAS a partir dos dados da difração de raios X em pó (discutido na seção 4.4), apesar que monocristais aptos a difração de raios X de monocristal não foram obtidos.

4.2. Estrutura cristalina dos polímeros de coordenação phyllo- $\{\mu^4$ -4-xilenodiilabis(fenilfosfinato)-1:2 κ^2 O¹,O²;3:4 κ^2 O³,O⁴\}cobalto(II)-mP, 1-mP e phyllo- $\{\mu^4$ -1,4-xilenodiilabis(fenilfosfinato)-1:2 κ^2 O¹,O²;3:4 κ^2 O³,O⁴\}zinco(II)- mP, 3-mP

As estruturas cristalinas de **1-mP**, [CoO₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂]-mP (Figura 3) e **3-mP**, [ZnO₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂]-mP (seção 9.1) consistem em polímeros de coordenação bidimensionais com crescimento por simetria nas direções do plano cristalográfico *ac* (Figura 4). Na direção cristalográfica *c* (direção orgânica) uma cadeia é formada pelo ligante 4-xilenodiilabis(fenilfosfinato) (XBPP) em conformação *anti*. Na direção cristalográfica *a* (direção inorgânica) uma cadeia inorgânica é formada pela ligação em ponte dupla dos grupos μ_2 -PO₂ dos ligantes XBPP reunindo dois átomos metálicos. Os átomos de Co e Zn estão em uma geometria tetraédrica tetra coordenada por dois ligantes XBPP em ponte através dos átomos O11 e O12 de um ligante e através dos átomos O21 e O22 de outro ligante. Esse modo de ligação dinuclear (modo “E”, seção 2.1) é comum em complexos com fosfinatos.¹⁷ As estruturas não possuem ligações de hidrogênio. Os átomos metálicos ligados em ponte estão em posições opostas ao plano formado pelos átomos O—P—O dos fosfinatos, formando dois anéis de oito membros cristalograficamente únicos (Figura 5, Tabela 3.): —M—O11—P1—O12—Mⁱ—O12ⁱ—P1ⁱ—O11ⁱ— e —M—O21—P2—O22—Mⁱ—O22ⁱ—P2ⁱ—O21ⁱ— (M = Co^{II} ou Zn^{II}), ambos em conformação do tipo “cadeira”^{72,73} com distâncias M···M de 4,3976(3) e 4,3921(3) Å para **1-mP** e 4,3921(3) e 4,3936(3) Å para **3-mP**, respectivamente. Os grupos —PO₂— formam planos

definidos pelos átomos —O12—P1—O11—;—O12^a—P1^a—O11^a— e —O22—P2—O21—;—O22^b—P2^b—O21^b—, intercalados entre si em um ângulo de 70,195(15) ° para **1-mP** e 69,744(16) ° para **3-mP**. Em relação ao plano (010), esses planos estão em ângulo de 62,386(11) e 47,861(12) ° para **1-mP** e 62,570(11) e 48,172(12) ° para **3-mP**.

A formação de arranjos diferentes de um mesmo composto é interessante e a ocorrência de outros exemplos foi buscada para comparação. A busca feita no *Cambridge Structural Database* (C.S.D.)⁷⁴ foi limitada para complexos neutros de Co^{II} e Zn^{II}, com preferência a fosfinatos que não contenham outros co-ligantes ligados ao átomo metálico, para a comparação ser mais efetiva. Foi encontrado um caso de composto com Co^{II}, o *poly-bis*(μ -difenilfosfinato)cobalto(II), [Co(C₆H₅)₂PO₂]₂,^{75,76} que possui três isômeros e consiste em uma cadeia polimérica formada por pontes de dois fosfinatos que se coordenam a átomos de Co^{II} tetraédricos formando polímeros em cadeia. Esses isômeros possuem modo de ligação 3,1 formando uma estrutura constituída por dois tetraedros CoO₄ ligados por ponte tripla de grupos fosfinatos nas faces trigonais do tetraedro e um quarto grupo fosfinato completando a coordenação, com distância Co...Co de 3,882(1) Å e modo de ligação 2,2 (Figura 1, E) com distância Co...Co de 4,704(5) Å e 4,329(1) Å. O modo de ligação 2,2 em átomos metálicos tetraédricos também é exibido por **1-mP** e **3-mP**. Comparando a distância Co...Co, o composto **1-mP** possui 4,3976(3) Å, consistente com o isômero citado. A busca realizada no CSD para compostos com Zn^{II} encontrou alguns exemplos: o bis(μ -metilfenilfosfinato)zinco(II)·dioxano, {Zn[OP(CH₃)(C₆H₅)O]₂}_n·nC₄H₈O₂,⁷⁷ com distância Zn...Zn de 4,614 Å; quatro estruturas de fosfonatos de zinco obtidas com o ácido 4-fosfono-benzoico (H₃pbc),⁷⁸ com distâncias Zn...Zn entre 3,383(2)–4,366(3) Å; uma estrutura trinuclear de zinco com ácido 5-(fosfonometil)isoftálico, [Zn₃(5-pmipH)₂(bpy)_{0,5}·6H₂O],⁷⁹ com distância Zn...Zn de 3,506(1) Å. Esses compostos, assim como **3-mP**, possuem modo de ligação 2,2 e a distância Zn...Zn em **3-mP** é de 4,3936(3) Å, dentro da faixa encontrada nessas estruturas similares.

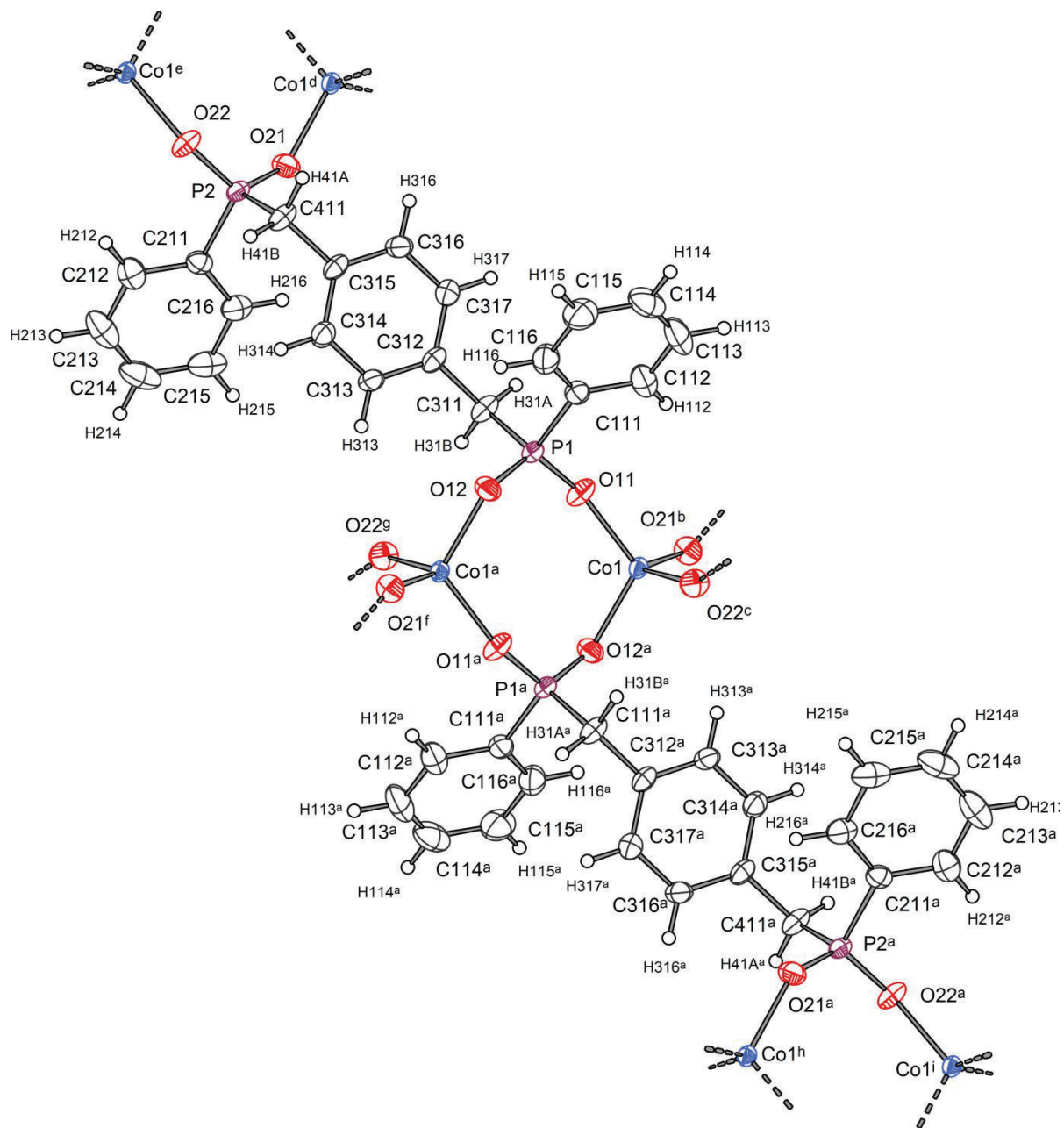


Figura 3. Projeção ORTEP da estrutura estendida do composto **1-mC**. Probabilidade dos elipsóides de 75%. Simetria: (a) $1-x, 1-y, 1-z$; (b) $1-x, -0,5+y, 1,5-z$; (c) $-1+x, 1,5-y, -0,5+z$; (d) $1-x, 0,5+y, 1,5-z$; (e) $1+x, 1,5-y, 0,5+z$; (f) $x, 1,5-y, -0,5+z$; (g) $2-x, -0,5+y, 1,5-z$; (h) $x, 0,5-y, -0,5+z$; (i) $-x, -0,5+y, 0,5-z$.

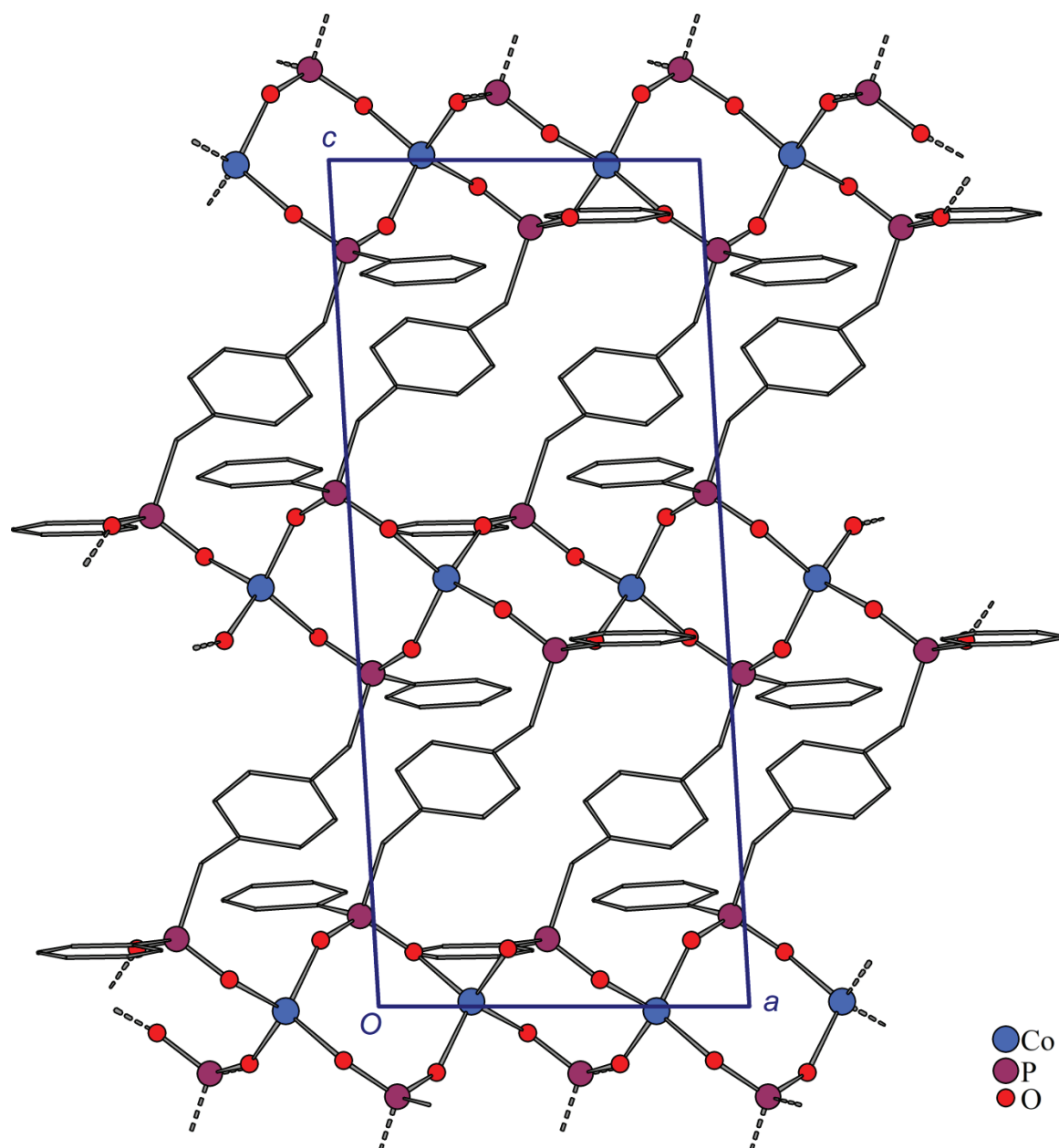


Figura 4. Empacotamento ao longo do eixo *b* de **1-mC** evidenciando a bidimensionalidade da estrutura ao longo do plano cristalográfico *ac*. Os átomos de carbono são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.

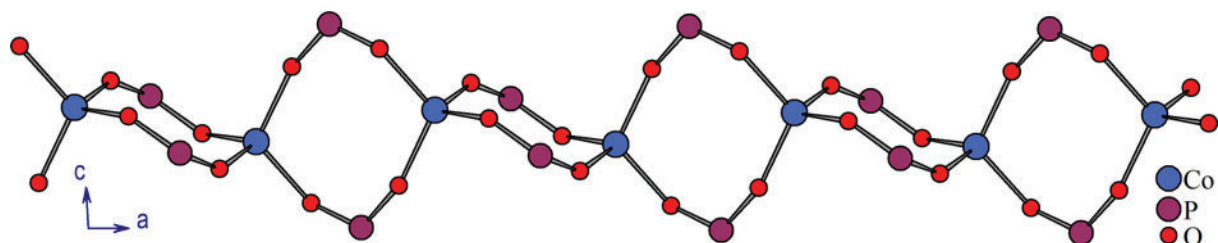


Figura 5. Representação demonstrando a conformação em forma de cadeira e a intercalação dos anéis de oito membros formados por $-\text{Co}-\text{O}11-\text{P}1-\text{O}12-\text{Co}^i-\text{O}12^i-\text{P}1^i-\text{O}11^i-\text{Co}-$ e $-\text{Co}-\text{O}21-\text{P}2-\text{O}22-\text{Co}^i-\text{O}22^i-\text{P}2^i-\text{O}21^i-\text{Co}-$ em **1-mP**. Os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos para clareza.

Tabela 3. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para **1-mP** e **3-mP**.

| | 1-mP [Co(XBPP)]-mP | 3-mP [Zn(XBPP)]-mP |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Comprimentos de ligação (Å) | | |
| M—O11 | 1,9360(10) | 1,9215(10) |
| M—O22 ^a | 1,9413(10) | 1,9255(10) |
| M—O21 ^b | 1,9416(10) | 1,9286(10) |
| M—O12 ^c | 1,9511(10) | 1,9308(10) |
| P1—O11 | 1,5095(10) | 1,5090(11) |
| P1—O12 | 1,5130(10) | 1,5107(10) |
| P2—O21 | 1,5095(10) | 1,5067(10) |
| P2—O22 | 1,5125(10) | 1,5126(11) |
| Ângulos de ligação (°) | | |
| O11—M—O22 ^a | 114,29(5) | 109,58(4) |
| O11—M—O21 ^b | 104,17(5) | 104,84(5) |
| O22 ^a —M—O21 ^b | 112,95(4) | 112,42(5) |
| O11—M—O12 ^c | 112,89(4) | 112,58(5) |
| O22 ^a —M—O12 ^c | 103,39(4) | 104,17(4) |
| O21 ^b —M—O12 ^c | 109,31(4) | 113,39(5) |
| O11—P1—O12 | 117,35(6) | 117,53(6) |
| O21—P2—O22 | 117,38(6) | 117,41(6) |

M = Co^{II} ou Zn^{II}. Simetria: ^ax-1, 1,5-y, -0,5+z; ^b1-x, -0,5+y, 1,5-z; ^c1-x, 1-y, 1-z

4.3. Estrutura cristalina do polímero de coordenação phyllo- $\{\mu_4-1,4\text{-xilenobis}(\text{fenilfosfinato})\text{-}1:2\kappa^2\text{O}^1, \text{O}^2; 3:4\kappa^2\text{O}^3, \text{O}^4\}$ cobre(II), [Cu(XBPP)], **2**

A estrutura cristalina de **2**, [Cu(O₂PPhCH₂C₆H₄CH₂PhPO₂)] (Figura 6) é uma estrutura estendida bidimensional com crescimento por simetria ao longo do plano cristalográfico *bc* (Figura 8). Na direção cristalográfica *b* uma cadeia orgânica é formada pelo ligante 4-xilenodiilabis(fenilfosfinato) (XBPP) em conformação *anti*. Na direção cristalográfica *c* uma cadeia inorgânica é formada pela ligação em ponte dupla dos grupos $\mu_2\text{-PO}_2$ através dos átomos O1 e O2 dos ligantes XBPP reunindo os átomos de Cu^{II} que estão em geometria quadrática distorcida tetra coordenada com distâncias Cu—O1 de 1,9068(14) Å, Cu—O2 de 1,9262(12) Å e ângulos de 156,05(9) e 159,47(8) ° para O11—Cu1—O11^a e O2^b—Cu1—O12^c (Figura 9), respectivamente. As distâncias de 1,5182(14) Å para P1—O1, 1,5168(13) Å para P1—O2 e ângulo de 117,00(8) ° para O2—P1—O1 estão de acordo com os demais compostos neste trabalho. O modo de ligação em **2** é dinuclear (modo “E”, seção 2.1) e é comum em complexos com fosfinatos.¹⁷ A unidade assimétrica de **2** consiste em um centro metálico Cu e meio ligante XBPP e a estrutura completa é gerada por operação de simetria de inversão (1,5-x, 0,5-y, 1-z). O átomo de cobre coincide com um eixo 2-

fold e há um glide *c* perpendicular ao eixo cristalográfico *b*. O grau de distorção da geometria quadrática foi calculado a partir dos parâmetros estruturais angulares, τ_4 e τ'_4 ,^{80,81} conforme Equação 1 e Equação 2, respectivamente. Os valores obtidos em τ_4 não distingue os ângulos α e β , levando a que estruturas com geometrias diferentes podem ter valores similares. Para solucionar, o parâmetro τ'_4 leva em consideração os ângulos e diferencia melhor as estruturas (com τ'_4 aproximadamente menor que τ_4). A distinção entre as geometrias é indicada pela faixa de 0 a 1, sendo zero para geometria totalmente quadrática plana e 1 para geometria totalmente tetraédrica.^{80,81} Os valores obtidos para τ_4 e τ'_4 em **2** foram de 0,31 e 0,30, respectivamente, indicando uma geometria intermediária, mas mais próxima da geometria quadrática. O centro do anel benzênico do XBPP, que é formado pelos átomos C2, C3, C4, C2^a, C3^a, C4^a e o centro dos anéis de oito membros —Cu—O1—P1—O2—Cu^a—O1^a—P1^a—O2^a— estão situados em centros de inversão cristalográficos (Figura 6). Estes anéis estão em conformação na forma de “cadeira” (Figura 7), de acordo com a classificação de Cremer e Pople⁷² e de Allen, Howard e Pitchford⁷³. A estrutura não possui ligações de hidrogênio.

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta}$$

Equação 1: Parâmetro estrutural angular τ_4 . α e β são os ângulos de valência e $\theta = \cos^{-1}(-1/3)$.⁸¹

$$\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$$

Equação 2: Parâmetro estrutural angular τ'_4 . α e β são os ângulos de valência e $\theta = \cos^{-1}(-1/3)$.⁸¹

Na literatura há diversos exemplos de estruturas com fosfonatos, fosfinatos e carboxilatos coordenados a átomos de Cu^{II}, entretanto há variados modos de coordenação e principalmente número de coordenação. Para comparar, foram considerados somente compostos com o átomo Cu^{II} tetracoordenado com ou sem outros ligantes ou co-ligantes diferentes,^{82,83} que resultou em uma faixa de distâncias Cu⋯Cu entre 4,9310(8) e 5,081(1) Å. Em uma segunda busca, se considerou compostos com ponte —Cu—O—XY₂—O—Cu— (X = C ou P; Y = qualquer átomo) e átomo de Cu^{II} tetra coordenado. A busca resultou em quatro exemplos com distâncias

de 4,9554(7) e 5,0246(7) Å (BIRFAJ⁸³), 5,1255(5) Å (ZUHCAG⁸⁴), 5,1418(6) Å (LOXSEW⁸⁵) e 5,2179(8) Å (YOMDOT⁸⁶). As duas buscas demonstram que a distância Cu...Cu de 4,9668(4) Å em **2** está dentro da faixa e próxima ao limite inferior dos valores esperados para esse tipo de ligação, devido a ponte do fosfinato entre os átomos de Cu^{II} e o arranjo do ligante. Os valores das distâncias e ângulos selecionados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para **2**.

| | |
|--------------------------------------|------------|
| Cu1...Cu1 | 4,9668(4) |
| Cu1—O1 | 1,9068(14) |
| Cu1—O2 ^b | 1,9262(12) |
| P1—O1 | 1,5182(14) |
| P1—O2 | 1,5168(13) |
| O1—Cu1—O1 ^a | 156,05(9) |
| O1—Cu1—O2 ^b | 92,04(6) |
| O1—Cu1—O2 ^c | 92,20(6) |
| O2 ^b —Cu1—O2 ^c | 159,47(8) |
| O2—P1—O1 | 117,00(8) |

Simetria: ^a-x+1,y, 0,5-z; ^bx, 1-y, -0,5+z; ^c1-x,1-y,1-z.

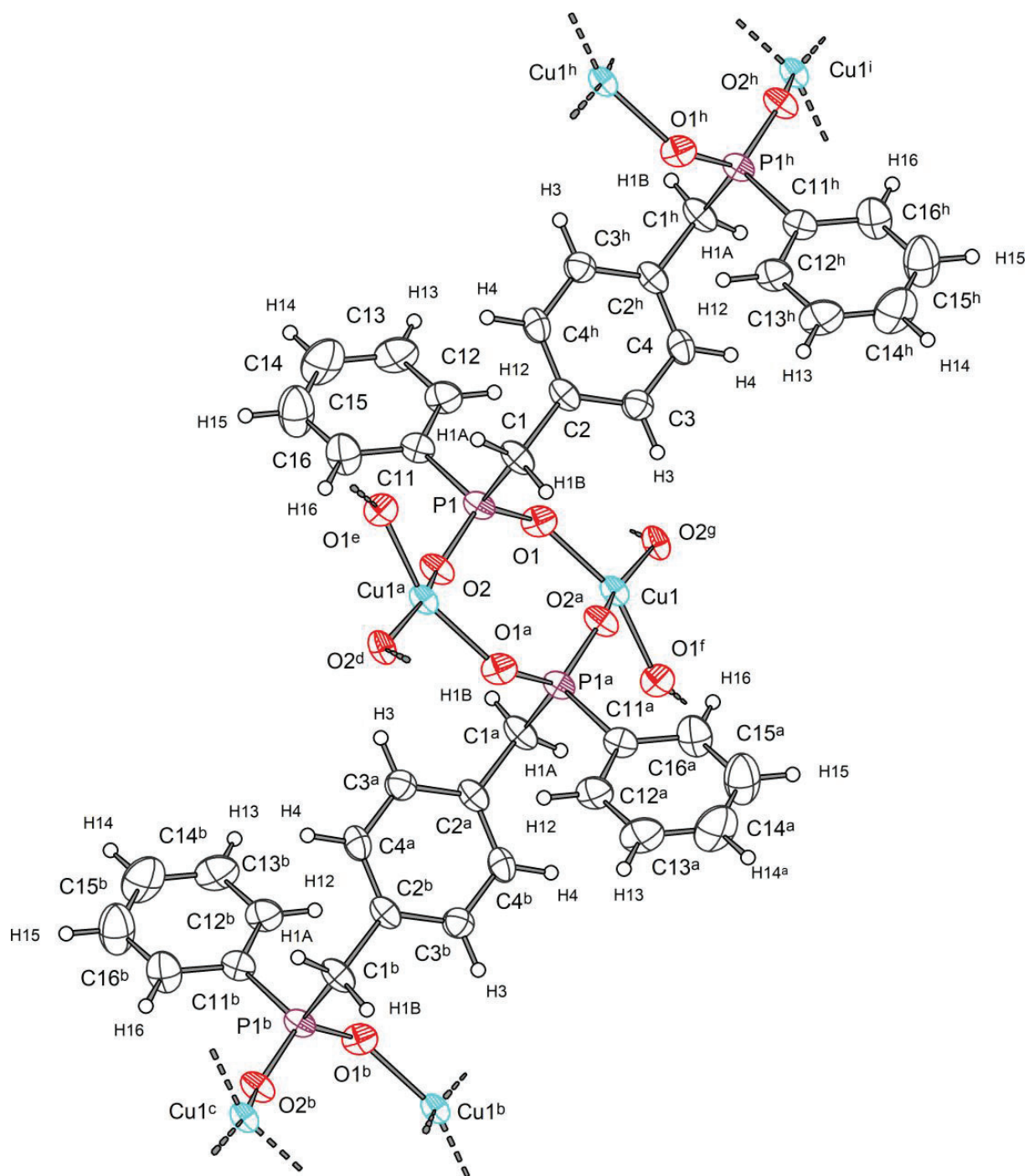


Figura 6. Projeção ORTEP da estrutura estendida do composto **2**. Probabilidade dos elipsóides de 75%. Simetria: (a) $1-x, 1-y, 1-z$; (b) $-0,5+x, 0,5+y, z$; (c) $0,5-x, 1,5-y, 1-z$; (d) $1-x, y, 1,5-z$; (e) $x, 1-y, 0,5+z$; (f) $1-x, y, 0,5-z$; (g) $x, 1-y, -0,5+z$; (h) $1,5-x, 0,5-y, 1-z$; (i) $0,5+x, -0,5+y, z$.

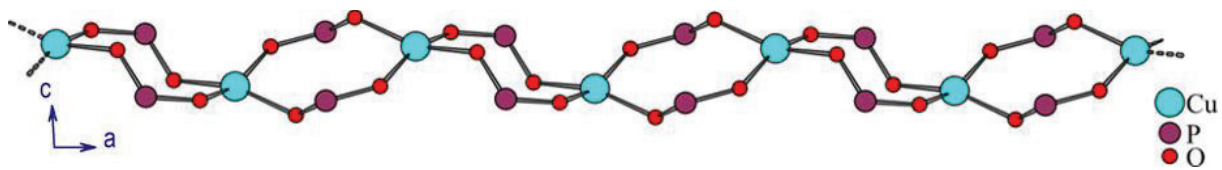


Figura 7. Representação demonstrando a conformational em forma de cadeira e a intercalação dos anéis de oito membros formados por $-\text{Cu}-\text{O}1-\text{P}1-\text{O}2-\text{Cu}^i-\text{O}2^i-\text{P}1^i-\text{O}1^i-\text{Cu}-$ em **2**. Os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos para clareza.

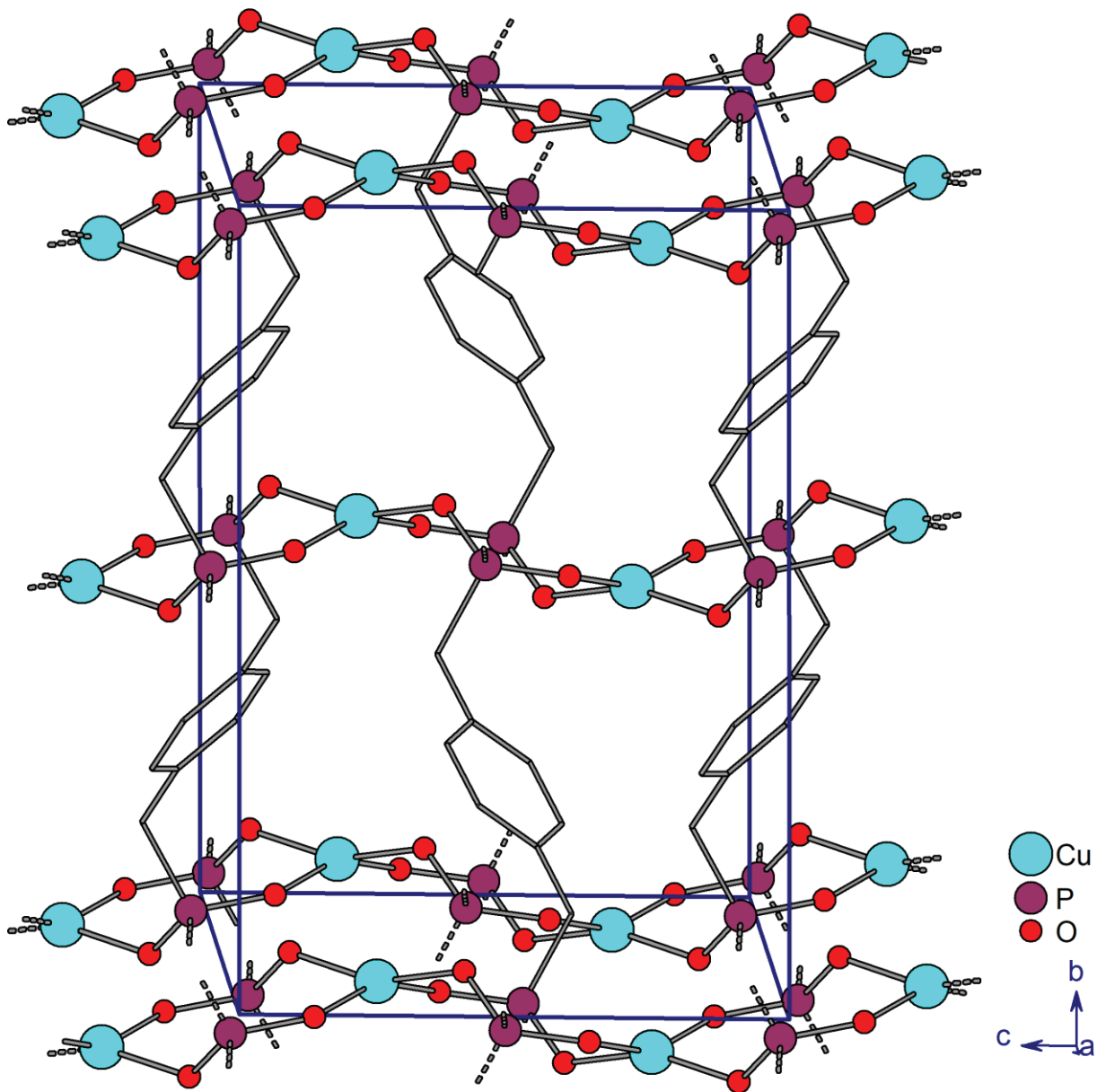


Figura 8. Empacotamento ao longo do eixo *a* de **2** evidenciando o crescimento bidimensional da estrutura. Crescimento da cadeia orgânica ao longo do eixo *b* e crescimento da cadeia inorgânica ao longo do eixo *c*. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza. Os átomos de carbono dos grupos fenílicos ligados ao átomo de fósforo (C111–C116) foram omitidos para clareza.

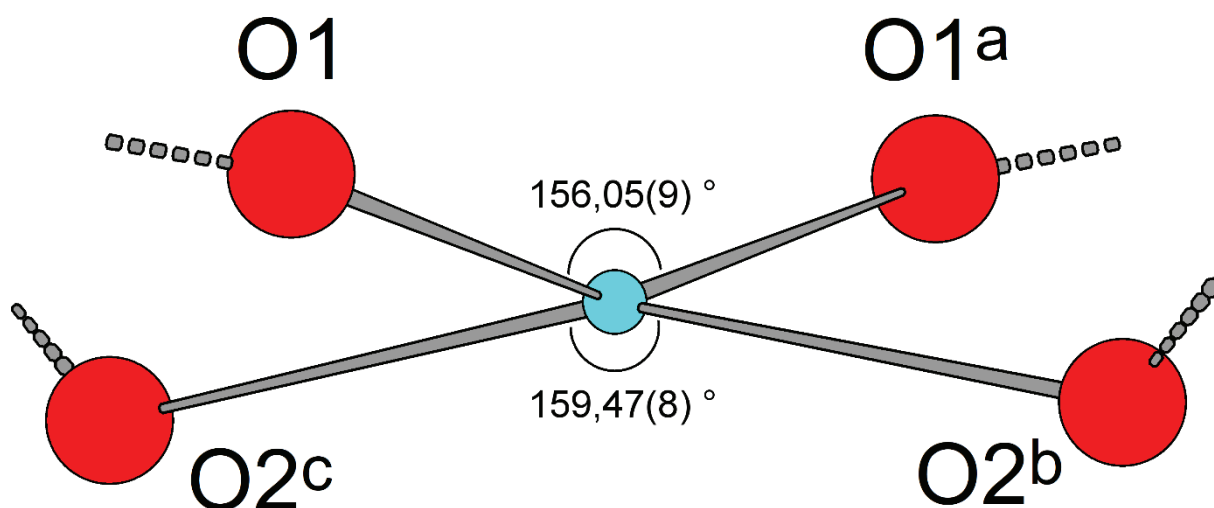


Figura 9. Ângulos na geometria quadrado planar do átomo de Cu^{II} em **2**. Simetria: ^a1-x, y, 0,5-z; ^bx, 1-y, -0,5+z; ^c1-x, 1-y, 1-z.

4.4. Difração de raios X em pó

A técnica de difração de raios X em pó pode comprovar a pureza de fases e a distância interlamelar nos compostos cristalinos. A formação dos compostos com diferentes conformações é devido ao ligante 4- α,α' -xilenodilabis(fenilfosfinato) possuir grupos metileno conectando o anel benzênico com os grupos fenilfosfínicos, que promovem uma flexibilidade estrutural através da adoção de diferentes conformações.

A comparação dos difratogramas dos compostos [Co(XBPP)]-aP (**1-aP**), [Co(XBPP)]-mP (**1-mP**) e [Co(XBPP)]-am (**1-am**) (Figura 10) demonstraram somente uma fase para cada composto. Os compostos **1-mP** e **1-aP** possuem fases cristalinas e distintas. O composto **1-mP** possui menos picos que **1-aP**, demonstrando uma maior simetria da estrutura, enquanto que **1-aP** tem o primeiro pico ((010)) em ângulo mais baixo ($2\theta \approx 6,5^\circ$ para **1-aP** e $\approx 8,3^\circ$ para **1-mP**) do que **1-mP**, indicando uma cela com maior volume, confirmado pelo refinamento dos difratogramas, 3163,6(7) e 2015,81(12) Å³ para **1-aP** e **1-mP**, respectivamente.

Para **1-am**, a fase amorfa observada no difratograma ocasionada pela perda da cristalinidade do composto original [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O sugere um arranjo desordenado da estrutura no processo de desidratação para [Co(XBPP)]-am. É observado um pico pequeno e largo em $2\theta \approx 8,6^\circ$ relacionado com o rearranjo dos ligantes XBPP, que pode estar relacionado com a formação de diferentes estruturas intermediárias durante o processo de remoção das moléculas de água lentamente.

Essas estruturas intermediárias se formam através da dissociação das ligações de hidrogênio entre cátion e ânion que compunham a estrutura do composto original $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O ligante XBPP, que antes atuava como contra-íon, se coordena com os átomos de Co^{II} através dos átomos de oxigênio dos grupamentos fosfinatos, mas não há como definir o modo de ligação, podendo haver mais de um tipo no composto (modos de coordenação do ligante fosfinato, Figura 1, seção 2.1.1).

Os grupos espaciais dos compostos **1-aP** ($[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$) e **3-aP** ($[\text{Zn}(\text{XBPP})]\text{-aP}$) foram obtidos pela indexação da cela através do programa TOPAS,⁴³ devido a não obtenção de cristais aptos para SCXRD. Entre as mais de 40000 soluções possíveis encontradas (seção 9.5), foram observadas as que tinham maior *Goodness of Fit* (discrepância entre valores observados e esperados para os dados) e todas possuíam o mesmo grupo espacial ($P\bar{1}$), parâmetros de cela semelhantes e volume em torno de 3000 \AA^3 para ambos. Para **1-aP**, as dez melhores soluções foram refinadas (disponíveis na seção 9.5) e a cela determinada (Figura S35, Seção 9.5 dos Anexos) com base no menor erro final (R_{wp}), de 2,05 %, para uma cela $P\bar{1}$, com parâmetros de cela a : 12,7633(16) \AA ; b : 13,6843(10) \AA ; c : 17,7809(13) \AA ; α : 90,2675(6) °; β : 96,569(9) °; γ : 91,346(10) °; V : 3084,2(5) \AA^3 . O valor do volume de cela unitária corresponde a aproximadamente 1,5 moléculas de $[\text{Co}(\text{XBPP})]$ por cela unitária ou 0,75 por parte assimétrica. Para **3-aP**, as dez melhores soluções foram refinadas (disponíveis na seção 9.5) e a cela determinada (Figura S36) com base no menor erro final (R_{wp}), de 5,34 %, para uma cela $P\bar{1}$, com parâmetros de cela a : 12,5979(19) \AA ; b : 13,9931(15) \AA ; c : 17,963(2) \AA ; α : 89,268(11) °; β : 89,12(3) °; γ : 87,79(3) °; V : 3163,3(7) \AA^3 . O valor do volume de cela unitária corresponde para 1,5 moléculas de $[\text{Zn}(\text{XBPP})]$ por cela unitária. As estruturas de **1-aP** e **3-aP** são iguais com base no PXRD, mas possuem orientação de cela diferente, sendo ambas celas de Niggli. A partir dos dados obtidos foi realizada tentativa de resolução das estruturas, entretanto não se obteve uma solução satisfatória.

A confirmação de que todo o sólido formado na reação corresponde as estruturas cristalinas dos compostos **1-mP**, $[\text{Cu}(\text{XBPP})]$ **2** e $[\text{Zn}(\text{XBPP})]\text{-mP}$ **3-mP**, foi realizada através de refinamento pelo método de Rietveld⁸⁷ a partir dos difratogramas obtidos por difração de raios X em pó (PXRD). A sobreposição entre os difratogramas

experimentais e os simulados através de refinamento de Rietveld são mostrados na Figura 11 para **1-mP** e Figura 12 para **2**. Para **3-mP** não se obteve quantidade de produto suficientes para a análise por PXRD.

Os picos de maior intensidade são em $2\theta = 8,1^\circ$ (011) para **1-aP**, $2\theta = 8,5^\circ$ (011) para **1-mP**. As distâncias inter-lamelares foram calculadas fazendo-se uso da lei de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ calculadas em relação ao pico (010) foram de 12,4377(6) e 13,6802 Å para **1-mP** e **1-aP**, respectivamente. A distância interplanar de $\approx 10,2736$ Å em **1-am** foi calculada em relação ao pico em $8,6^\circ$. A distância interplanar de **1-mP** calculada pelo difratograma de raios X em pó corresponde a distância inter-lamelar obtida pelos dados da difração de raios X de monocristal, 12,4377(6) Å (a 273 K) e 12,4151(5) Å (100 K), respectivamente. O composto **1-am** possui difratograma com ausência de picos de Bragg distintos, exibindo somente um pico pequeno e largo com $2\theta \approx 8,6^\circ$. Durante a desidratação, ocorrem diversos estados da estrutura enquanto as moléculas de água vão sendo retiradas e o pico restante é referente ao empacotamento que ocorre com o colapso da estrutura e notado pela menor distância interplanar calculada.

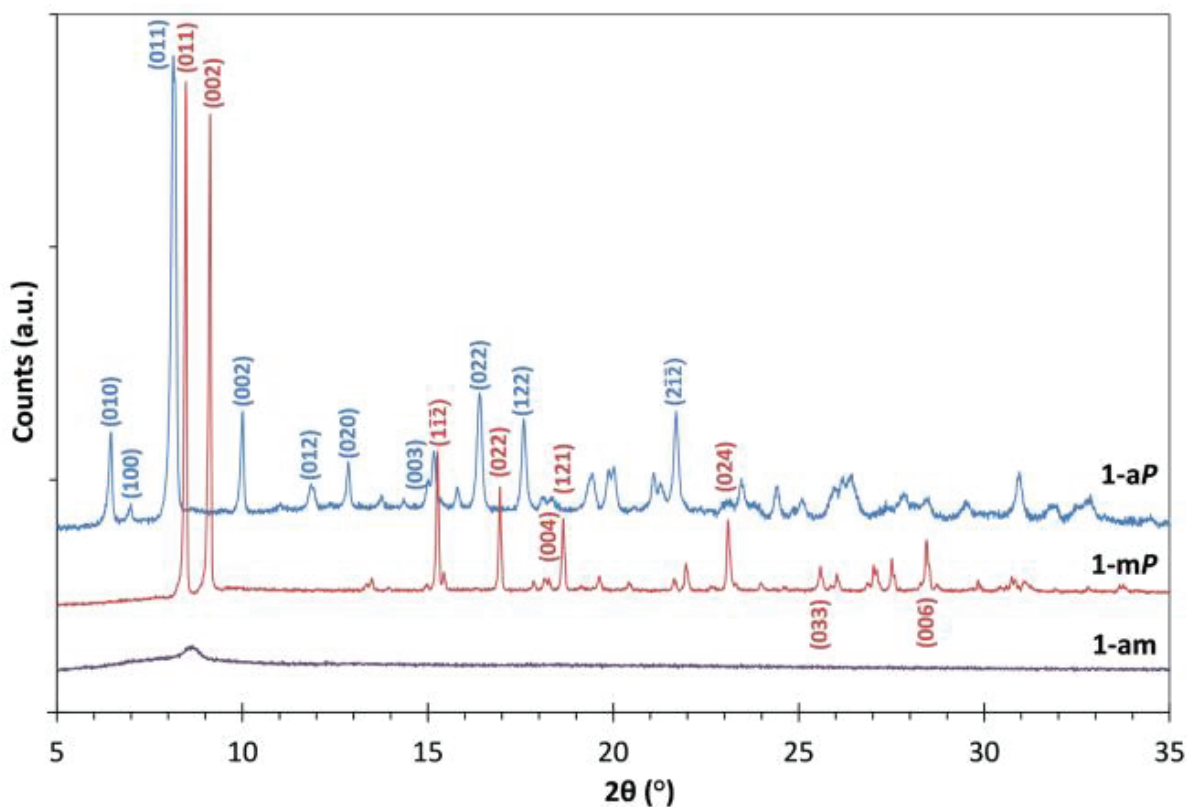


Figura 10. Comparativo da difração de raios X em pó de **1-aP**, **1-mP**, and **1-am**.

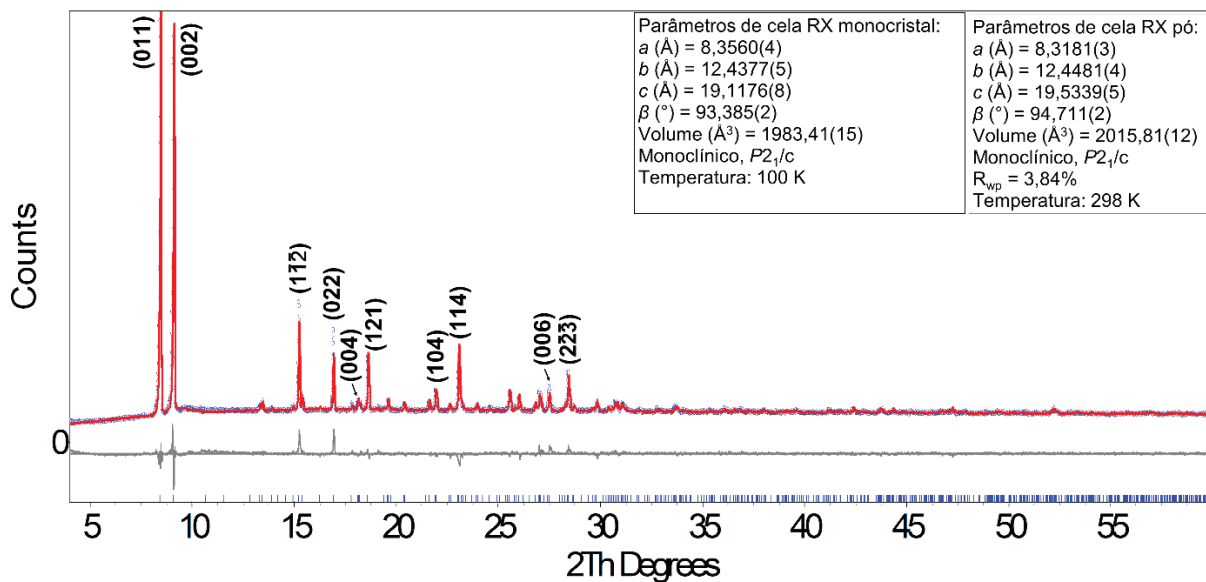


Figura 11. Refinamento de Rietveld e comparativo dos parâmetros de cela obtidos pela difração de raios X em pó e de monocristal para **1-mP**, [Co(XBPP)]-mP.

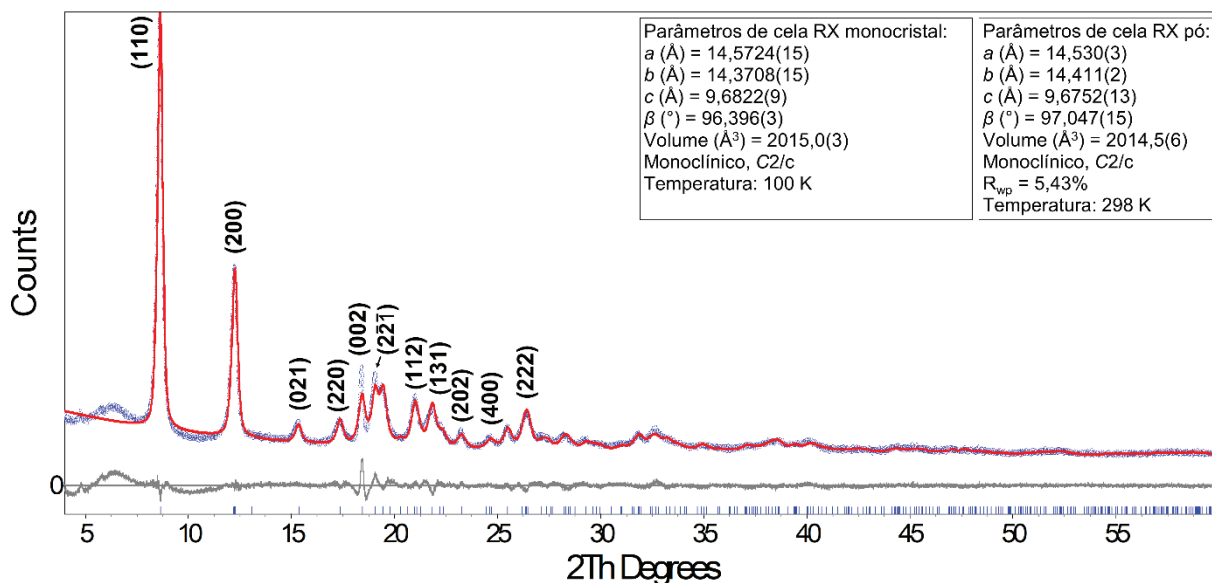


Figura 12. Refinamento de Rietveld e comparativo dos parâmetros de cela obtidos pela difração de raios X em pó e de monocristal para **2**, [Cu(XBPP)].

4.5. Espectroscopia de infravermelho dos compostos **1-aP**, **1-mP**, **1-am**, **2** e **3-aP**.

Os compostos [Co(XBPP)]-aP **1-aP**, [Co(XBPP)]-mP **1-mP**, [Co(XBPP)]-am **1-am**, [Cu(XBPP)] **2** e [Zn(XBPP)]-mP **3-aP** possuem diferenças nos espectros de infravermelho nos picos em torno de 1130 e 1045 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos O—P—O assimétricos e simétricos, respectivamente (Figura 13). Em **1-aP** e **1-mP** é notada um desdobramento no estiramento O—P—O assimétrico (1135; 1124 cm^{-1} e 1136; 1125 cm^{-1} , respectivamente) devido a presença de dois grupos —PO₂— cristalograficamente independentes e levemente diferentes. Para **1-am**, não é notado o desdobramento, mas um pico mais largo (1123 cm^{-1}) que pode ser consistente com o colapso da estrutura os grupos —PO₂— ficaram em ambientes cristalográficos de coordenação variável e semelhante, não podendo serem resolvidos pela espectroscopia de infravermelho. No composto **2**, [Cu(XBPP)], é observado que o desdobramento no pico O—P—O assimétrico (1138; 1116 cm^{-1}) é menos acentuado no composto **2**. Os grupos —PO₂— em **2** são gerados por operação de simetria de inversão, mas devido a leve distorção na geometria quadrado planar do átomo de Cu^{II}, eles ficam um pouco diferentes e assim há uma diferença de intensidade nos picos O—P—O assimétrico. O composto **3-aP** [Zn(XBPP)] possui espectro de infravermelho similar ao composto **1-aP**.

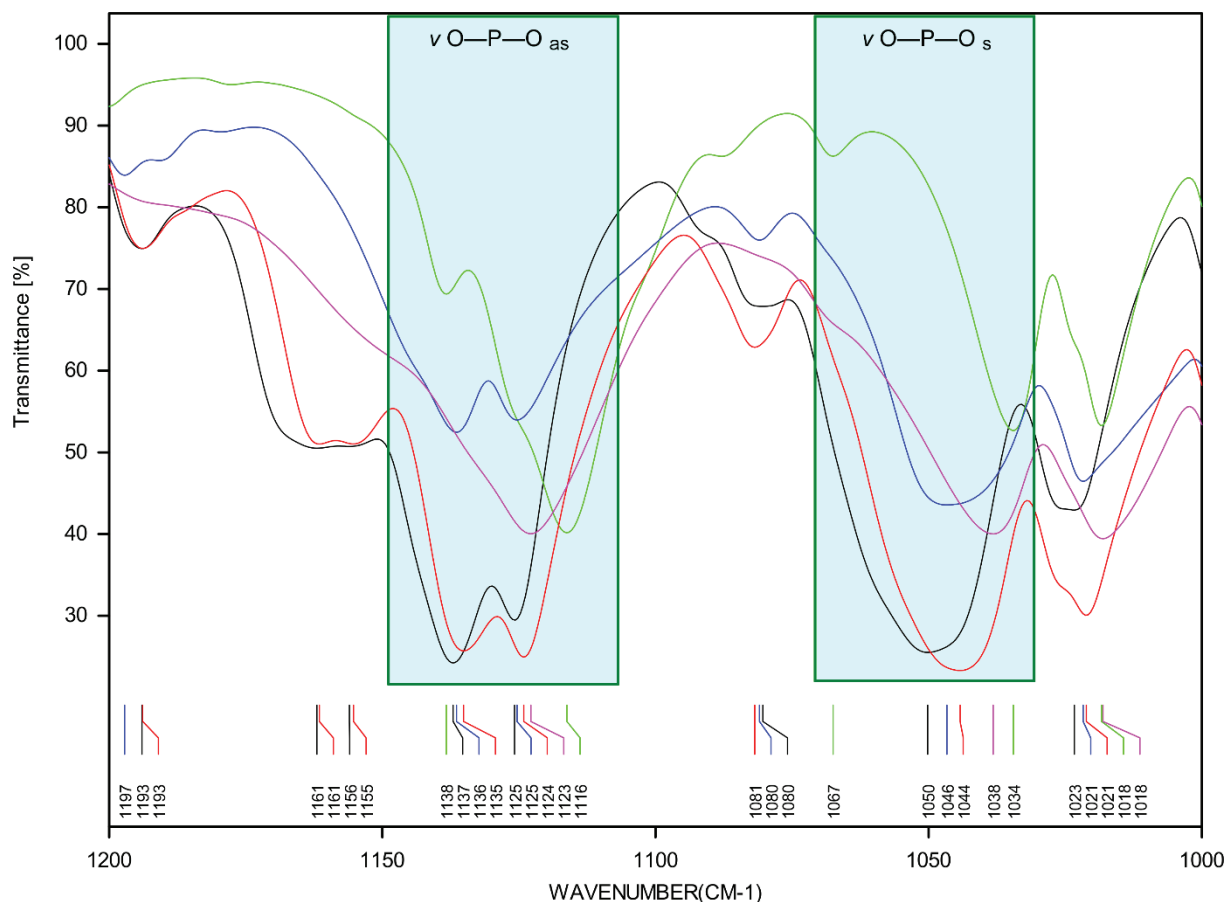


Figura 13. Espectros de infravermelho de **1-aP** (vermelho), **1-mP** (azul), **1-am** (rosa), **2** (verde) e **3-aP** (preto) entre 1200 e 1000 cm^{-1} , região correspondente aos estiramentos O—P—O assimétrico/simétrico destacados.

4.6. Espectroscopia UV-Vis – reflectância difusa

Os pós microcristalinos dos compostos $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$ **1-aP**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-mP}$ **1-mP** e $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-am}$ **1-am** obtidos tiveram seus espectros eletrônicos de refletância difusa medidos na região de 400 à 800 nm e, após, a transformação Kubelka-Munk⁸⁸ foi realizada (Figura 14). Nos compostos **1-aP**, **1-mP** e **1-am**, o átomo de Co^{II} possui geometria aproximadamente tetraédrica, apresentando uma coloração azul característica⁸⁹ (observada em **1-mP**, Seção 4.2) e há uma pequena diferença na tonalidade da cor azul dos compostos e a espectroscopia UV-Vis de refletância difusa foi utilizada para comparação da energia de absorção. O átomo de Co^{II} na geometria tetraédrica tem configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^7$ com um estado fundamental 4A_2 .⁹⁰ Os compostos tem espectros similares e a maior absorbância das bandas indicam uma intensidade de cor maior, com **1-mP** > **1-aP** > **1-am**. As transições $^4A_2(\text{F}) \leftarrow ^4T_1(\text{P})$

dominam o espectro de absorção dos compostos, as quais são típicas para Co^{II} com geometria tetraédrica.^{91,92}

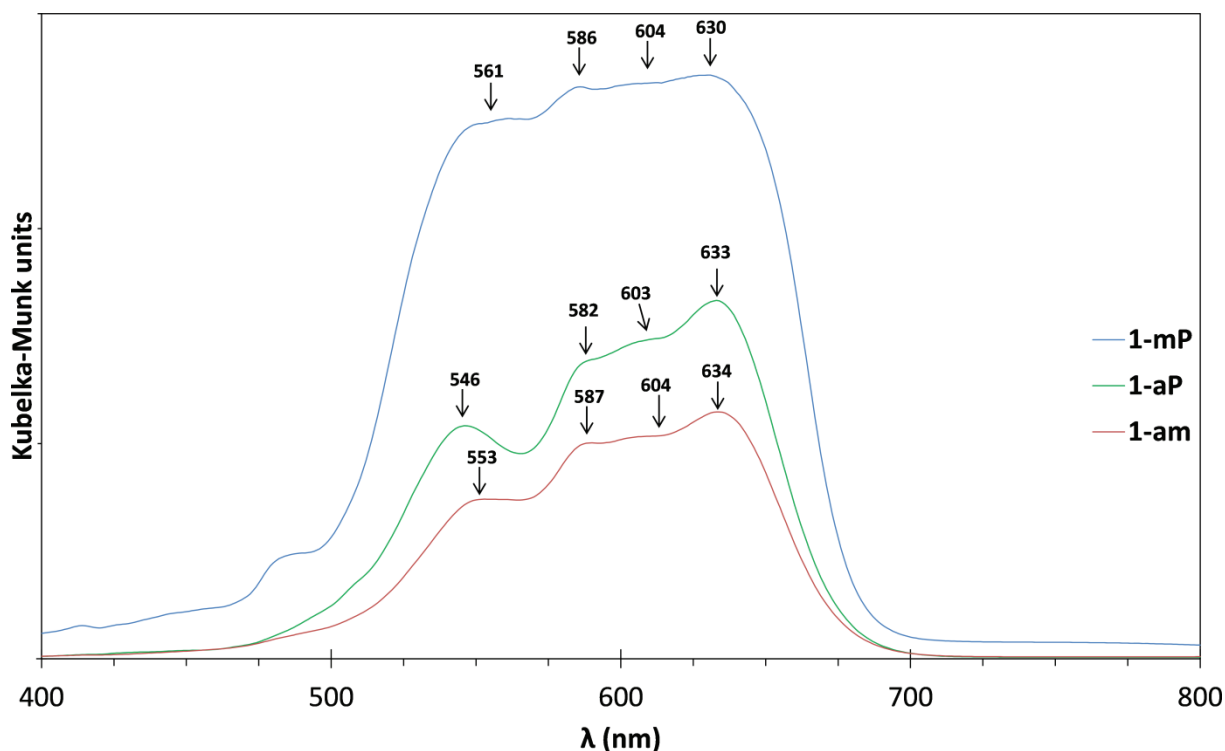


Figura 14. UV-Vis de reflectância difusa de **1-aP**, **1-mP** e **1-am**.

4.7. Análise termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para estudar a estabilidade térmica dos polímeros de coordenação e diferenciar os comportamento térmico dos compostos $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$ **1-aP**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-mP}$ **1-mP**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-am}$ **1-am**, $[\text{Cu}(\text{XBPP})]$ **2** e $[\text{Zn}(\text{XBPP})]\text{-aP}$ **3-aP**. Se observando a Tabela 5, os compostos **1-aP**, **1-mP**, **1-am** e **3-aP** (Figura 15) tiveram o passo de decomposição observado com perda de massa de 41,26%, 568 – 589 °C; 35,41%, 567 – 584 °C; 33,87%, 543 – 575 °C; 35,84%, 538 – 570 °C respectivamente, similar aos 34,79% (37,63 % para **3-aP**) calculados para a saída dos grupamentos fenilas ligados ao átomo de P do ligante XBPP, $[\text{CoO}_2\text{PhPCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2] \rightarrow [\text{CoO}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PO}_2]$ (em detalhe na Figura 15). Há uma pequena perda de massa em 32 °C para **1-aP** e em 43 – 69 °C para **1-am**, provavelmente ao composto amorfo não ser bem estruturado e pela falta das interações cristalinas, se decompondo em mais baixa temperatura. Também é

observada uma perda de massa em **1-am** após os 625 °C indicando mais de uma etapa na decomposição para fosfato de cobalto, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ciclo-tetrafosfato de cobalto) observada pela análise de resíduo (Figura S27, seção 9.3 dos Anexos). O polímero de coordenação **2**, teve um passo de decomposição observado com perda de massa de 47,23% em 397 – 480 °C é similar aos 51,42% calculados para a saída dos grupamentos fenila ligados ao átomo de P e a decomposição do anel benzênico central do ligante XBPP. O composto **3-aP**, teve um passo de decomposição observado com perda de massa de 35,84%, similar ao esperado a decomposição do ligante XBPP (34,29%). Essa perda de massa é similar aos compostos **1-aP**, **1-mP** e **1-am**, que possuem mesma fórmula molecular com geometria tetraédrica do átomo metálico. Os termogramas individuais completos estão dispostos no Anexo.

Tabela 5. Temperaturas, perdas de massa experimentais/calculadas e fragmentos dos TGAs de **1-aP**, **1-mP**, **1-am**, **2** e **3-aP**.

| | Temperatura | Experimental | Calculado | Fragmento |
|--|-------------|--------------|-----------|--|
| [Co(XBPP)]- aP , 1-aP | 568 – 589 | 41,26 % | 34,79 % | [CoO ₂ PhPCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂] → [CoO ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PO ₂] |
| [Co(XBPP)]- mP , 1-mP | 567 – 584 | 35,41 % | 34,79 % | [CoO ₂ PhPCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂] → [CoO ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PO ₂] |
| [Co(XBPP)]- am , 1-am | 543 – 575 | 33,87 % | 34,79 % | [CoO ₂ PhPCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂] → [CoO ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PO ₂] |
| [Cu(XBPP)], 2 | 397 – 480 | 47,23 % | 51,42 % | [CoO ₂ PhPCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂] → [CoO ₂ PCH ₃] |
| [Zn(XBPP)]- aP , 3-aP . | 538 – 570 | 35,84 % | 34,29 % | [ZnO ₂ PhPCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂] → [CoO ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PO ₂] |

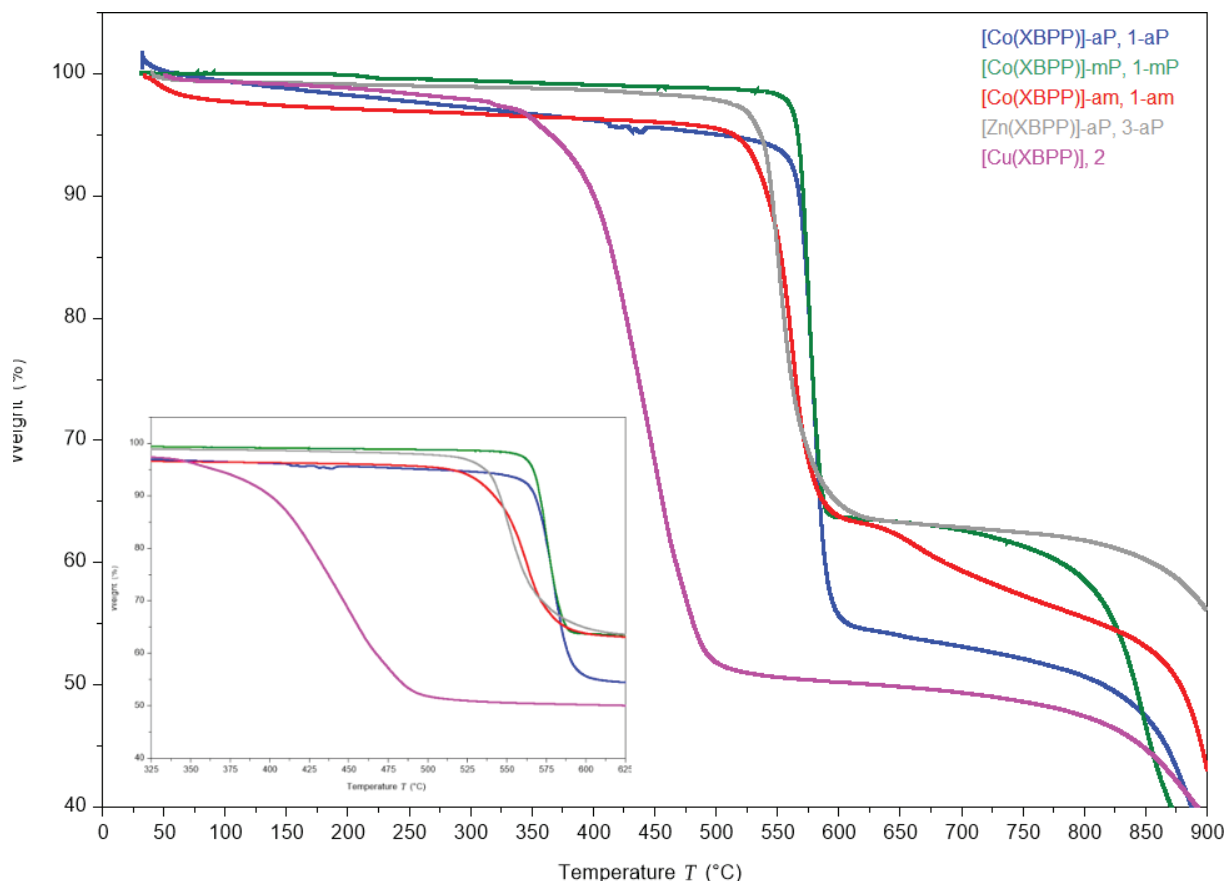


Figura 15. TGA comparativo entre 0-900 °C para os composto [Co(XBPP)]-aP **1-aP** (azul), [Co(XBPP)]-mP **1-mP** (verde), [Co(XBPP)]-am **1-am** (vermelho), [Zn(XBPP)]-aP **3-aP** (cinza) e [Cu(XBPP)] **2** (rosa). No *inset* é mostrada a faixa referente a degradação do ligante XBPP.

4.8. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial pode fornecer informações termodinâmicas úteis para a determinação de polimorfismo e transições de fase cristalina.⁹³ O primeiro ciclo foi iniciado em temperatura ambiente e então resfriado a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois em uma primeira tentativa, foi observado que há um evento muito próximo da temperatura inicial da análise. A amostra então foi aquecida de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando ocorre a troca para o próximo ciclo e ocorre o resfriamento e aquecimento nos mesmos parâmetros. O composto [Co(XBPP)]-aP **1-aP** não exibe nenhum evento de transição para a cela monoclinica de [Co(XBPP)]-mP **1-mP** (Figura 16), o que poderia ocorrer porque **1-mP** é gerado a partir do tratamento térmico de **1-aP** em uma reação hidrotermal. A mudança na temperatura da reação (refluxo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em **1-aP** para hidrotermal a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ em **1-mP**) fornece mais energia para que haja uma mudança conformacional no composto e o resfriamento gradativo permite que as moléculas se

acomodem ordenadamente. A pressão dentro do reator na reação de hidrotermal não é alta e não influencia tanto no rearranjo das moléculas. O único evento observado é a perda de umidade. O termograma do DSC de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 17) foi medido e exibe um evento endotérmico em 52 – 69 °C, atribuído a saída das oito moléculas de água do composto para formar o composto $[\text{Co}(\text{XBPP})]$ -am **1-am**. A energia calculada é de 406,2 kJ mol⁻¹. Os ciclos subsequentes não mostram nenhum outro evento. O composto **1-am** também foi analisado e não foi observado evento de transição de fase (Figura 18).

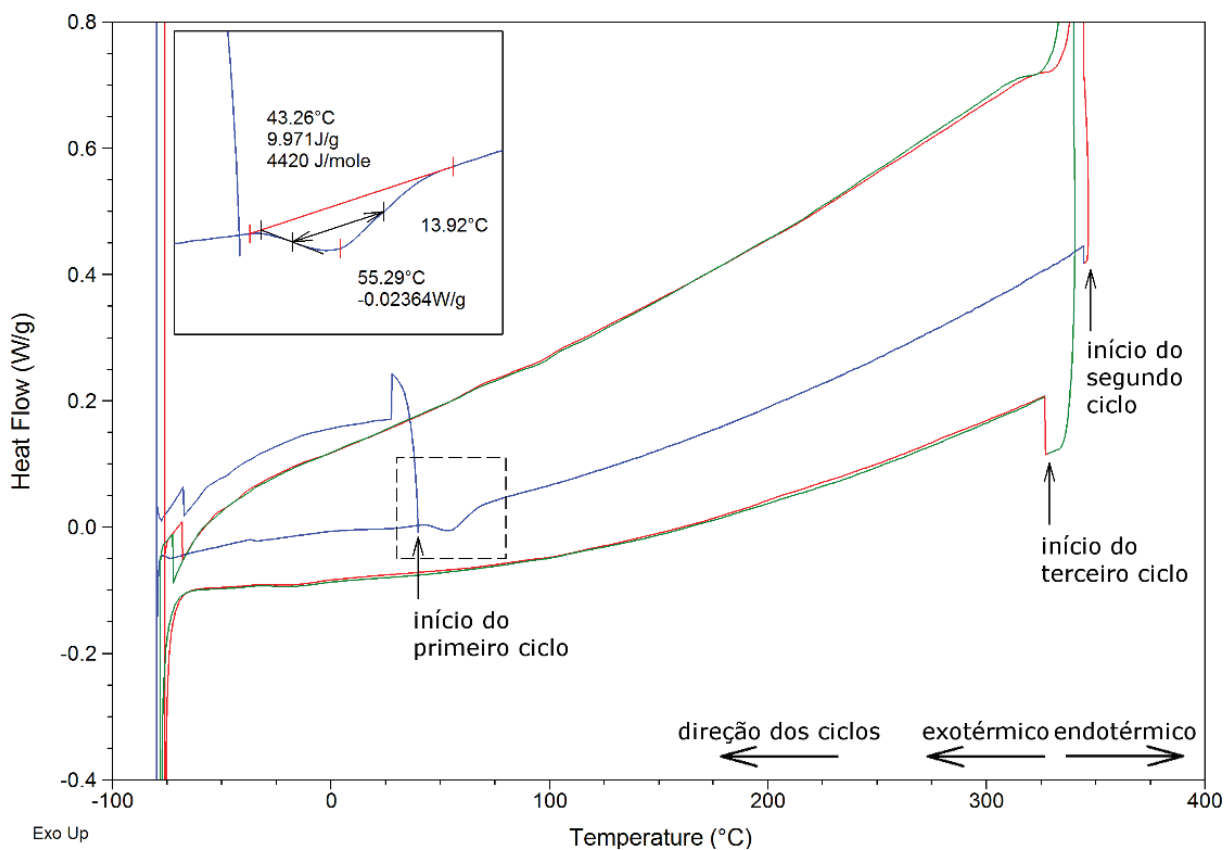


Figura 16. DSC of **1-aP**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]$ -**aP** ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CoO}_4\text{P}_2$). Ciclos: primeiro (azul); segundo (vermelho); terceiro (verde). O *inset* mostra em detalhe o evento de pequena perda de umidade, pois o composto **1-am** é muito higroscópico e se hidrata na preparação da amostra para a análise de DSC.

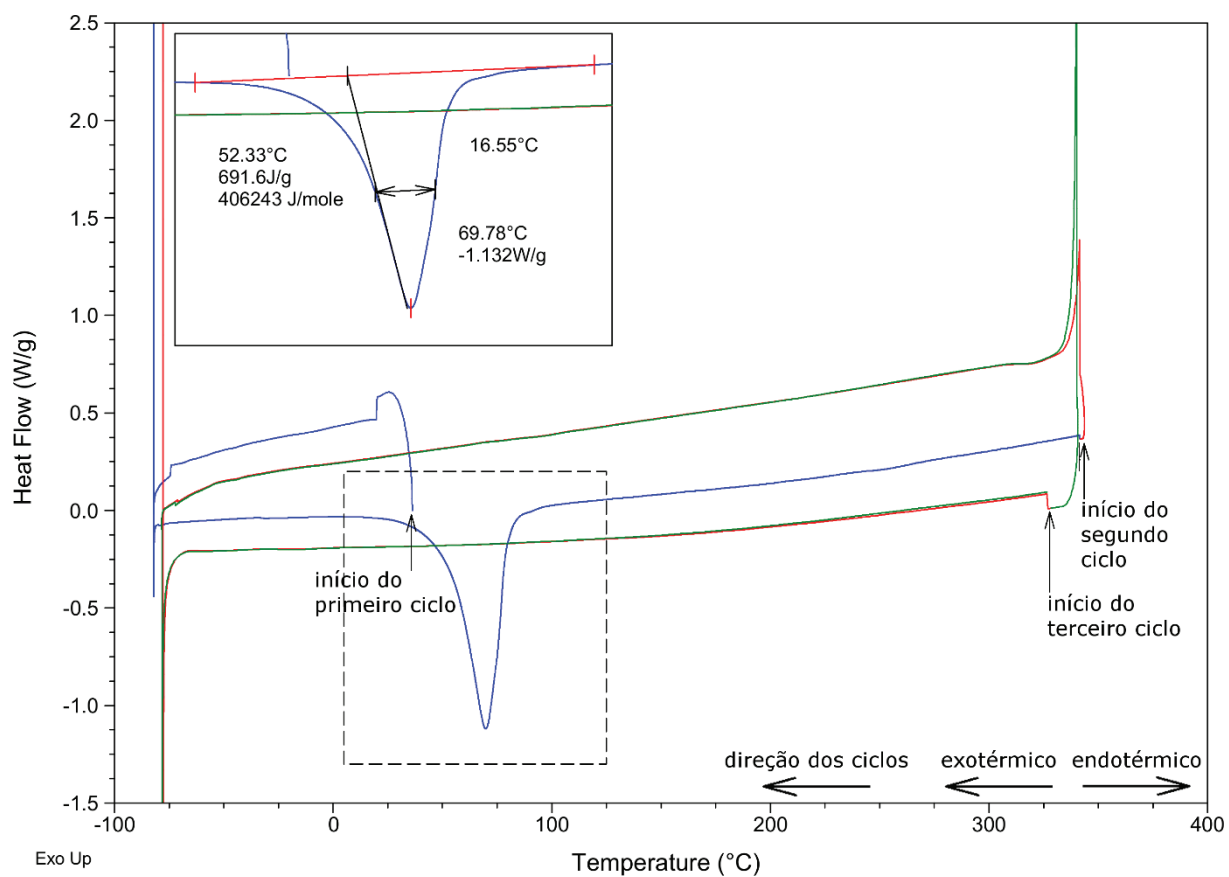


Figura 17. DSC de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{CoO}_{12}\text{P}_2$). Ciclos: primeiro (azul); segundo (vermelho); terceiro (verde). O *inset* mostra em detalhe o evento de saída das oito moléculas de água do composto hidratado para a formação do composto desidratado **1-am**.

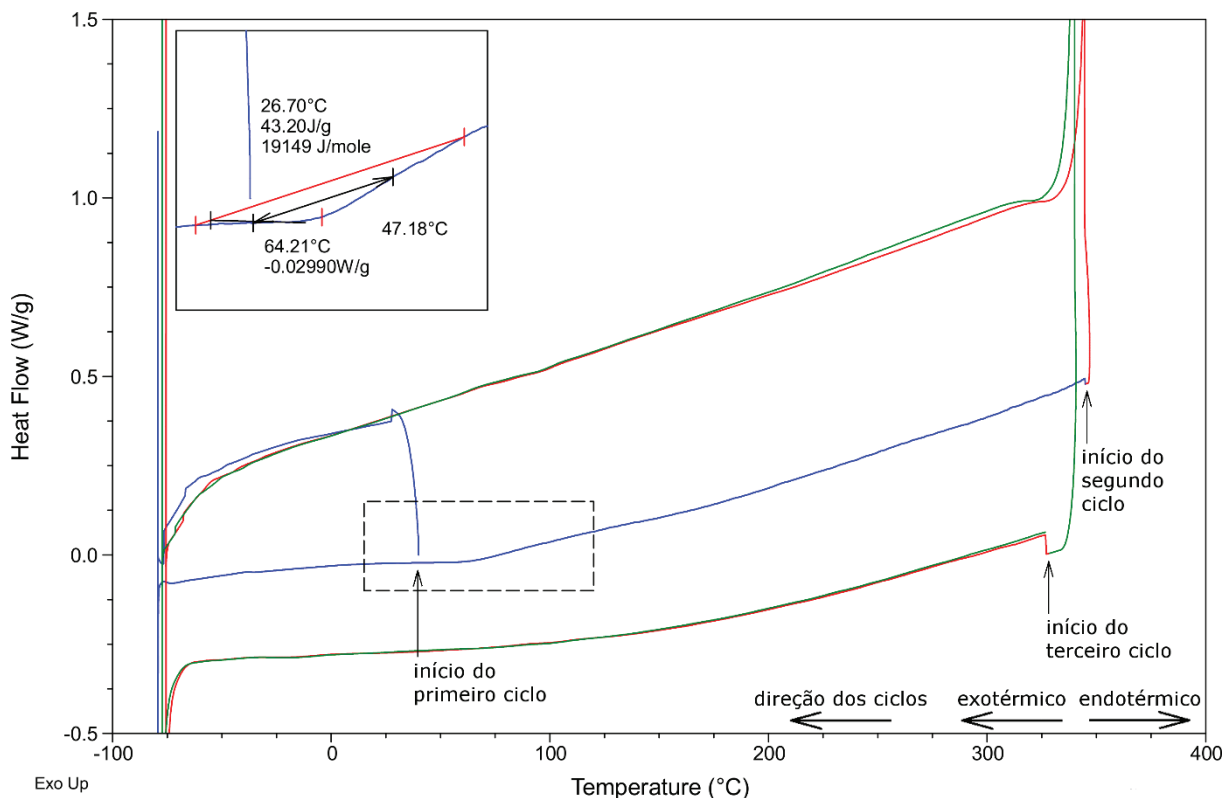


Figura 18. DSC of **1-am**, [Co(XBPP)]-am ($C_{20}H_{18}CoO_4P_2$). Ciclos: primeiro (azul); segundo (vermelho); terceiro (verde). O *inset* mostra em detalhe o evento de pequena perda de umidade, pois o composto **1-am** é muito higroscópico e se hidrata na preparação da amostra para a análise de DSC.

4.9. Energia de ligação por cálculos baseados na Teoria Quantum de átomos em moléculas (QTAIM).

Foi utilizada a QTAIM⁹⁴ para estimar a energia envolvida na formação do composto **1-am**, através do valor das energias de dissociação das ligações **Co—OH₂** e ligações de hidrogênio presentes no composto [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O e das energias de associação das ligações **Co—O** em [Co(XBPP)] e classificá-las quanto ao seu caráter covalente ou iônico. Os valores obtidos para a energia final foram de 559 kJ mol⁻¹ e são relativos somente a diferença entre a associação e dissociação de ligações, desconsiderando forças de empacotamento. Esse valor é superior ao obtido na análise de DSC (seção 4.8) de 398 kJ mol⁻¹, para [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O → **1-am**, o que demonstra a dificuldade em calcular teoricamente a energia dessas ligações no estado sólido. Os dados completos obtidos e as representações dos modelos podem ser observados no Anexo (seção 9.4).

A classificação das ligações foram determinadas a partir dos parâmetros da densidade eletrônica total no ponto crítico de ligação ρ e o seu *Laplacian*, $\nabla^2\rho=\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3$ ⁹⁵ ($\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ são os três *non-zero eigenvalues of the Hessian matrix*), a energia cinética (H), a razão entre λ_1/λ_3 ,⁹⁵ e o grau de ligação ($BD = H/\rho$). Para **1-mP** e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os baixos valores de $\rho > 0$ e os valores positivos de $\nabla^2\rho$ indicam um ligação do tipo iônica,^{96,97} mas o valor negativo e próximo a zero da densidade de energia cinética (H) e $|\lambda_1/\lambda_3|>1$ indicam que a densidade eletrônica está concentrada no espaço interatômico, correspondendo a uma interação covalente.⁸⁴ As ligações são classificadas como de camada fechada transitória (região II),^{98,99} ou seja, interações com caráter parcial eletrostático e parcial covalente.¹⁰⁰ Entretanto, isso não é esperado para as ligações de hidrogênio em particular, mas o valor da razão $|\lambda_1/\lambda_3|$ está próximo a 1, o que indica que o caráter covalente é bastante fraco.⁸⁵

Os valores de todas as energias das ligações foram estimados a partir da densidade de energia potencial (V) nos pontos críticos de ligação (BCP) através da correlação de Espinosa (Equação 3),¹⁰¹ que analisa a mudança na densidade eletrônica interatômica¹⁰² nas interações intra- e intermoleculares e é utilizada para determinar a energia empírica de ligações de hidrogênio^{103,104} de coordenação^{105–107} e homopolares.¹⁰⁸ A energia final (ΔH) das estruturas é calculada pela diferença entre as energias de associação das ligações **Co—O** e das energias de dissociação das ligações **Co—OH₂** e de ligações de hidrogênio somadas (Equação 4).

$$E[\text{au}] = \frac{1}{2}V(r) \approx E[\text{kJ mol}^{-1}] = 1312,75V(r)$$

Equação 3. Correlação de Espinosa.¹⁰⁹ E é a energia da interação interatômica em a.u. *Hartrees* e $V(r)$ é a densidade de energia potencial no ponto crítico.

$$\Delta H = \sum H(\text{energia de associação de ligações}) - \sum H(\text{energia de dissociação de ligações; Co—OH}_2 + 2\text{-ligações de hidrogênio})$$

Equação 4. Equação de cálculo da energia final. Os valores de energia das ligações de hidrogênio são duplicados por causa da operação de simetria inversão que há na molécula. Os valores das ligações **Co—OH₂** operadas por simetria já são obtidas no AIMALL e inclusas na somatória.

O valor estimado para a energia final foi de 559 kJ mol^{-1} (Anexo, seção 9.4, Tabela S1) e é relativo somente a diferença entre a associação e dissociação de

ligações, desconsiderando forças de empacotamento. Esse valor mostra uma diferença de 161 kJ mol⁻¹ entre o cálculo computacional e o valor obtido na análise de DSC (seção 4.8), que foi de 398 kJ mol⁻¹, para [Co(OH₂)₆](XBPP)·2H₂O → **1-am**. Essa diferença é devido a dificuldade em se calcula as energias no estado sólido em polímeros de coordenação. milar a, estando na mesma ordem de magnitude e considerado razoável.

4.10. Adsorção de N₂ e vapor de água no composto **1-am** - BET

A análise de adsorção de gás N₂ (77 K) e quimissorção de vapor de água (273 K) foi realizada no composto amorfo [Co(XBPP)]-am **1-am** para verificação da existência de poros na estrutura e o perfil de adsorção das moléculas de água (Figura 19). A isoterma de **1-am** é do tipo II, característica de compostos não porosos ou com macroporosidade.¹¹⁰ A área de superfície de **1-am** é de 7,3732 m² g⁻¹, com volume de poro de 0,0416 cm³ g⁻¹, observando uma quantidade adsorvida na isoterma de N₂ (77 K) de 26,8706 cm³ g⁻¹ (3,25 % em peso) em pressão de 0,9847 atm. A flexibilidade do ligante XBPP promove um empacotamento denso da estrutura, ocasionando a ausência de microporos e poros permanentes, corroborada pelo pequeno volume dos poros obtidos na análise, diferente de como visto em polímeros de coordenação que colapsam mas regeneram com a indução das condições iniciais.¹¹¹

Para a quimissorção de vapor de água, **1-am** adsorve uma quantidade menor de água em baixa pressão, mas a partir de 0,85 P/P₀ (P₀ = pressão de saturação da água) há um aumento significativo na quimissorção. O átomo de Co^{II} em **1-am** está em geometria tetraédrica, cercado pelos ligantes que dificultam a interação com as moléculas de água e somente após a adsorção de certa quantidade de água a estrutura se rearranja, facilitada pelo tamanho e flexibilidade do ligande,³ e há o aumento na quimissorção. A isoterma de adsorção de água mostra uma adsorção de 858,7215 cm³ g⁻¹ em pressão 0,9063 P/P₀, que corresponde a 17 equivalentes de H₂O/Co^{II} adsorvidos. O esperado era de 8 equivalentes de água por átomo metálico e a adsorção mais alta é devido a **1-am** ser muito higroscópico e se solubilizar facilmente, principalmente a baixa temperatura na qual a medida foi realizada (273 K), restando a solução do composto observada no tubo de análise.

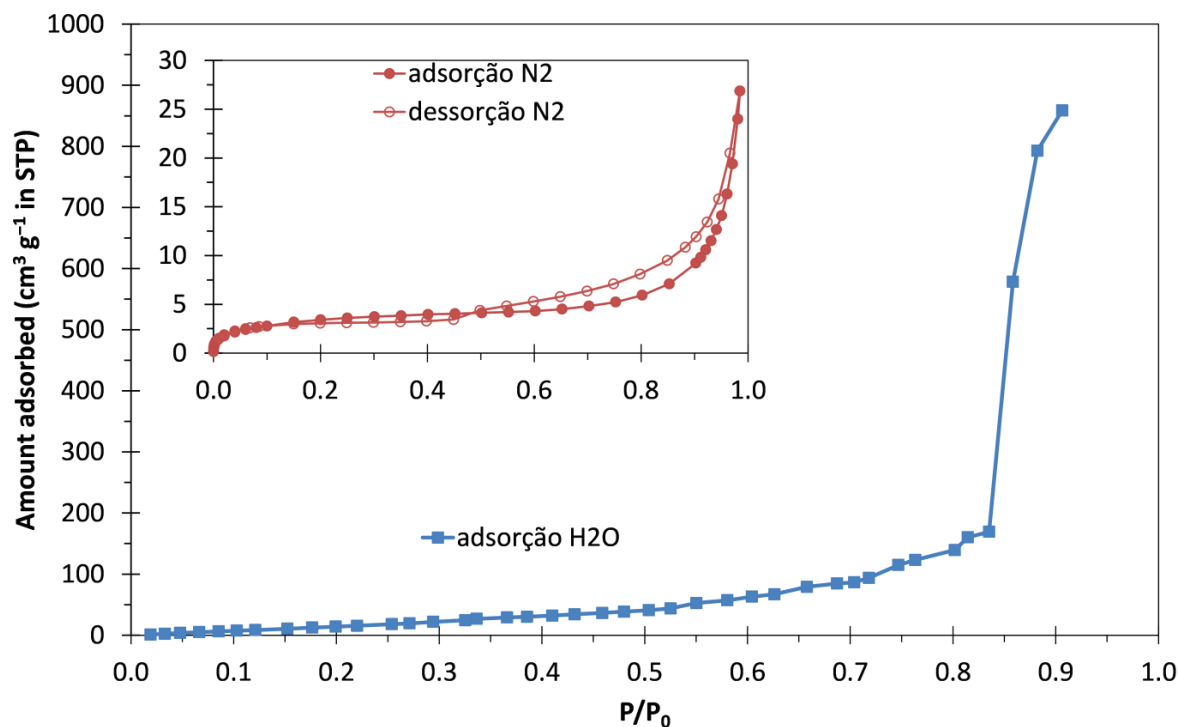


Figura 19. Isotherma de adsorção de vapor de H₂O à 273 K ($P_0 = 0,006$ atm, 0,6113 kPa) (quadrados azuis) e isoterma de adsorção (círculos vermelhos fechados) e dessorção (círculos vermelhos abertos) de gás N₂ a 77 K ($P_0 = 101,32$ kPa) para **1-am**.

4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Os compostos **1-aP**, **1-mP** e **1-am** são sintetizados em temperaturas diferentes e exibiram padrões de difração de raios X em pó diferentes, sendo **1-aP** e **1-mP** cristalinos enquanto que **1-am** é amorfo. Devido a essas diferenças é possível que as suas morfologias também sejam diferentes devido aos seus arranjos conformacionais distintos. Para investigar se há diferenças e possíveis mudanças na morfologia, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (Figura 20).

A análise mostrou que as partículas do composto [Co(XBPP)]-aP (**1-aP**) (Figura 20-a), são pequenas placas com espessura de 0,1 μm e tamanho de comprimento e largura entre 0,5 – 4,0 μm que se juntam formando aglomerados (com altura, largura e comprimento >50 μm). Essa morfologia se deve a rápida reação em temperatura de refluxo, ocasionando o crescimento rápido dos cristalitos. As placas indicam um crescimento bidimensional ocasionado pelo ligante bidentado XBPP que possivelmente liga uma cadeia a outra na estrutura.

Para o composto [Co(XBPP)]-am **1-am** (Figura 20-b), foram observadas aglomerados de placas com espessura de 0,5 μm e tamanhos a partir de 4,0 μm de

comprimento e largura. O composto **1-am** é preparado a partir da desidratação das placas do composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A morfologia de mantém após a desidratação, mas a saída das moléculas de água provavelmente cria várias estruturas intermediárias que se diferem entre si, fazendo com que a cristalinidade seja perdida. A permanência das placas pode indicar que a estrutura desidratada formada seja bidimensional, mas talvez não seja a mesma estrutura em todo o sólido.

O composto $[\text{Co}(\text{XBPP})]$ -mP **1-mP** (Figura 20-c) exibiu blocos azuis com espessura de 0,5 μm e tamanhos entre 100 – 350 μm para comprimento e largura, após ser submetida a reação hidrotermal, com aquecimento a 170 °C e resfriamento lento, permitindo que os cristais crescessem para tamanhos maiores. A formação de placas corrobora o crescimento bidimensional vista na estrutura determinada por SCXRD (Seção 4.2).

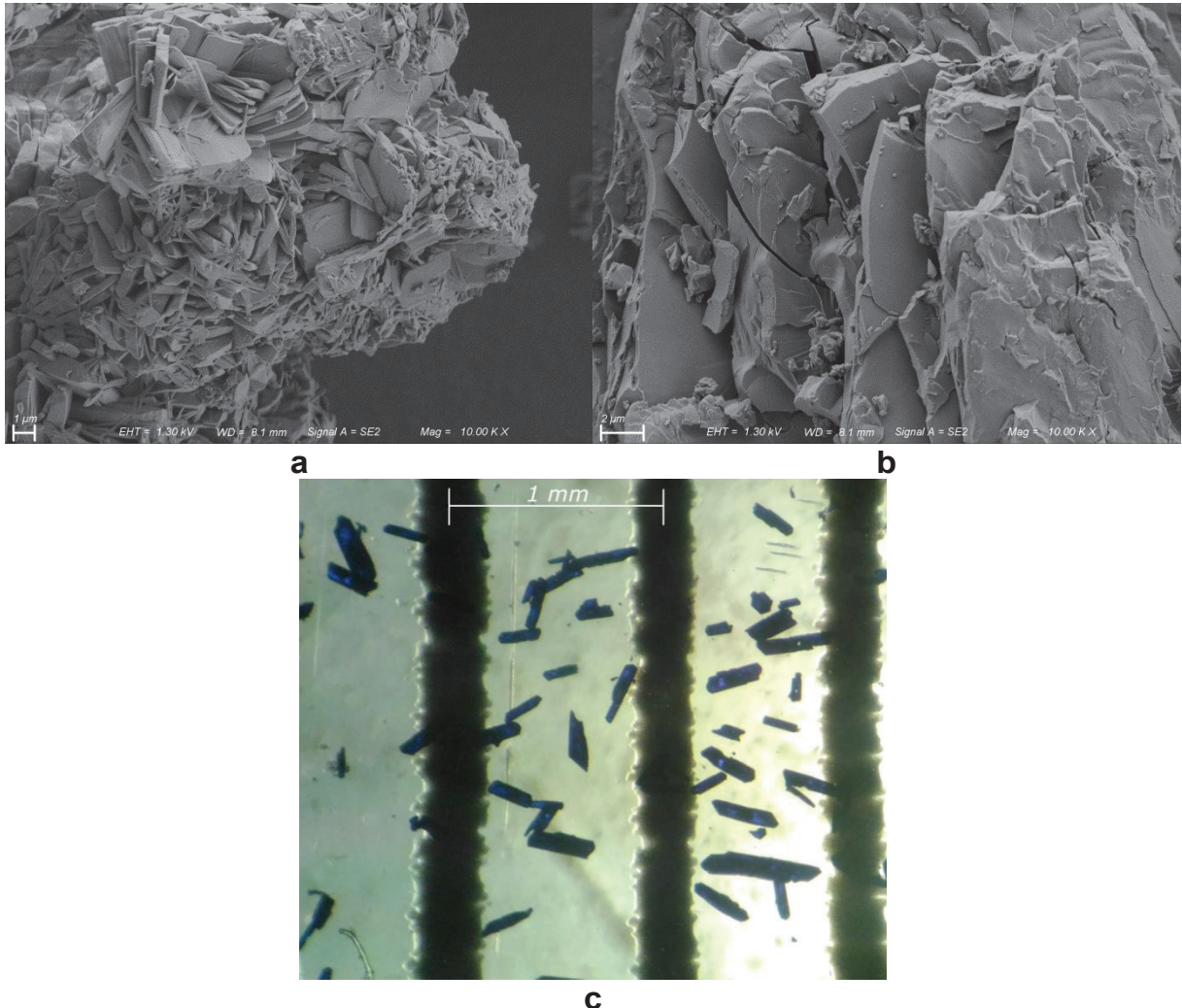
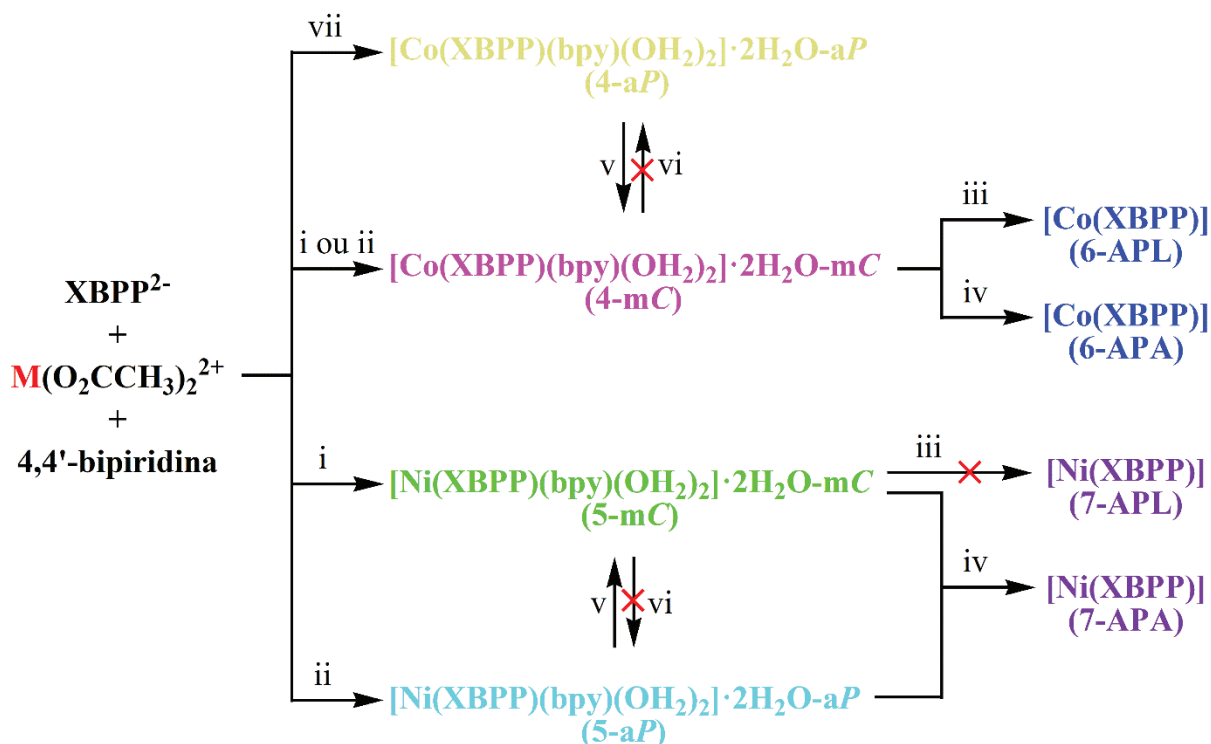


Figura 20. MEV utilizando 1,3 kV em magnificação de 10.000x. (a) composto **1-aP** - aglomerado de placas com 0,5 – 4,0 μm; (b) composto **1-am** – camadas de placas com tamanho 4,0 μm e maiores.; (c) foto dos cristais de **1-mP** – blocos azuis com 100 – 350 μm. Os cristais foram colocados sobre uma régua de plástico com marcações de 1 mm (traços pretos).

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO E NÍQUEL CONTENDO 4,4'- BIPIRIDINA – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese dos compostos



Esquema 2. Rota sintética dos compostos com biperidina. (i) aquecimento a 50 °C; (ii) banho de gelo; (iii) aquecimento em forno a 300 °C; (iv) lavagem com metanol a 50 °C; (v) aquecimento a 50 °C/H₂O; (vi) banho de gelo/H₂O; (vii) adição total direta dos reagentes. APL = ativado por lavagem; APA = ativado por aquecimento.

O Esquema 2 mostra a rota sintética realizada para os compostos contendo o co-ligante 4,4'-biperidina. Através da complexação entre a solução aquosa do sal de amônio do ligante XBPP, (NH₄)₂(O₂PPhCH₂C₆H₄CH₂PhPO₂) e a solução aquosa de acetato de cobalto ou acetato de níquel, foram obtidos quatro novos compostos de fórmulas [Co(XBPP)(bpy)(O₂H)₂]·2H₂O **4-mC**, [Ni(XBPP)(bpy)(O₂H)₂]·2H₂O-mC **5-mC**, [Ni(XBPP)(bpy)(O₂H)₂]·2H₂O-aP **5-aP** e [Co(XBPP)(bpy)(O₂H)₂]·2H₂O-aP **4-aP** (XBPP = (O₂PPhCH₂C₆H₄CH₂PhPO₂)²⁻; bpy = 4,4'-biperidina, N₂C₁₀H₈) com diferentes condições de reação. A diferença da solubilidade entre reagentes e produtos permite a separação do precipitado (produto de interesse) por filtração. A biperidina atua como um pilar conectando as camadas e sua posterior retirada com processos de lavagem

com metanol ou aquecimento pode deixar vacâncias nas estruturas que sejam capazes de armazenar moléculas de gases, ativando os compostos para a adsorção de N₂. A ativação dos compostos é discutida com mais detalhes na seção 5.7. Os parâmetros básicos das estruturas cristalinas estão na Tabela 2, seção 3.12.16.

O composto **4-mC** foi obtido em ambas condições de reação, banho de gelo ou aquecimento a 50 °C. Os reagentes foram adicionados ao meio reacional por gotejamento, mantendo a concentração local controlada e ocorrendo a precipitação de sólido de cor rosa, que foi separado por filtração. Cristais róseos em forma de placas junto com sólido rosa foram obtidos através da lenta evaporação do filtrado de cor rosa. O tratamento térmico do precipitado em reação hidrotermal formou um sólido azul escuro, identificado como o composto sem bipyridina, [Co(XBPP)]. O composto **4-mC** pode ter as moléculas de bipyridina retiradas facilmente e ambos os métodos utilizados (lavagem com metanol quente; aquecimento) obtiveram sucesso, se obtendo os compostos [Co(XBPP)-APL (**6-APL**) (APL = ativado por lavagem) e [Co(XBPP)-APA (**6-APA**) (APA = ativado por aquecimento)]. O composto **5-mC** foi obtido em reação com temperatura a 50 °C e com baixa concentração da solução de bipyridina, ocorrendo a precipitação de sólido verde claro separado por filtração. A baixa concentração da solução de bipyridina é importante porque uma concentração elevada desloca rapidamente o equilíbrio e leva a formação do composto **5-aP**, que precipita imediatamente. A formação do composto é lenta, por isso a reação é deixada por algumas horas em agitação para garantir o máximo de rendimento possível. Cristais verdes em forma de placas foram obtidos através do tratamento térmico do precipitado em reação de hidrotermal. A evaporação lenta do filtrado de cor verde ocasionou a precipitação somente de sólido verde claro, identificado como o composto **5-mC**. A retirada da molécula de bipyridina em **5-mC** não é fácil. Somente o método de aquecimento obteve sucesso, com a formação do composto [Ni(XBPP)-APA (**7-APA**) e o método de lavagem com metanol quente não surtiu efeito. Para o composto **5-aP**, a reação é conduzida em banho de gelo e a formação do composto é imediata assim que é adicionada a solução de bipyridina a reação. A reação é conduzida por pouco tempo para obtenção de rendimento satisfatório, pois um maior tempo de reação acaba formando o composto **5-mC**. O sólido azul claro formado de **5-aP** é retirado por filtração. A evaporação lenta da solução do filtrado (de cor verde) originou pó verde claro identificado como o composto **5-mC** e alguns cristais identificados

como o composto sem bpy, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O tratamento térmico do precipitado em reação hidrotermal formou um sólido verde claro identificado como o composto **5-mC**. Para a retirada da bipyridina do composto, apenas o método de aquecimento demonstrou sucesso, se obtendo o composto $[\text{Ni}(\text{XBPP})\text{-APA}$ (**7-APA**) e a lavagem com metanol quente resultou na formação do composto **5-mC**.

O composto **5-aP** pode ser convertido facilmente no composto **5-mC** por aquecimento, mas a formação de **5-mC** dessa maneira leva mais tempo do que se conduzido diretamente com os reagentes. A conversão também pode ser feita por lavagem com metanol, sem perda de rendimento. Entretanto, o composto **5-mC** não pode ser convertido para **5-aP** por resfriamento. Essas mudanças do composto **5-aP** para o composto **5-mC**, mas que não ocorrem no sentido inverso podem ser explicadas pela estabilidade dos compostos formados, uma vez que os dois compostos são formados a partir do composto $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{XBPP})^{2-}$ presente em solução na primeira etapa da reação entre o sal (amônio)*p*-(xilenodiila)bis(fenilfosfinato) e o acetato de níquel.

A repetição de algumas análises levou a uma nova descoberta. Durante a reação para obtenção do composto **4-mC**, a mudança brusca na concentração local pela adição total dos reagentes de uma vez só e não por gotejamento levou a formação de um novo composto de $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{O}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com cor salmão ao invés da rosa de **4-mC**. As características avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X em pó mostraram que o composto é similar a **5-aP** e por isso foi denominado **4-aP**.

5.2. Estruturas cristalinas dos polímeros de coordenação de phyllo-[di(aqua-κO)(bipiridina-κN'N)(p-xilenodiilabis(fenilfosfinato)cobalto(II))] dihidratado, phyllo-[Co(XBPP)(N₂C₁₀H₈)(OH₂)₂]·2H₂O (4-mC) e mC-phyllo-[di(aqua-κO)(bipiridina-κN'N)(p-xilenodiilabis(fenilfosfinato)níquel(II))] dihidratado, phyllo-[Ni(XBPP)(N₂C₁₀H₈)(OH₂)₂]·2H₂O (5-mC)

As estruturas isoestruturais cristalinas de $[\text{Co}(\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2)(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4-mC** e $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2)(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **5-mC** são polímeros de coordenação formados por cadeias bidimensionais entre os átomos de Co^{II} ou Ni^{II}

conectados pela coordenação dos átomos de oxigênio O11 (P—O) dos grupos fosfinato do ligante XBPP na direção cristalográfica *a* (ligação mononuclear do tipo “A”, seção 2.1) e pela coordenação dos átomos de nitrogênio do co-ligante neutro 4,4'-bipiridina atuando como pilares na direção cristalográfica *b*. Essas cadeias são interligadas por ligações de hidrogênios entre as moléculas de água solvatadas localizadas próximas aos átomos de oxigênio do ligante XBPP (O12, P=O) e das moléculas de água coordenadas ao átomo metálico (Figura 21). A estrutura completa é gerada por operação de simetria de inversão com o centro do anel benzênico do grupo xileno (—C₆H₄—) do ligante XBPP coincide com um centro de inversão e o ligante completo é gerado por simetria 0,5-*x*, 1,5-*y*, 1-*z*; o co-ligante bipiridina completo, as moléculas de água coordenadas que completam a esfera de coordenação do átomo metálico em geometria octaédrica e as moléculas de água solvatadas são geradas por operação de inversão com simetria 1-*x*, *y*, 1,5-*z*. As cadeias estendidas criadas pelo ligante XBPP e pelo co-ligante bipiridina se situam entre os demais centros de inversão da cela unitária. (Figura 22). Os átomos metálicos e o co-ligante bipiridina coincidem com um eixo 2-fold e há um glide *c* perpendicular ao eixo cristalográfico *b*. Estruturas similares com 4,4'-bipiridina encontradas na literatura possuem simetria mais baixa, triclínica P-1 (KAXYIT¹¹² e TIJQEI¹¹³) e apenas um caso com simetria mais alta, ortorrômbico C222₁ (C.S.D. ROVQAW¹¹⁴). As projeções de **5-mC** estão disponíveis no Anexo, seção 9.1.

As distâncias de ligação (Tabela 6) **M-OP**, **M-OH₂** e **M-N** (M = Co^{II}, **4-mC** ou Ni^{II}, **5-mC**) foram comparadas com compostos relacionados que possuam ligantes e modo de ligação semelhantes. Para **4-mC** e **5-mC**, ambos demonstram valores acima da faixa dos compostos relacionados na ligação do tipo **M-OP**. Para as ligações do tipo **M-OH₂** e **M-N**, o composto de Co^{II}, **4-mC** mostrou valores que ficaram dentro da faixa dos compostos relacionados, considerando os erros experimentais. Para o composto de Ni^{II}, **5-mC**, os valores observados estão abaixo da faixa dos compostos relacionados para as ligações **M-OH₂** e **M-N**. Complexos octaédricos de Co^{II} tem preferência por estabilizar em configuração de spin alto e os ligantes bipiridina e XBPP são de campo fraco,¹¹⁵ ocasionando uma distribuição assimétrica de spin alto dos elétrons *d* do átomo de Co^{II} (*d⁷*). O átomo de Co^{II} de spin alto tem raio iônico maior que o de Ni^{II} (0,88 e 0,83 Å, respectivamente) permite uma maior aproximação dos ligantes, observada pelas distâncias menores das ligações **M-OP**, **M-OH₂** e **M-N** em

5-mC em relação as ligações em **4-mC**. Existe um único exemplo de estrutura cristalina com o XBPP e 4,4'-bipiridina, $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{XBPP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (C.S.D. KAXYUF),²⁶ uma estrutura bidimensional com cadeias onduladas de $[\text{Cu}(\text{XBPP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ interconectadas por ligantes 4,4'-bipiridina e ligações de hidrogênio. As distâncias de ligação são de 1,973(4) Å para **Cu—OP** ($\text{Cu1—O2}=\text{Cu1—O2}'$), 2,576(5) Å para **Cu—OH₂** ($\text{Cu1—O3}=\text{Cu1—O3}'$), 2,022(6) Å para Cu1—N1 e 2,002(6) Å para $\text{Cu1—N2}''$ (' = $-x+1,5, y, -z+1,5$, '' = $x, y - 1, z$). A diferença entre as distâncias de Cu^{II} (**2**) quando comparadas com as estruturas estendidas de Co^{II} (**4-mC**) e Ni^{II} (**5-mC**) fica claro o efeito Jahn-Teller^{116,117} observado no átomo de Cu^{II} com configuração d^9 . As ligações de hidrogênio (Tabela 7) são consideradas de intensidade fraca,¹¹⁸ mas são fundamentais porque unem as redes bidimensionais na direção *c*, conferindo o caráter tridimensional da estrutura (Figura 23).

Ao comparar os compostos **4-mC** e **5-mC** com o composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$,¹⁵ o uso do co-ligante bidentado, 4,4'-bipiridina, no lugar do co-ligante monodentado, piridina, há uma mudança na forma com que as camadas se unem na estrutura. O átomo N2 da bipiridina coordenado ao metal por simetria em **4-mC** e **5-mC** liga as camadas formadas pelo ligante XBPP que antes eram interligadas por ligações de hidrogênio em $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$ (Figura 24). No composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$ o ligante XBPP atua como contra-íon e o centro metálico de Co^{II} é hexa coordenado por quatro oxigênios de moléculas de água, com distâncias **Co—OH₂** de 2,0507(11) e 2,0988(11) Å e duas moléculas de piridina em posições *trans*, com distância Co—N de 2,1900(13) Å. Os valores de distância de ligação são similares aos encontrados em **4-mC** para **Co—OH₂**, 2,0798(13) Å, mas são maiores que os valores encontrados para Co—N , 2,1096(18) e 2,1244(18) Å. Isso reflete o melhor caráter π acceptor do co-ligante bipiridina em relação ao co-ligante piridina.¹¹⁹ O co-ligante piridina é monodentado e não há possibilidade de ligação entre as cadeias, ocorrendo a formação de uma cadeia inorgânica unidimensional. O ligante XBPP conecta essas cadeias através de ligações de hidrogênio para formar então uma estrutura bidimensional (Figura 25). Portanto, o uso do co-ligante 4,4'-bipiridina em **4-mC** e **5-mC** não aumentou a dimensionalidade da estrutura em relação ao composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$.

Tabela 6. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para **4-mC** e **5-mC** e faixa de comprimentos de ligação de compostos relacionados encontrados no CSD.

| | 4-mC | 5-mC | Faixa de comprimento de ligação de compostos relacionados (Å) | |
|-----------------------------|---|---|---|--------------------------------|
| | [Co(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂]·2H ₂ O | [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂]·2H ₂ O | Compostos com Co ^{II} | Compostos com Ni ^{II} |
| Comprimentos de ligação (Å) | | | | |
| M—O1(OH ₂) | 2,0798(13) | 2,0511(10) | 2,027(3) – 2,360(6) | 2,067(4) – 2,109(8) |
| M—O11(O ₂ P) | 2,1881(12) | 2,1498(10) | 2,027(4) – 2,134(4) | 2,027(4) – 2,086(3) |
| M—N1 | 2,1096(18) | 2,0647(15) | 2,122(4) – 2,233(7) | 2,084(4) – 2,169(11) |
| M—N2 ^a | 2,1244(18) | 2,0754(15) | | |
| Ângulos de ligação (°) | | | | |
| O1-M1-N1 | 89,42(3) | 89,30(3) | | |
| O1-M1-O11 | 88,66(5) | 88,79(4) | | |
| N1-M1-O11 | 89,55(3) | 89,58(2) | | |
| O1-M1-O1 ^a | 178,85(7) | 178,59(6) | | |
| N1-M1-N2 | 180,0 | 180,0 | | |
| O11-M1-O11 ^a | 179,09(6) | 178,59(6) | | |

M = Co^{II} ou Ni^{II}. Simetria: ^ax, y+1, z.

CSD: Co^{II} – IJASIV,¹²⁰ PIXVIC, PIXVIC01;¹²¹ UDEZUA, UDIBAM,¹²² SINKUX, SINLAE¹²³; Ni^{II} – SINKIL, SINKOR,¹²³ RUVBUG, RUVCAN¹²⁴; FUXTAV, FUXTEZ.¹²⁵

Tabela 7. Parâmetros das ligações de hidrogênio para **4-mC** e **5-mC** (Å,°).

| D—H···A | d(D—H) | d(H···A) | d(D···A) | ∠(DHA) |
|----------------------------|---------|----------|------------|--------|
| 4-mC | | | | |
| O1—H1WA···O12 | 0,73(3) | 2,05(3) | 2,7336(19) | 156(3) |
| O1—H1WB···O2 ^a | 0,89(3) | 1,75(3) | 2,630(2) | 167(3) |
| O2—H2WA···O11 | 0,84(3) | 2,21(3) | 2,9689(19) | 151(2) |
| O2—H2WB···O12 ^b | 0,82(3) | 1,93(3) | 2,7392(19) | 171(3) |
| 5-mC | | | | |
| O1—H1WA···O12 | 0,81(2) | 1,96(2) | 2,7261(15) | 156(2) |
| O1—H1WB···O2 ^a | 0,85(2) | 1,80(2) | 2,6330(16) | 166(2) |
| O2—H2WA···O11 | 0,81(3) | 2,23(3) | 2,9631(16) | 150(2) |
| O2—H2WB···O12 ^b | 0,82(3) | 1,93(3) | 2,7399(15) | 169(2) |

^a1-x, y, 1,5-z; ^bx, 2-y, -0,5+z.

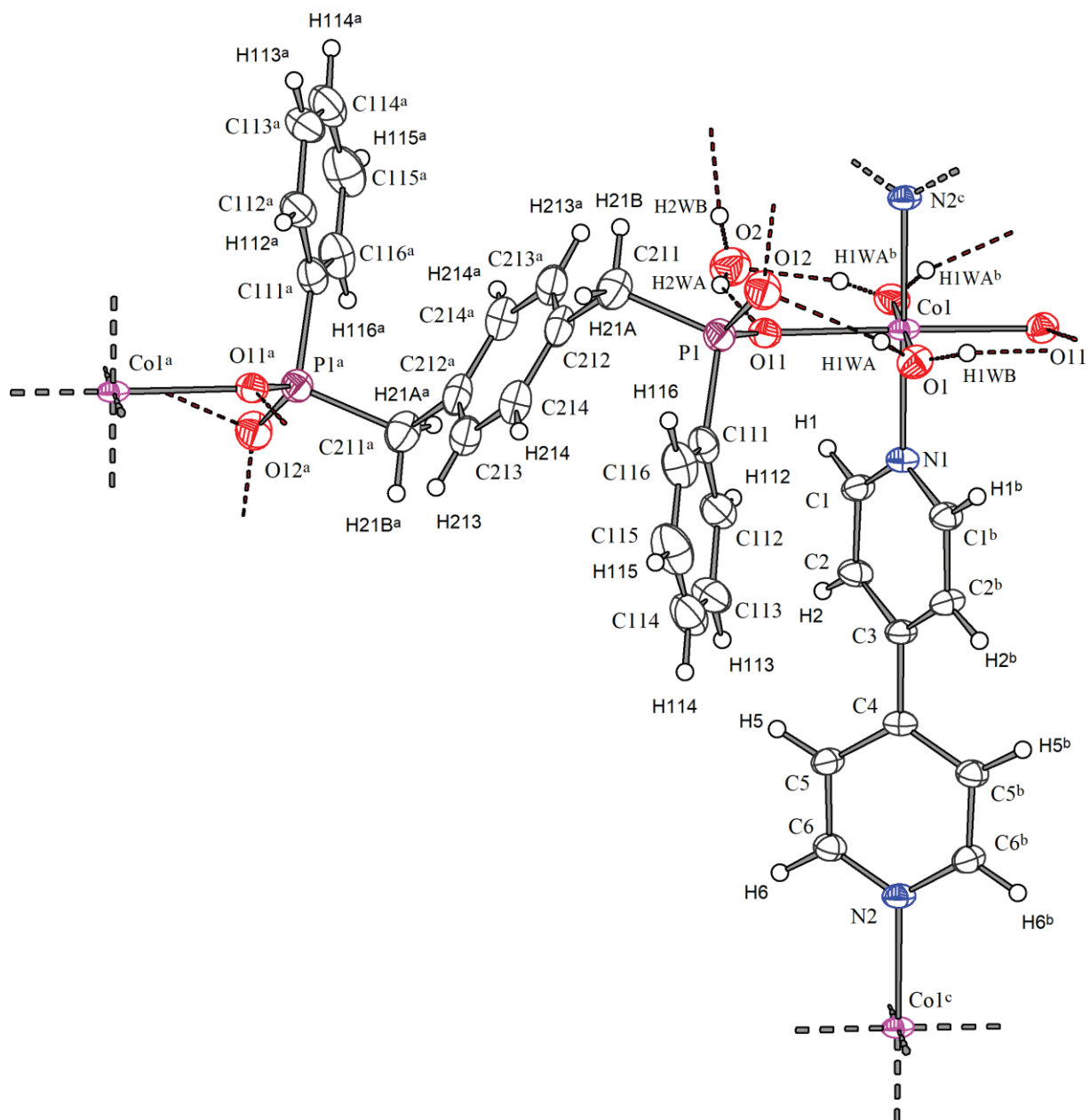


Figura 21. Projeção da parte assimétrica da estrutura estendida de **4-mC**. As linhas vermelhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Probabilidade de elipsoides: 75%. Simetria: ^a0,5-x, 1,5-y, 1-z; ^b1-x, y, 0,5-z; ^cx, 1+y, z.

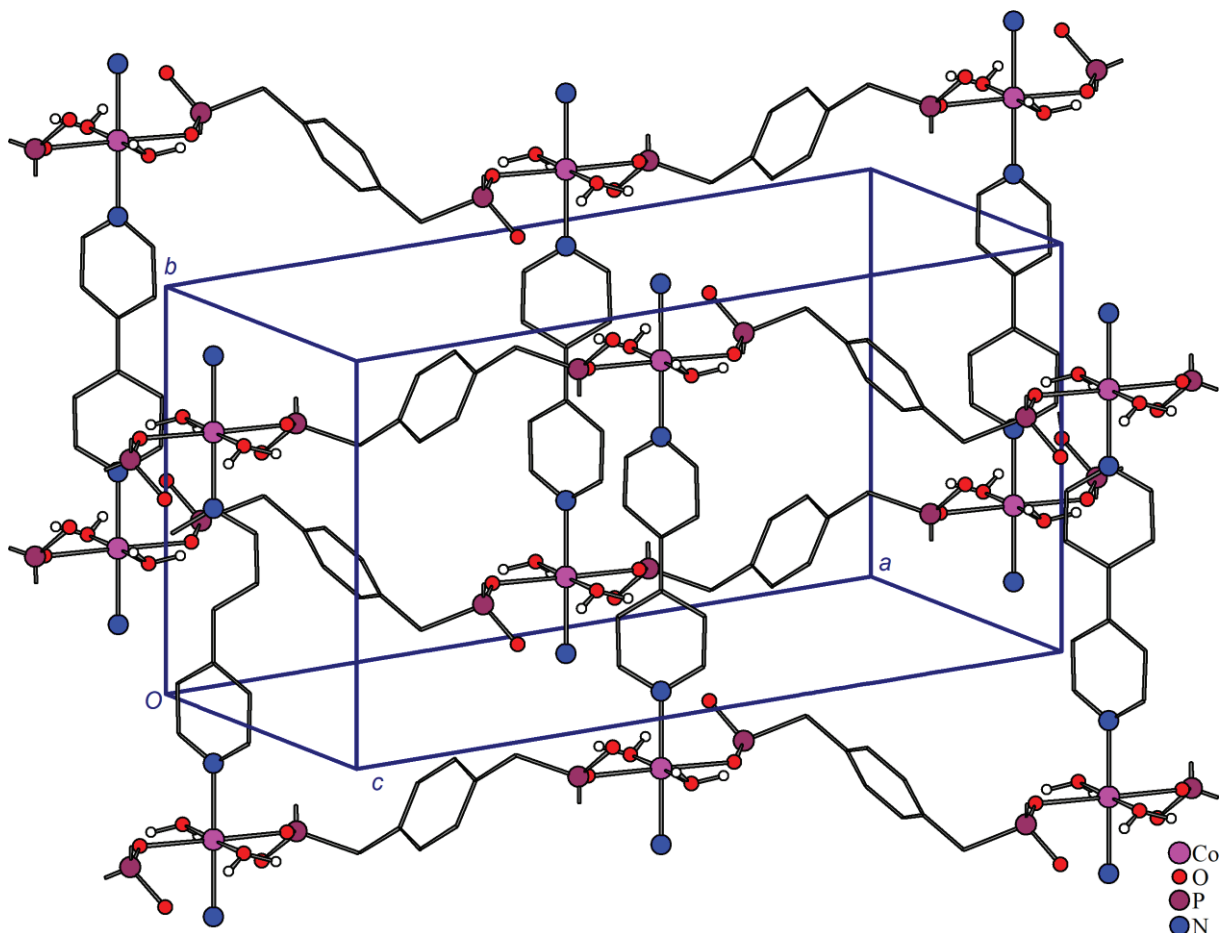


Figura 22. Empacotamento de **4-mC**, evidenciando o plano cristalográfico bidimensional *ab* formado pelos átomos de Co^{II} interligados em forma de cadeias pelos ligantes XBPP e co-ligantes bipyridina. Os grupos fenila (C111 a C116) dos fosfinatos, as ligações de hidrogênio e as moléculas de água solvatadas foram omitidas para clareza. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.

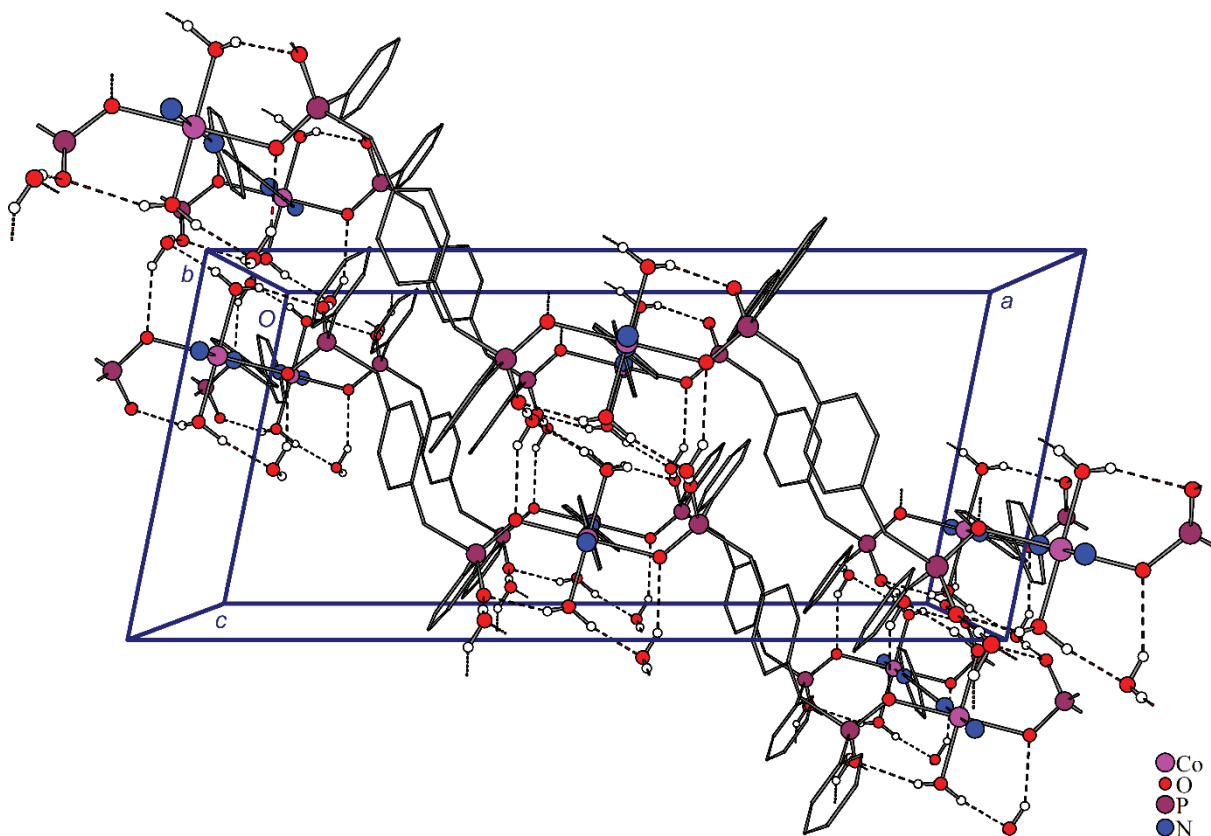


Figura 23. Empacotamento ao longo do eixo cristalográfico *b* para **4-mC**, evidenciando as cadeias formadas pela interligação em cadeia dos átomos de Co^{II} pelos ligantes XBPP ao longo do eixo cristalográfico *a* e as ligações de hidrogênio que unem essas cadeias ao longo do eixo cristalográfico *c* para formar uma estrutura tridimensional. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.

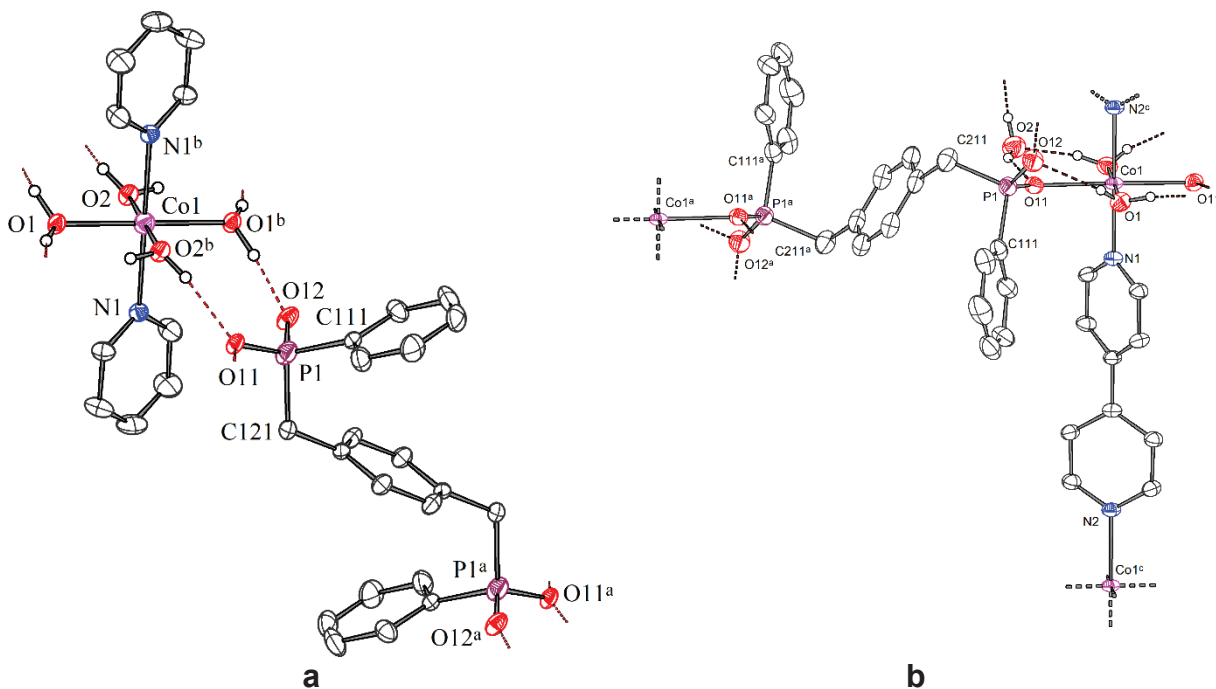


Figura 24. Comparativo entre o composto $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$ (a) e $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4-mC** (b).

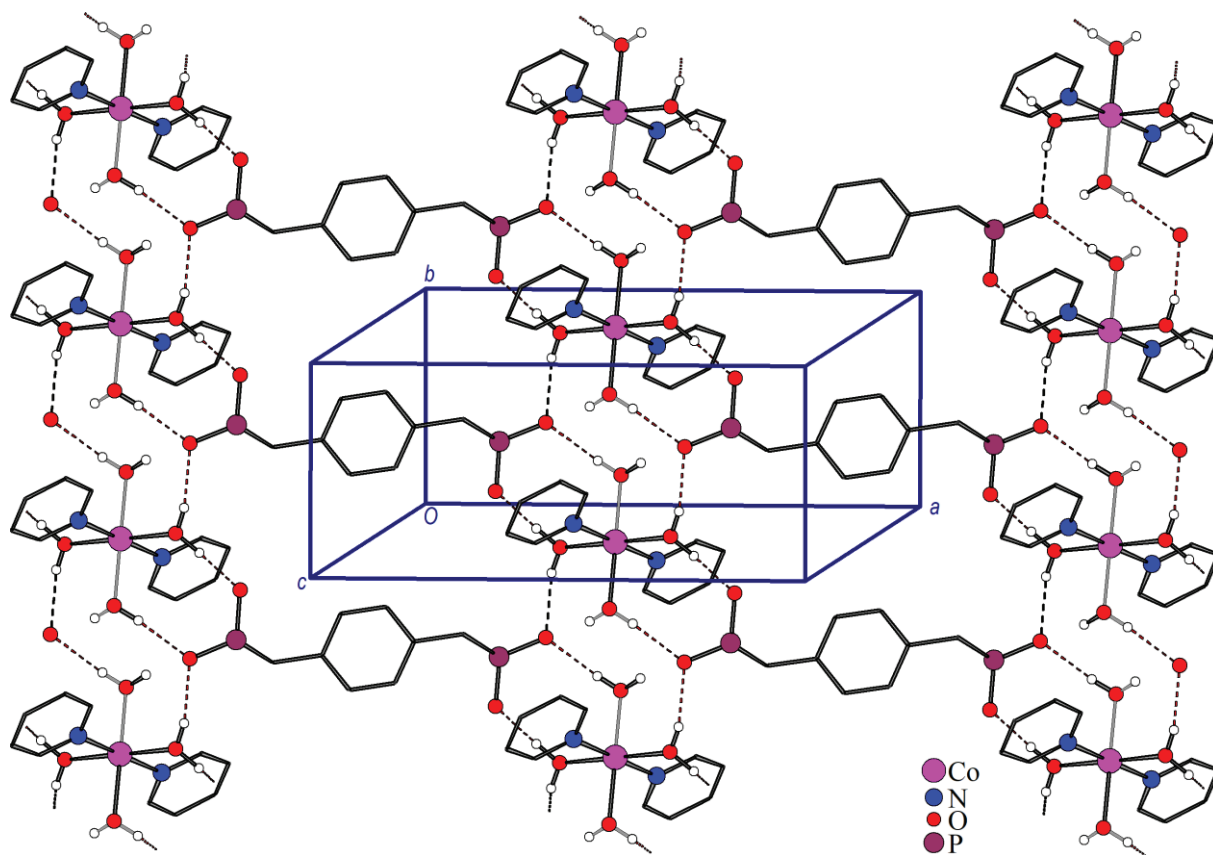


Figura 25. Empacotamento de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{XBPP})$, evidenciando as cadeias formadas pela interligação dos cátions $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]^{1+}$ com os ânions XBPP^{2-} através das ligações de hidrogênio, formando uma estrutura bidimensional. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.

5.3. Análise termogravimétrica

O estudo de estabilidade térmica dos polímeros de coordenação $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4-mC**, $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -aP **5-aP** e $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -mC **5-mC** foi realizada utilizando técnica de análise termogravimétrica. Os termogramas completos estão dispostos no Anexo, seção 9.3.

Para **4-mC** e **5-mC** foi observado comportamento semelhante, mas com diferença nas temperaturas das perdas de massa. A primeira perda de massa iniciada em 50 – 69 °C foi de 5,78% (calc. 5,36%) para **4-mC** e em 33 – 46 °C de 5,53% (calc. 5,37%) para **5-mC**, correspondente à saída das duas moléculas de água solvatadas. A segunda perda de massa iniciada em 120 – 165 °C de 28,22% (calc. 28,62%) para **4-mC** e em 156-224 °C de 28,43% (calc. 28,63%) para **5-mC**, corresponde à saída das duas moléculas de água coordenadas ao metal e da molécula de bipyridina. A

terceira perda de massa iniciada em 552 – 570 °C, 25,87% (calc. 23,50%) para **4-mC** e em 482 – 500 °C, 24,01% (calc. 23,51%) para **5-mC**, corresponde à decomposição do ligante XBPP. A saída da molécula de bipyridina é confirmado pela ausência da banda características $\delta\text{C—N}$, $\approx 1610\text{ cm}^{-1}$, na espectroscopia na região do infravermelho (Figura S15, Seção 9.2 dos Anexos). O resíduo de decomposição final foi analisado por PXRD e resultou em um padrão de difração compatível com fosfato de cobalto, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ciclo-tetrafosfato de cobalto) pra composto **4-mC** (Figura S27, Seção 9.3 dos Anexos).

A saída das moléculas de águas coordenadas ao metal e da bipyridina ocorre em uma temperatura maior (Tabela 8) para **5-mC**, devido as ligações destas moléculas com o átomo de Ni^{II} serem mais curtas do que as ligações com Co^{II} em **4-mC** ($\text{M—O1(OH}_2\text{)}$: 2,0511(10) e 2,0798(13) Å; M—N1 : 2,0647(15)/ 2,0754(15) e 2,1096(18)/ 2,1244(18) Å, respectivamente), necessitando de um ΔH maior para quebrar as ligações. O composto **4-mC** também é mais reativo do que **5-mC**, observado nas tentativas de remoção da bipyridina para ativação do composto (discutido na seção 5.7) e na síntese (discutido na seção 5.1), em que o composto **5-mC** é estável e não muda para **5-aP** dependendo das condições de reação.

Tabela 8. Temperatura de saída dos fragmentos para **4-mC** e **5-mC**.

| Fragmento | Temperatura (°C) | | Decomposição (M = Co^{II} ou Ni^{II}) |
|---------------------------------------|------------------|-------------|---|
| | 4-mC | 5-mC | |
| - 2(H ₂ O) | 50 – 69 | 33 – 46 | $[\text{M}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{M}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]$ |
| - 2(H ₂ O) - bipyridina | 120 – 165 | 156 – 224 | $[\text{M}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \rightarrow [\text{M}(\text{XBPP})]$ |
| decomposição do XBPP | 552 – 570 | 482 – 500 | $[\text{MO}_2\text{PhPCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2] \rightarrow \text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ |

Os compostos **5-mC** e **5-aP** demonstraram um perfil de decomposição bem diferente quando comparados (Figura 26). Os resultados da análise de termogravimetria indicam que em **5-aP** a molécula de bipyridina não está coordenada ao átomo de Ni^{II} , pois é a primeira molécula a ser retirada e em uma temperatura baixa. Em **5-mC**, as moléculas de água de solvatação são as primeiras a serem

retiradas pelo aquecimento e a molécula de bipyridina só é retirada em temperatura em torno de 150 °C. Isso pode indicar, entre **5-aP** e **5-mC**, uma grande diferença de conformação, podendo até mesmo ter modos de ligação diferentes entre o ligante XBPP e o átomo de Ni^{II}.

O composto **5-aP** tem a primeira perda de massa registrada em 33-66 °C de 23,72% (calc. 23,27%) corresponde a saída da molécula de bipyridina, temperatura baixa para considerar que a bipyridina esteja coordenada ao átomo de Ni^{II}. A segunda perda de massa em 194 – 219 °C de 10,92% (calc. 10,73%) corresponde a saída das quatro moléculas de água que podem estar coordenadas ao metal, pois saem em uma temperatura maior do que a bipyridina. A terceira perda de massa em 381 – 419 °C de 11,89% (calc. 11,48%) corresponde a decomposição do ligante, referente a saída do anel benzênico central, iniciando em temperatura 101 °C mais baixa que em **5-mC** (482 – 500 °C). A quarta perda de massa em 508-551 °C de 13,89% corresponde a decomposição final do ligante e não pode ser identificado, pois a busca feita com o difratograma de PXRD não retornou nenhum resultado conhecido. A saída da molécula de bipyridina é confirmado pela ausência da banda características $\delta\text{C—N}$, $\approx 1610\text{ cm}^{-1}$, na espectroscopia na região do infravermelho (Figura S16 para **5-mC**, Seção 9.2 dos Anexos).

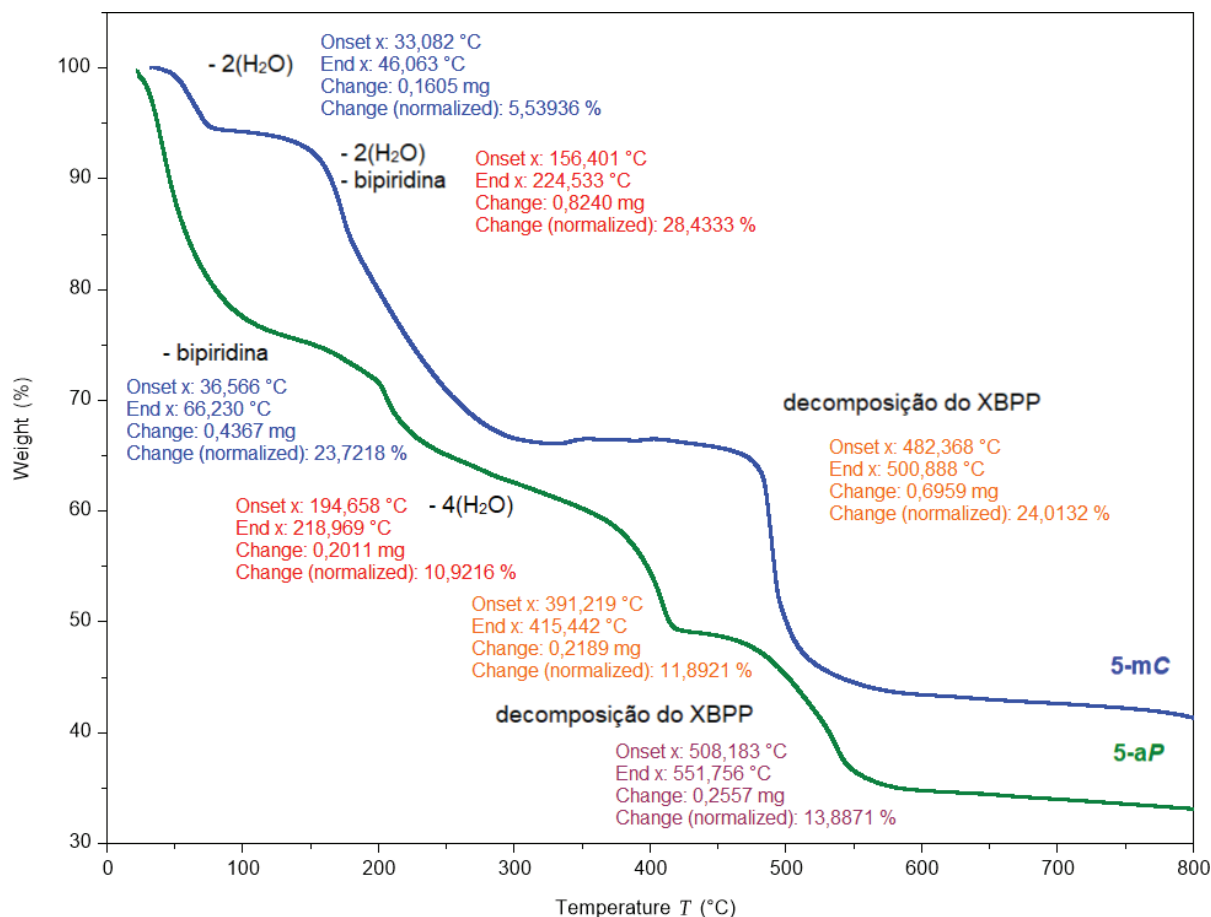


Figura 26. TGA comparativo entre 0-800 °C referente a decomposição para os compostos [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-aP **5-aP** (azul) e [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-mC **5-mC** (verde).

5.4. Difração de raios X em pó

A difração de raios X em pó foi utilizada para confirmação da pureza de fase, correspondente a estrutura cristalina de [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-mC, **4-mC** (Figura 27) e [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-mC, **5-mC** (Figura 28), e para a determinação da cela unitária e do sistema cristalino de [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-aP, **5-aP** (Figura 30). O composto [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-aP, **4-aP** (Figura 31), possui padrão de difração diferente de **4-mC** e semelhante a **5-aP**, por isso foi considerado também com sistema cristalino triclinico.

O composto **5-aP** possui fase cristalina com pico de maior intensidade em $2\theta = 7,8^\circ$ (011) e o composto **5-mP** possui fase cristalina diferente de **5-aP**, com pico de maior intensidade em $2\theta = 7,3^\circ$, (200). Para **5-aP**, não se obteve cristais aptos a SCXRD e foi realizada a indexação da cela através do programa TOPAS.⁴³ Para

realizar a indexação, os vinte e dois primeiros picos do difratograma são selecionados e indexados utilizando o software TOPAS⁴³ que simula os resultados para a obtenção das possíveis celas. Os melhores resultados foram refinados pelo método de Pawley⁴⁴ e entre as mais de 30000 soluções possíveis encontradas (Anexos, seção 9.5), foram observadas as que tinham maior *Goodness of Fit* (discrepância entre valores observados e esperados para os dados) e todas possuíam o mesmo grupo espacial ($P\bar{1}$), parâmetros de cela semelhantes e volume em torno de 2500 Å³. As dez melhores soluções foram refinadas (disponíveis na seção 9.5) e a cela determinada (Figura 30) com base na melhor relação entre o erro final (R_{wp}) e o *Goodness of Fit*. Para a melhor opção de cela unitária foi observado R_{wp} de 3,07 %, para uma cela $P\bar{1}$, com parâmetros de cela a : 13,902(2) Å; b : 14,339(2) Å; c : 15,801(4) Å; α : 115,624(2) °; β : 115,664(12) °; γ : 70,08(2) °; V : 2513,9(10) Å³ e refinada. A cela obtida foi convergida para a cela convencional por matrizes e os novos parâmetros obtidos foram: a : 13,902(2) Å; b : 14,336(2) Å; c : 15,797(4) Å; α : 64,40(2) °; β : 64,349(13) °; γ : 70,12(2) °; V : 2513,9(10) Å³. O valor do volume obtido para a cela unitária de **5-aP**, 2513,9(10) Å³, é próximo a 1,6 moléculas de [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2H₂O por cela unitária, 2518,08 Å³.

Através do programa TOPAS,⁴³ foi empregado o método de Rietveld⁸⁷ com parâmetros fundamentais para correlacionar os dados obtidos da difração de raios X de monocristal com os dados obtidos da difração de raios X em pó, e todos os refinamentos mostram que o *bulk* das reações é constituído pela mesma fase e que corresponde a estrutura cristalina observada em análise de RX monocristal. O refinamento gerou novos parâmetros de cela (Tabela 9) com valores similares aos valores determinados com a difração de raios X de monocristal com índices de discordância, R_{wp} , de 2,37% para **4-mC** e 3,39% para **5-mC**, considerados satisfatórios (abaixo de 10%). Em **4-mC**, é notado um leve pico amorfo em $2\theta = 12-14$ °, que pode ser ocasionado pela desidratação do composto pela energia dos raios X ou o feixe pode estar atingindo o porta-amostra. A comparação dos difratogramas dos compostos [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2H₂O-aP **5-aP** e [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2H₂O-mP **5-mC** (Figura 29) demonstraram que os compostos possuem estruturas diferentes, apesar de serem sintetizados a partir dos mesmos reagentes e com mesma estequiometria, diferenciados somente pela temperatura de reação. A intensidade e número dos picos de **5-mP** é maior do que em **5-aP**, indicando uma estrutura mais

bem definida. A síntese de **5-mP** é mais lenta e permite um arranjo melhor entre as moléculas.

A partir do refinamento de Rietveld, foi possível determinar a distância interplanar utilizando o pico com 2θ correspondente aos planos (100), (010) ou (001). As distâncias interplanares são calculadas fazendo-se uso da lei de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$. Foi utilizado o pico de (010) e as distâncias interplanares calculadas foram de 11,3176, 11,2530 e 11,2805 Å para **4-mC**, **5-mC** e **5-aP** respectivamente. Esses valores são próximos dos valores calculados com os dados da difração de raios X de monocristal, 11,2854(10) e 11,2071(7) Å para **4-mC** e **5-mC**, respectivamente. Comparando **5-aP** e **5-mP** se nota um pequeno aumento na distância interplanar. A análise termogravimétrica indicou que no composto **5-aP**, a molécula de bipyridina não está coordenada ao metal, levando a um maior afastamento das camadas, refletindo a diferença de empacotamento das duas estruturas.

Tabela 9. Parâmetros de cela obtidos por SCXRD e PXRD comparados para **4-mC** e **5-mC** e parâmetros de cela obtidos por indexação para **5-aP**.

| | 4-mC | | 5-mC | | 5-aP |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------------|
| | SCXRD | PXRD | SCXRD | PXRD | PXRD indexação |
| <i>a</i> (Å) | 24,582(2) | 24,6779(12) | 24,4696(14) | 24,6336(4) | 13,902(2) |
| <i>b</i> (Å) | 11,2854(10) | 11,3223(5) | 11,2071(6) | 11,2314(2) | 14,339(2) |
| <i>c</i> (Å) | 11,1285(9) | 11,2989(5) | 11,1251(6) | 11,3031(2) | 15,801(4) |
| α (°) | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 115,62(2) |
| β (°) | 101,479(5) | 102,016(2) | 101,129(3) | 101,8506(12) | 115,664(12) |
| γ (°) | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 90,0 | 70,08(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 3025,5(5) | 3087,9(2) | 2993,5(3) | 3060,58(10) | 2513,9(10) |
| | C2/c | C2/c | C2/c | C2/c | P1 |
| Temp. | 100 K | 273 K | 100 K | 273 K | 273 K |
| <i>R</i> _{wp} | 2,37 % | | 3,39 % | | 2,73 % |

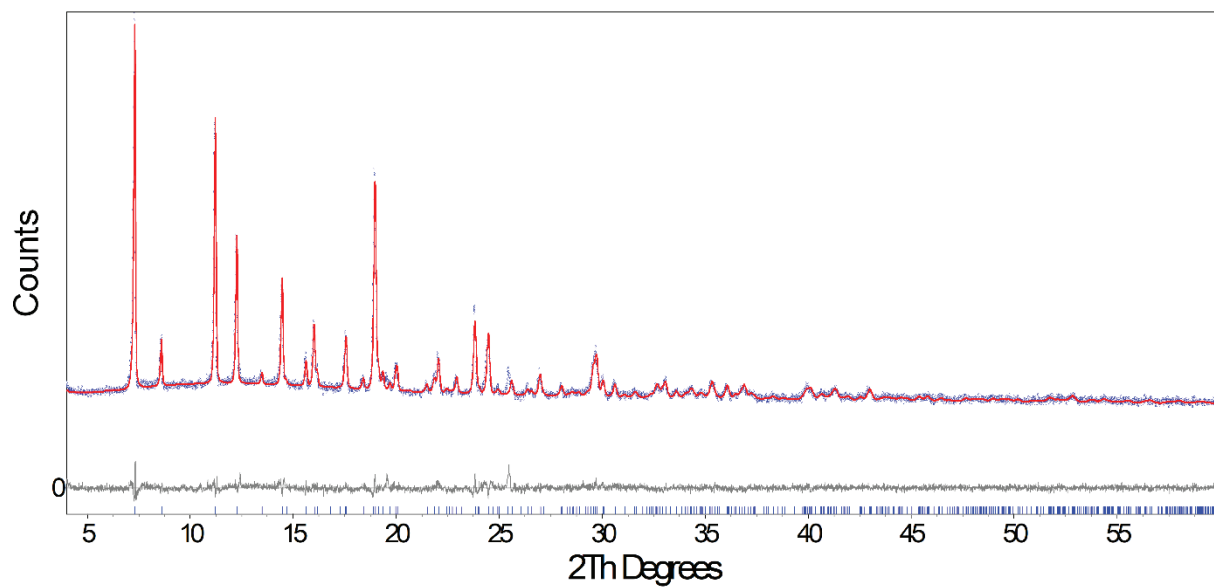


Figura 27. Refinamento de Rietveld da estrutura $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **4-mC**. Experimental RX pó (círculos azuis); simulado RX monocristal (linha vermelha).

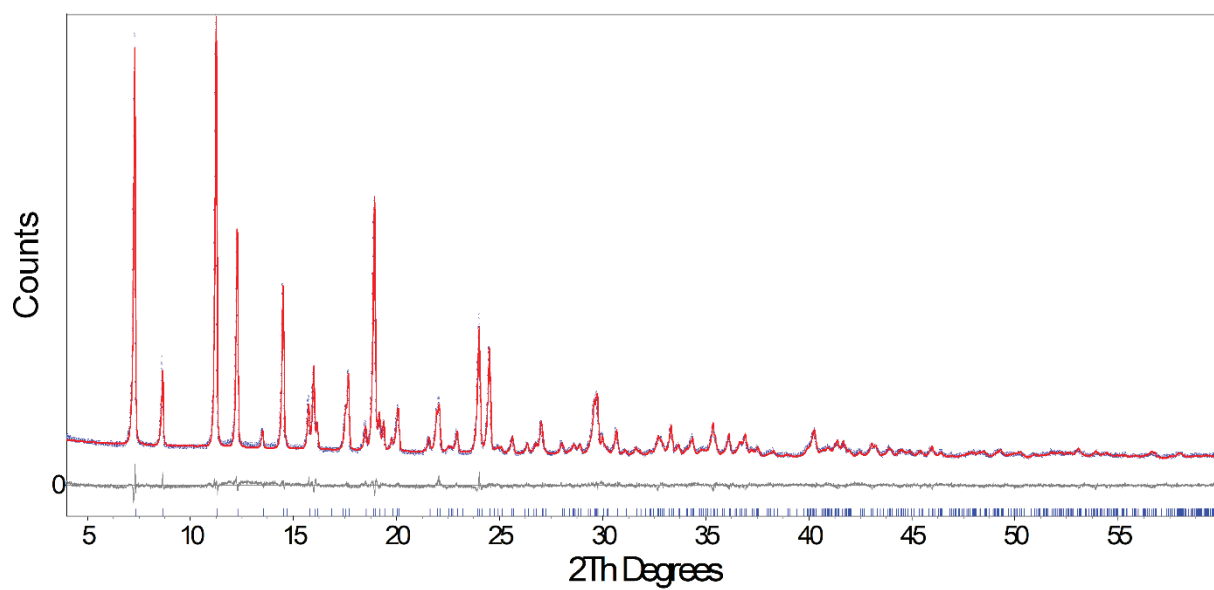


Figura 28. Refinamento de Rietveld da estrutura $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **5-mC**. Experimental RX pó (círculos azuis); simulado RX monocristal (linha vermelha).

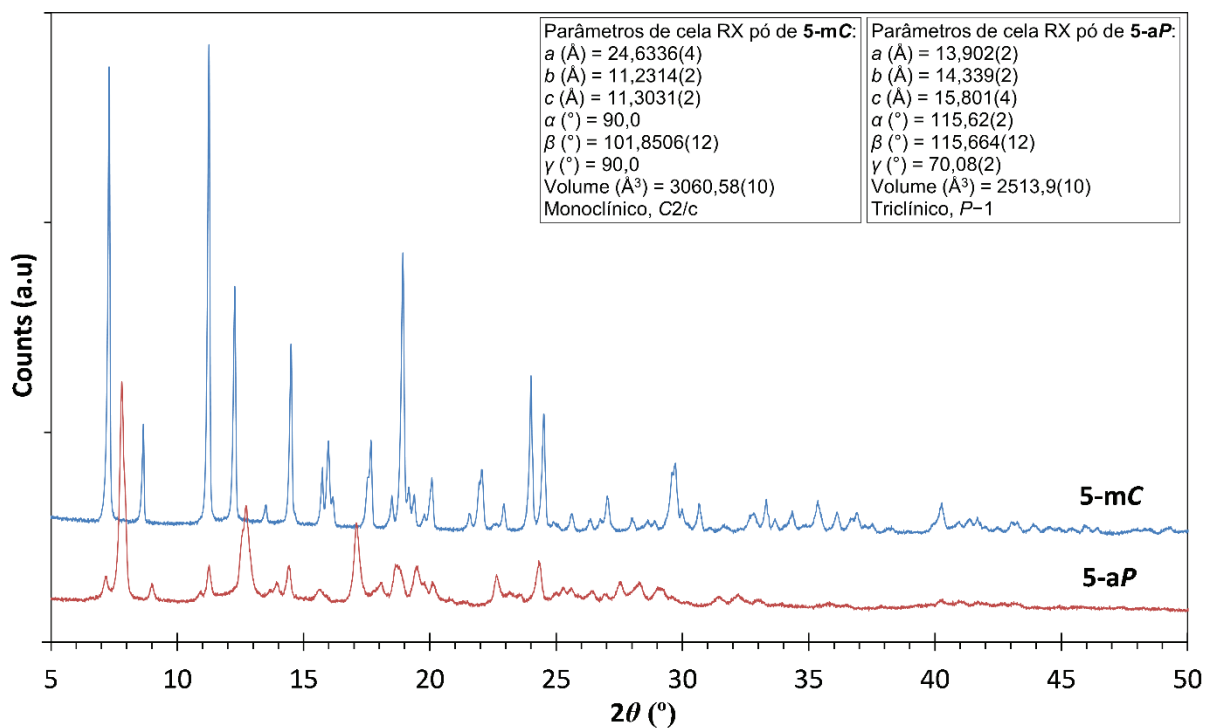


Figura 29. Comparativo de difratogramas de raios X em pó dos compostos $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **5-mC** e **5-aP**.

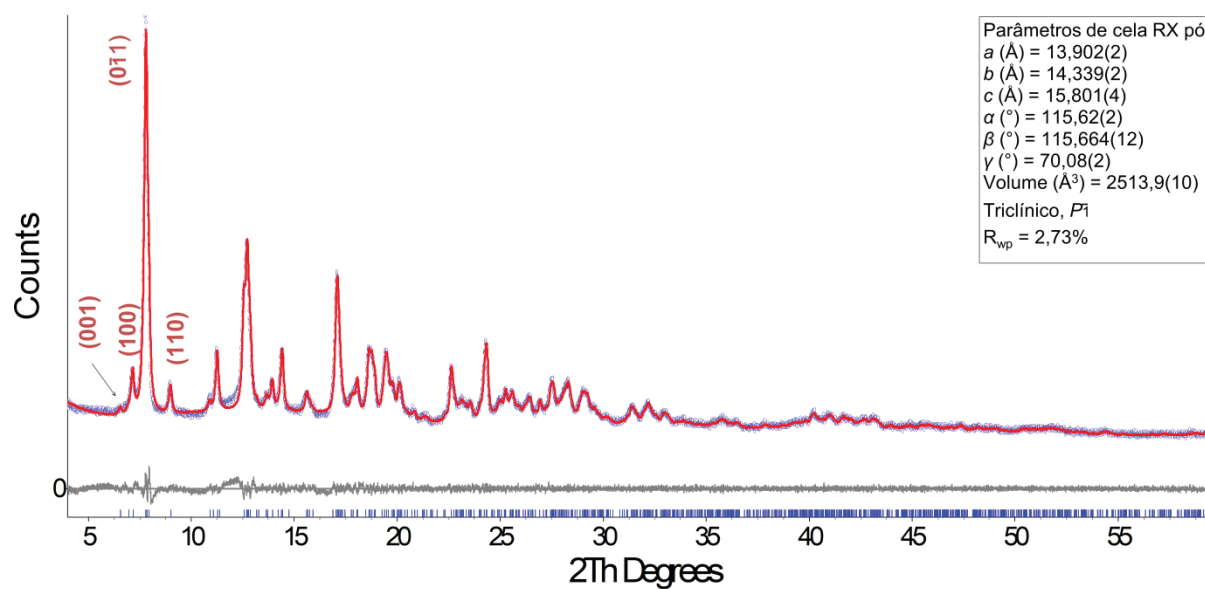


Figura 30. Refinamento da cela indexada de **5-aP** pelo programa TOPAS e parâmetros de cela obtidos.

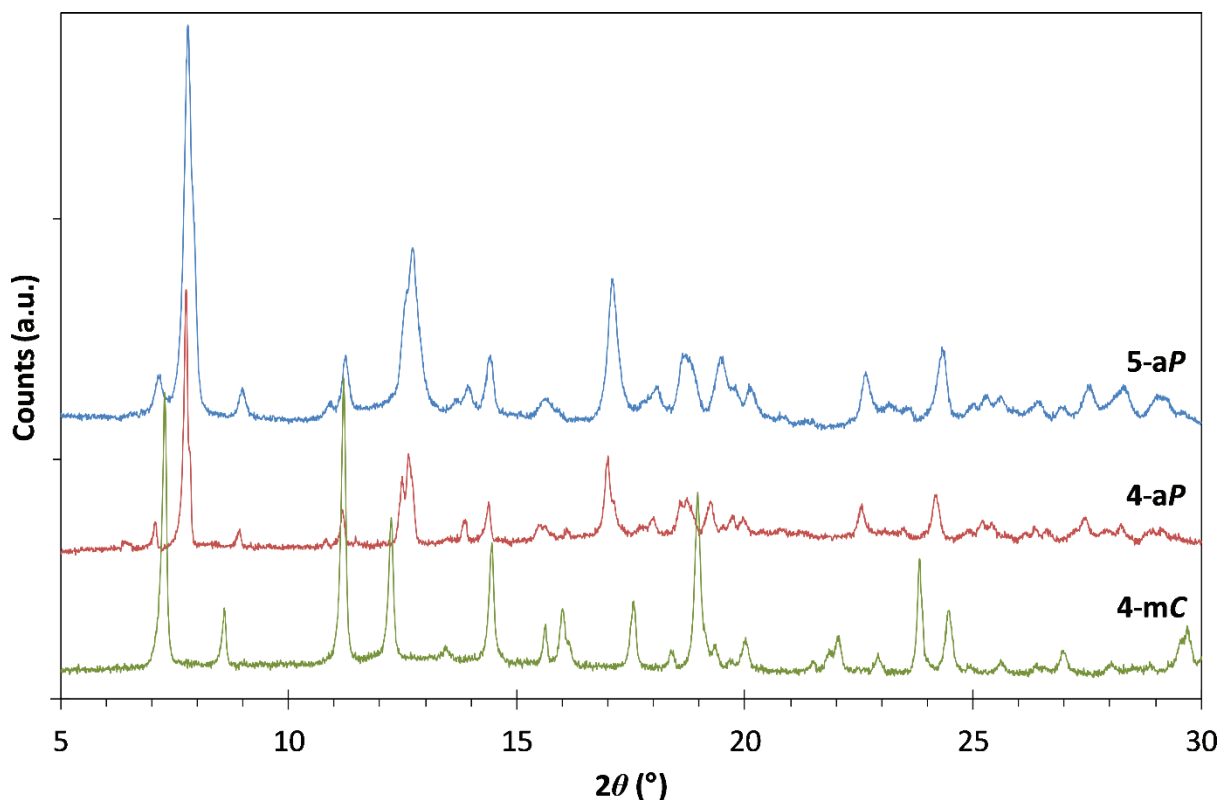


Figura 31. Comparativo de difratogramas de raios X em pó dos compostos $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **4-mC** e **4-aP** e de $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **5-aP**.

5.5. Espectroscopia de infravermelho dos compostos **4-mC**, **5-aP**, **5-mC** e **4-aP**.

Os compostos **4-mC**, **5-mC**, **5-aP** e **4-aP** tiveram os espectros na região do infravermelho analisados (Figura 32), demonstrando os picos característicos esperados dos grupos fosfinatos ($-\text{PO}_2-$, simétrico $\approx 1125 \text{ cm}^{-1}$ e assimétrico ≈ 1045 e 1025 cm^{-1}) e bipyridina ($\delta\text{C}-\text{N}$, $\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$). Foi observado que os espectros são semelhantes, com diferenças nas intensidade e larguras dos picos, entre os compostos **4-mC** e **5-mC** que possuem estruturas isotópicas e entre os compostos **5-aP** e **4-aP**, que possuem padrão de difração de raios X em pó também similares.

As intensidades dos picos do estiramento simétrico $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, em torno de 1125 cm^{-1} , devido a presença de dois grupos $-\text{PO}_2-$ cristalograficamente independentes, entretanto o pico do estiramento assimétrico $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ (em torno de 1045 e 1025 cm^{-1}) não sofreu alteração. Foi observado que para os grupos $\delta\text{P}-\text{CH}_2$ (1400 cm^{-1}), $\nu\text{P}-\text{CH}_2$ (1200 cm^{-1}) e δCH_2 (800 cm^{-1}) em **5-aP** e **4-aP**, ficaram em ambientes de conformação variável e semelhante e os picos tiveram um alargamento

devido ao desdobramento ocasionado pela redução da simetria. Essas regiões correspondem a vibração dos grupamentos nas posições 1 e 4 do anel benzênico que são responsáveis pela característica flexível do ligante, através da rotação dos grupos fosfinatos há um rearranjo na estrutura promovendo o alargamento dos picos.

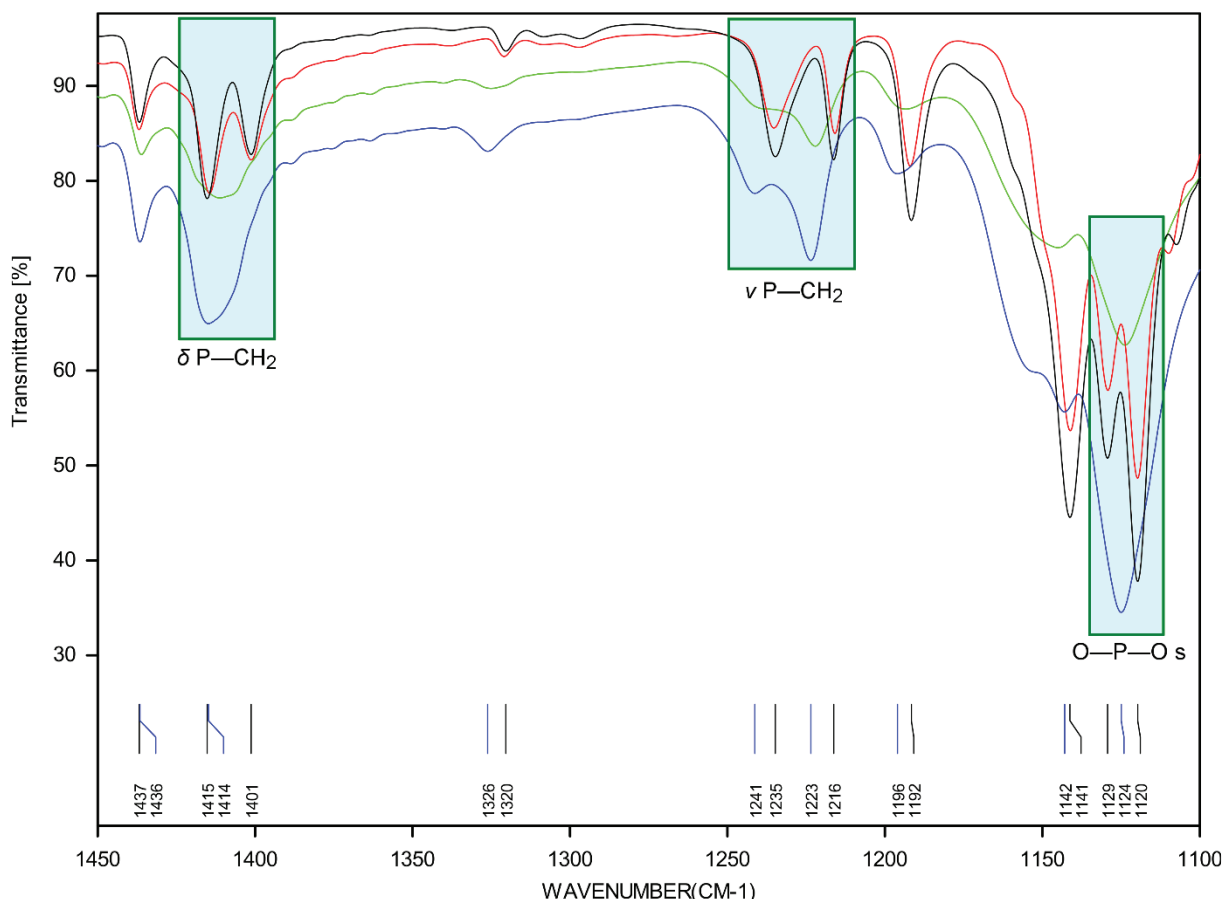


Figura 32. Espectros da região do infravermelho de **4-mC** (preto), **5-aP** (verde), **5-mC** (vermelho) e **4-aP** (azul) entre 1450 e 1100 cm^{-1} , com δ P-CH₂, ν P-CH₂ e ν O-P-O simétrico destacados.

5.6. Espectroscopia UV-Vis – reflectância difusa

Os sólidos microcristalinos dos compostos [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2H₂O-mC, **4-mC**, [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2H₂O-aP, **5-aP** e [Ni(XBPP)(bpy)(OH₂)₂] \cdot 2H₂O-mC, **5-mC**, tiveram seus espectros eletrônicos por refletância difusa medidos na região de 400 à 800 nm e a transformação Kubelka-Munk⁸⁸ foi realizada (Figura 14). Os espectros eletrônicos mostraram os picos referentes as transições *d-d* responsáveis pela coloração dos compostos com seus respectivos comprimentos de onda. Os compostos de Ni^{II} hexacordenados, **5-aP** e **5-mP**, tiveram a diferença entre a

tonalidade de cor na região visível observada pela mudança das bandas de absorção características.

O centro Co^{II} tem uma configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^7$ com um estado fundamental ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ na geometria octaédrica, ${}^4\text{E}_g$ na D_{4h} e ${}^4\text{A}_2$ na tetraédrica. O composto **4-mC** apresenta distorção tetragonal e simetria D_{4h} . Os níveis energéticos do Co^{II} em simetria octaédrica – ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ e ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ – desdobram-se em 6 novos níveis quando a simetria D_{4h} é assumida da seguinte forma: ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ em ${}^4\text{E}_g + {}^4\text{A}_{2g}$; ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ em ${}^4\text{E}_g + {}^4\text{B}_{2g}$; ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ em ${}^4\text{A}_{2g} + {}^4\text{E}_g$. Compostos hexacoordenados de spin alto com simetria D_{4h} apresentam uma coloração rosa-clara, observada em **4-mC**. Os picos múltiplos na faixa de 468 à 628 nm são explicados pela distorção tetragonal observada em compostos de spin alto com simetria D_{4h} .

O centro Ni^{II} tem uma configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^8$ com um estado fundamental ${}^3\text{B}_{1g}$ para a distorção tetragonal D_{4h} e são de spin alto para **5-aP** e **5-mC**. As transições eletrônicas referentes às bandas de absorção de simetria D_{4h} (hexacoordenado) são: ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{T}_{1g})(\text{P})$ e ${}^3\text{E}_g(\text{T}_{1g})(\text{P})$; ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g(\text{T}_{1g})(\text{F})$; ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{T}_{1g})(\text{F})$ (610 nm) e ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{B}_{2g}(\text{T}_{2g})(\text{F})$,¹²⁶ com todas as transições são permitidas por spin. As transições para os estados duplamente degenerados E_g seriam às mais intensas de acordo com o esperado. Normalmente, as transições para os estados ${}^3\text{A}_{2g}$ são menos intensas. O composto **5-aP** possui a banda de absorção com máximo em 627 nm (${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{T}_{1g})(\text{F})$), mais próxima a região da cor azul do espectro visível, observado pela coloração azul de pouca intensidade do composto. O composto **5-mC** possui banda de absorção com máximo em 640 nm (${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{B}_{2g}(\text{T}_{2g})(\text{F})$), mais próxima da região da cor amarela do espectro visível, adquirindo então a tonalidade verde de pouca intensidade observada.

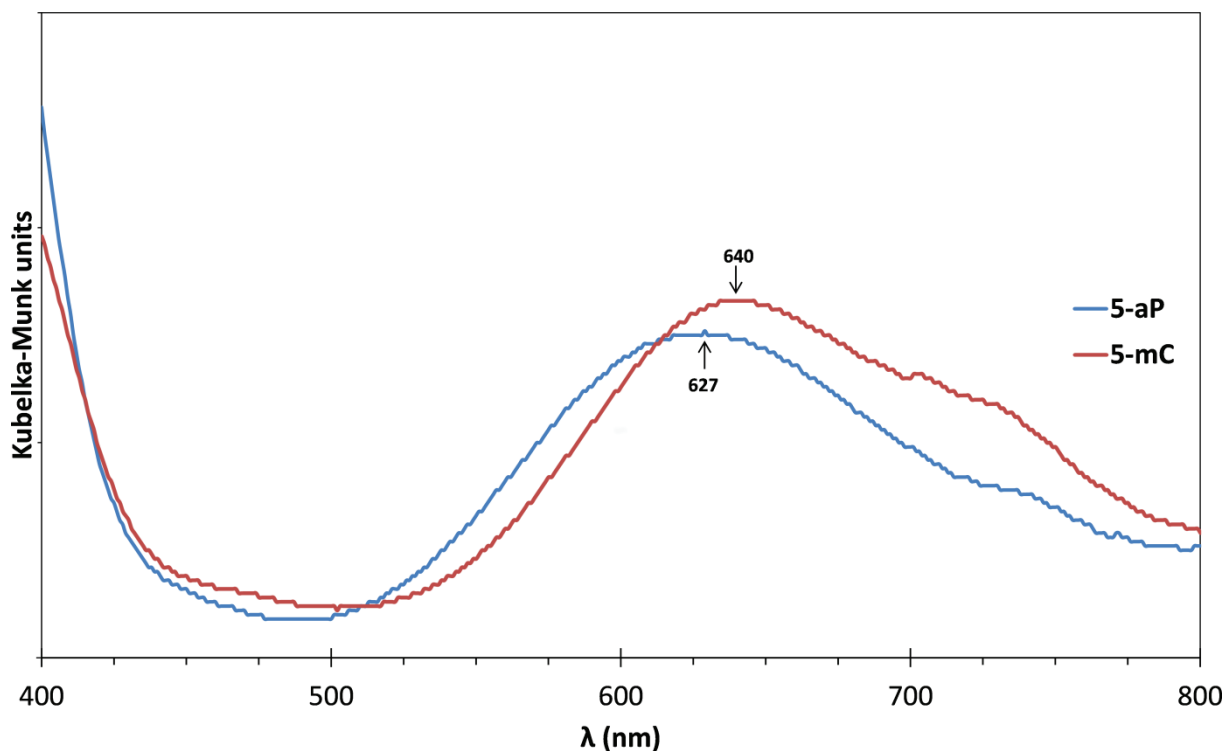


Figura 33. UV-Vis de reflectância difusa de **5-aP** e **5-mC**.

5.7. Ativação dos compostos

Os compostos $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$ **4-mC**, $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aP}$ **5-aP** e $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$ **5-mC**, possuem moléculas de bipyridina alinhadas na estrutura. A remoção dessas moléculas pode criar vacâncias com tamanho adequado para armazenamento e separação de moléculas de gases, gerando compostos porosos “ativados”. O diâmetro estimado do poro é de 4,267(3) Å, levando em consideração a distância entre os centros dos anéis de uma mesma molécula de bipyridina e que não houvesse o colapso da estrutura. Esse diâmetro de poro possibilita a adsorção de moléculas que possuam diâmetro cinético adequado, como H_2 – 2,89 Å,^{5,127} N_2 – 3,64 Å,^{128,129} CO_2 – 3,3 Å¹³⁰ e CH_4 – 3,8 Å.¹³¹ O armazenamento e separação de gases por sólidos pode ser usado em benefício da proteção do meio ambiente, utilização de energia e produção industrial.¹³²

Para a ativação de **4-mC**, **5-aP** e **5-mC**, foram adotadas duas estratégias: a primeira envolve a extração da bipyridina da estrutura por meio de lavagem com solvente; a segunda envolve a retirada da bipyridina por aquecimento a 300 °C. Os estudos de termogravimetria (seção 5.3) demonstraram que a temperatura de 300 °C

é suficiente para a remoção da biperidina (saída em 156 – 224 °C) e que o ligante XBPP se mantém estável até 400 °C. Na estratégia de lavagem por solvente, foram realizadas tentativas com diferentes solventes e temperaturas, mostrado na Tabela 10. Com o solvente metanol, se notou a mudança de cor dos compostos, indicando a remoção de moléculas de água e biperidina. A partir desse resultado parcial, foi adotado o solvente metanol em aquecimento para a retirada da biperidina, em vidro fechado e agitação.

Tabela 10. Métodos, temperaturas e solventes utilizados nas tentativas de extração de biperidina nos compostos **4-mC**, **5-aP** e **5-mC**.

| Método | Temperatura | Solvente | Sucesso |
|---|-------------------------------------|-------------------|----------------|
| Compostos colocados em vidros com 5 mL de solvente, fechados, em estufa | 95 °C | tolueno | não |
| | 50 °C | metanol | parcial |
| Compostos colocados em eppendorf com três gotas de solvente, fechado | Temperatura ambiente, 23 – 26 °C | tolueno | não |
| | | metanol | parcial |
| | Temperatura baixa, geladeira, 5 °C. | acetona | não |
| | | DMF | não |
| | | CHCl ₃ | não |

Os compostos **4-mC** e **5-aP** foram tratados por lavagem com 5 mL de metanol, em chapa de aquecimento a 50 °C, com diferença de 4, 8, 16, 24, 32 e 48 h no tempo de extração. Para **4-mC** foi observado pela diferença de massa das amostras antes e depois da lavagem e da massa cristalizada a partir da secagem do filtrado, que a mesma quantidade de biperidina, pouco mais de 50 %, era extraída independente do tempo em que o composto foi mantido em contato com o metanol (

Tabela 11). A análise de espectroscopia na região do infravermelho (seção 9.6, Figura S42) demonstrou que o pico referente ao grupo biperidina ($\nu_{\text{C—N}} \approx 1610 \text{ cm}^{-1}$) e os demais picos característicos se mantêm constantes, independentemente do tempo em que o composto **4-mC** foi exposto ao metanol. O estudo com difração de raios X em pó foi realizado (Anexo, seção 9.6, Figura S43) mostrou que a lavagem provoca uma mudança na intensidade dos picos e na posição do pico de mais baixo ângulo. O difratograma de PXRD dos produtos lavados demonstrou que não há mudança na fase do composto em relação ao tempo, confirmando que não é extraída toda a biperidina. Para **5-aP**, a lavagem com metanol com diferença de tempo demonstrou o mesmo comportamento que em **4-mC**, retirando em torno de 40–45 % de biperidina, confirmado pela permanência inalterada do pico do $\nu_{\text{C—N}}$ ($\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$) no espectro de infravermelho (Anexo, seção 9.6, Figura S44). Nos difratogramas de PXRD foi observada a mudança inicial com a saída de biperidina com alteração na intensidade e posição de alguns picos, mas não há alteração em relação ao tempo de exposição ao metanol (Anexo, seção 9.6, Figura S45). Para **5-mC**, não foi realizada a lavagem com metanol por diferença de tempo devido aos resultados negativos obtidos com **5-aP**. O composto **5-mC** foi deixado em agitação com metanol por 3 horas a 50 °C e (massa inicial: 100,1 mg; massa final: 97,7 mg) foi observado que nenhuma quantidade de biperidina cristalizou da secagem do filtrado após filtração a vácuo do sólido, restando somente um sólido verde com aparência de água congelada. O composto após a lavagem continuou com a cor verde original. O difratograma de PXRD do composto lavado foi igual ao composto original, **5-mC**, confirmando a permanência da estrutura com o co-ligante biperidina (Anexo, seção 9.6, Figura S46). Devido ao resultado negativo na tentativa de extração da biperidina em **5-mC**, não foi dado sequência ao tratamento de lavagens com metanol.

Tabela 11. Massas dos compostos antes e após lavagem com metanol e massas cristalizadas após secagem do filtrado para **4-mC** e **5-aP**.

| Composto | Tempo | Massa inicial / massa final do composto (mg)* | Massa cristalizada do filtrado (mg) / porcentagem** |
|---|-------|--|---|
| 4-mC [Co(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂] ·2H ₂ O-mC | 4 h | 175,0 / 144,8 | 20,6 / 50,6 % |
| | 8 h | 175,0 / 143,5 | 21,0 / 51,6 % |
| | 16 h | 175,4 / 163,2 | 10,5 / 25,7 % |
| | 24 h | 175,5 / 143,6 | 21,3 / 52,2 % |
| | 32 h | 175,1 / 142,6 | 21,6 / 53,1 % |
| | 48 h | 137,8 / 127,0 | 8,0 / 25,0 % |
| 5-aP [Ni(XBPP)(bpy)(OH ₂) ₂] ·2H ₂ O-mC | 4 h | 174,8 / 128,3 | 16,5 / 40,5 % |
| | 8 h | 174,9 / 129,5 | 18,0 / 44,2 % |
| | 16 h | 175,2 / 128,6 | 16,4 / 40,3 % |
| | 24 h | 175,3 / 129,7 | 16,9 / 41,4 % |
| | 32 h | 175,5 / 128,0 | 17,8 / 43,6 % |
| | 48 h | 176,3 / 135,5 | 18,4 / 44,9 % |

*massa final esperada dos compostos sem bpy: [Co(XBPP)] – 115,5 mg; [Ni(XBPP)] – 115,5 mg.

**porcentagem retirada em relação a massa de bipyridina que era esperada ser retirada de 40,75 mg.

Os resultados da lavagem com tempos diferentes demonstraram que o co-ligante bipyridina pode ser retirado, mas não é retirado totalmente somente com uma exposição ao metanol. Assim, se adotou a estratégia de fazer lavagens com diferentes porções de metanol. As lavagens foram realizadas e acompanhadas por espectroscopia na região do infravermelho e por difração de raios X em pó até que não houvesse mais sinais de grupo bipyridina pela ausência do pico de ν_{C-N} ($\approx 1610\text{ cm}^{-1}$) nos espectros de infravermelho. Foram necessárias seis lavagens Tabela 12, cada uma com 5 mL de metanol durante uma hora para que a ausência do pico de ν_{C-N} ($\approx 1610\text{ cm}^{-1}$) e de água fosse observada, confirmando que o composto não possuía bipyridina. A cada lavagem, o composto era filtrado a vácuo em funil P4 e seco. Então foram realizadas análises de espectroscopia de IV e PXRD. Após as análises, o composto era colocado novamente no vidro de reação e uma nova alíquota de 5 mL de metanol adicionada, repetindo o processo. Durante a realização de todo o

processo de lavagem-filtração-análise, um pouco do sólido foi sendo perdido entre as passagens pela vidraria e nos equipamentos, por isso é visto uma diferença na massa final obtida e esperada de composto e de biperidina retirada na Tabela 12. O filtrado de cada lavagem foi seco e pesado. Ao final do processo, o produto final sem biperidina foi denominado então composto **6-APL** ([Co(XBPP)]; APL = ativado por lavagem). Na Figura 34 é possível observar o desaparecimento gradativo do pico referente ao estiramento $\nu\text{C}=\text{N}$ do grupo biperidina, confirmando a retirada desse grupo do composto original e a permanência dos demais picos referentes a outros grupamentos. A análise por PXRD demonstrou que com a saída do co-ligante biperidina e das moléculas de água da estrutura, a fase que antes era cristalina se tornou praticamente amorfa. A Figura 35 exibe a sequência de lavagens analisada por PXRD, demonstrando a perda da cristalinidade e a mudança da cor rosa do composto original **4-mC**, para azul do composto ativado **6-APL**, indicando a mudança na geometria do Co^{II} de octaédrica para tetraédrica.

Tabela 12. Massas de composto e biperidina cristalizada durante a sequência de lavagens com metanol no composto **4-mC**.

| lavagem | Massa de amostra depois da lavagem (mg). | Massa de biperidina cristalizada do filtrado (mg) |
|---------|--|---|
| 1 | 135,9 | 12,3 |
| 2 | 130,1 | 2,8 |
| 3 | 126,9 | 3,9 |
| 4 | 120,1 | 2,1 |
| 5 | 107,4 | 9,9 |
| 6 | 88,8 | 5,0 |
| total | | 36,0 |

massa inicial: 150,2 mg; massa esperada do produto final: 99,1 mg

Para o composto **5-aP**, foram realizadas três lavagens, observando a mudança no composto da cor azul claro para verde. Após a secagem do filtrado da reação não houve cristalização de nenhuma massa. Os resultados da espectroscopia na região do infravermelho confirmaram que o co-ligante biperidina permanece no composto (Anexo, seção 9.6, Figura S47). Nos difratogramas de PXRD (Anexo, seção 9.6, Figura S48) foi observado a mudança de fase após a primeira lavagem, caracterizada pela perda de intensidade e cristalinidade dos picos. Essa nova fase se assemelha com a fase de **5-mC** após a primeira lavagem, mas a partir da segunda lavagem tem mais uma perda de intensidade e cristalinidade dos picos e não é mais possível identificar traços de **5-mC**, permanecendo nas lavagens, seguintes. Também a

mudança de cor do. Para **5-mC**, nenhuma mudança ocorreu após a primeira lavagem, corroborada pela permanência da fase no difratograma de raios X em pó e a permanência dos picos característicos da biperidina no espectro na região do infravermelho (Anexo, seção 9.6, Figura S46 e Figura S49), além de que nenhuma massa foi cristalizada após a secagem do filtrado da reação.

A segunda estratégia de ativação dos compostos envolve o aquecimento em forno tubular a 300 °C, temperatura acima da registrada no TGA (156–224 °C) para a saída do co-ligante biperidina. Os compostos **4-mC** e **5-mC** foram submetidos a este tratamento e os espectros da região do infravermelho (Anexo, seção 9.1, Figura S15 e Figura S16) confirmaram a saída do grupo biperidina dos compostos pela ausência do pico característico da biperidona ($\nu_{\text{C—N}}$, $\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$), sendo denominados então **6-APA** e **7-APA**, respectivamente. A análise por PXRD (Anexo, seção 9.6, Figura S50 para **6-APA** e Figura S51 para **7-APA**) demonstrou que diferentemente dos compostos lavados com metanol que mantiveram a cristalinidade, após o tratamento por aquecimento de **4-mC** e **5-mC** para **6-APA** e **7-APA**, respectivamente, há o desaparecimento total dos picos cristalinos do difratograma com a saída do grupo biperidina e das moléculas de água da estrutura, restando uma fase mais amorfa que sugere o colapso da estrutura. Os compostos **6-APA**, **6-APL** e **7-APA** foram analisados em relação a características da superfície e dos poros da estrutura e a capacidade de adsorção de gás N₂ através das teorias de Barrett-Joyner-Halenda (BJH)¹³³ e Brunauer-Emmett-Teller (BET),⁴⁵ discutidas no item 5.8 a seguir.

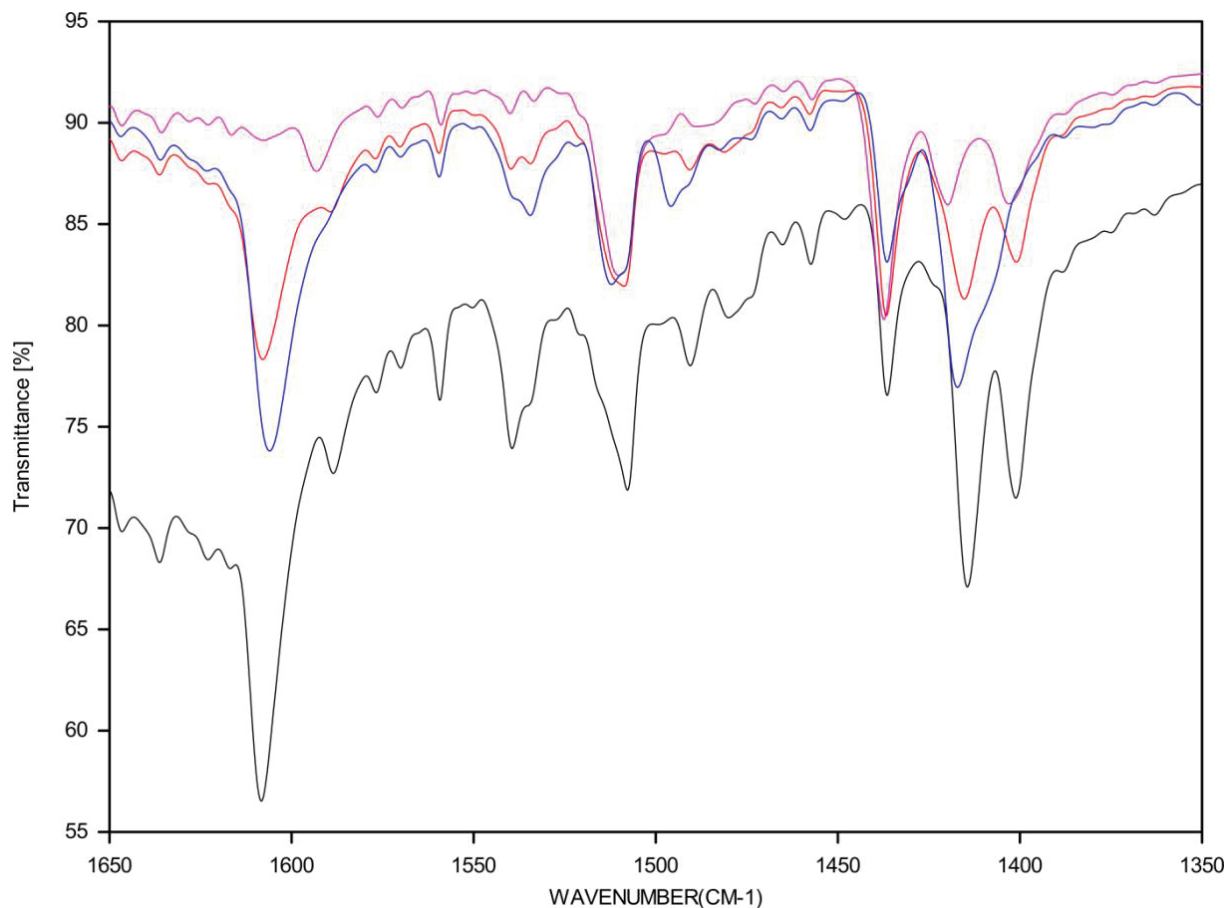


Figura 34. Espectro na região do infravermelho entre 1650 e 1350 cm^{-1} das lavagens com metanol em **4-mC**, $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para gerar o composto ativado **6-APL**, $[\text{Co}(\text{XBPP})\text{-APL}]$, mostrando o desaparecimento do estiramento C—N da bipyridina em $\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$. Original (preto); segunda lavagem (azul); quarta lavagem (vermelho); sexta lavagem (rosa). As demais lavagens foram omitidas para clareza.

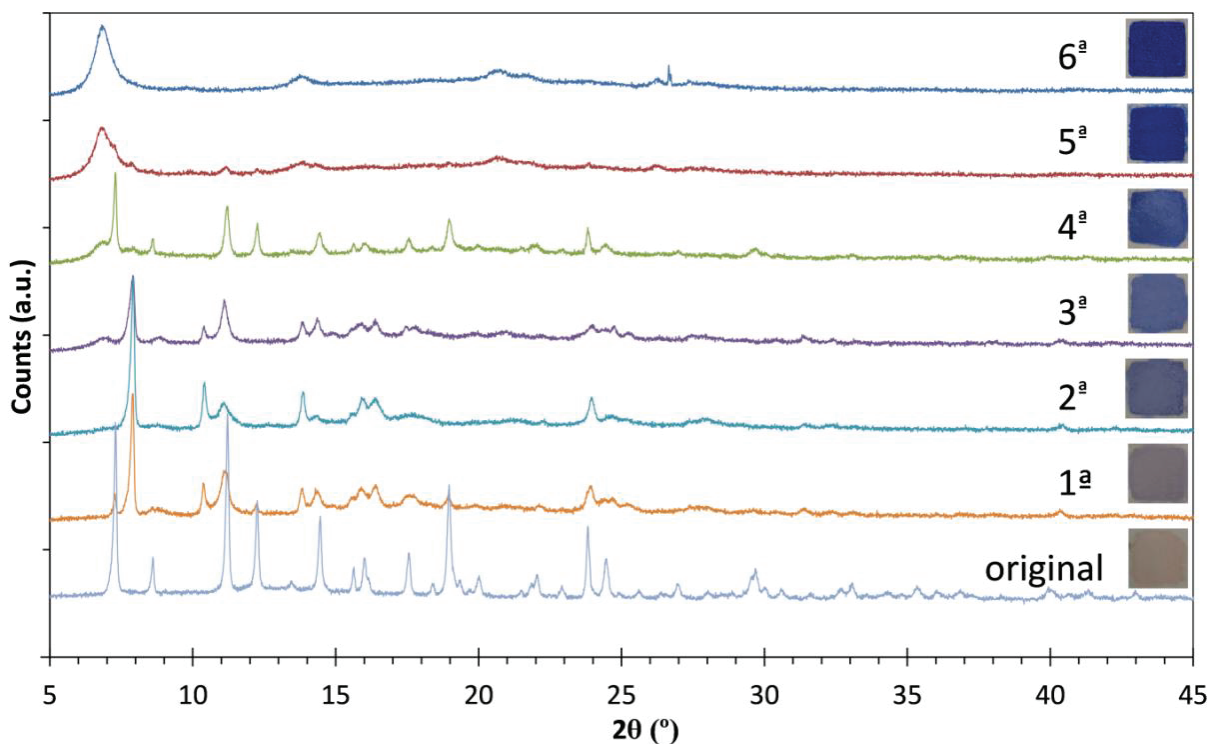


Figura 35. Difratogramas dos produtos após lavagem com metanol em **4-mC** para ativação (**6-APL**). Cada lavagem foi realizada na mesma amostra, usando 5 mL de metanol, por uma hora em chapa de aquecimento a 50 °C.

5.8. Adsorção de N₂ pelos compostos **6-APL**, **6-APA** e **7-APA**.

Após a ativação dos compostos pela retirada da bipyridina e das moléculas de água, a análise de adsorção de gás N₂ (77K) com base nas teorias de Barrett-Joyner-Halenda (BJH)¹³³ e Brunauer-Emmett-Teller (BET),⁴⁵ foi realizada nos compostos ativados [Co(XBPP)]-APL **6-APL**, [Co(XBPP)]-APA **6-APA** e [Ni(XBPP)]-APA **7-APA** para verificação da existência de poros na estrutura e o perfil de adsorção das moléculas de N₂ (Figura 36). A análise demonstrou através de isotermas distintas que houve ativação somente no composto **6-APL**, que é ativado por sequência de lavagens com metanol a 50 °C e que os compostos ativados por aquecimento a 300 °C não obtiveram resultados positivos na adsorção de N₂. O composto **6-APL** adsorveu uma quantidade de N₂ e indicou a presença de microporos enquanto que **6-APA** e **7-APA** demonstraram características de compostos com não porosos ou macroporosidade. A teoria BJH foi utilizada para análise dos poros (tamanho e distribuição) e a teoria BET foi utilizada para análise da adsorção de N₂.

As isotermas de **6-APA** e **7-APA** são do tipo II sem histerese, características de compostos não porosos ou com macroporosidade que interagem por fisissorção com o

material a ser adsorvido resultando em uma monocamada com espessura definida por p/p^0 .¹¹⁰ A flexibilidade do ligante XBPP promove um empacotamento denso da estrutura, ocasionando a ausência de microporos e poros permanentes¹¹¹ devido a retirada da bipyridina através do aquecimento, colapsando a estrutura. Há adsorção do gás N₂ somente na superfície dos compostos, pois não há vacâncias que permitam a entrada de gases ou outras moléculas,^{134,135} mesmo em altas pressões ou por afinidade química. Não há energia suficiente para que ocorram alterações estruturais que permitam a acomodação destes gases, como observado em estruturas microporosas flexíveis, que podem “abrir e fechar” ou se modificar conforme a molécula a ser adsorvida.^{3,136} Os resultados podem ser observados na Tabela 13.

No composto ativado por aquecimento, **6-APA**, a área de superfície externa determinada pelo *t-plot*, que separa a área da superfície da área interna, foi de 17,2140 m² g⁻¹. A área superficial dos poros, determinada por BJH, foi de 9,648 e 10,8857 m² g⁻¹ para adsorção e dessorção, respectivamente, com volume de poro de 0,0384 cm³ g⁻¹, observando uma quantidade adsorvida (BET) na isoterma de N₂ (77 K) de 24,7974 cm³ g⁻¹ (3,01 % em peso) em pressão de 0,9848 atm. Para **7-APA**, a área de superfície externa (*t-plot*) é de 11,9437 m² g⁻¹, com área superficial dos poros para adsorção e dessorção (BJH) de 3,448 e 4,7238 m² g⁻¹, respectivamente. O volume de poro foi de 0,0415 cm³ g⁻¹, observando uma quantidade adsorvida (BET) na isoterma de N₂ (77 K) de 26,8615 cm³ g⁻¹ (3,25 % em peso) em pressão de 0,9848 atm. Apesar de uma maior área de superfície e de área de poros, o composto **6-APA** adsorveu menor quantidade de N₂ devido ao volume dos poros serem menores do que em **7-APA**.

Tabela 13. Resultados das análises de BET, BJH e *t-plot* para adsorção de N₂ para **6-APL**, **6-APA** e **7-APA**.

| | 6-APL | 6-APA | 7-APA |
|---|----------------|---------------|---------------|
| Single point surface area at P/P ₀ = 0.300159104 (m ² g ⁻¹) | 278,9269 | 10,6898 | 7,5789 |
| BET Surface Area (m ² g ⁻¹) | 190,6314 | 8,9875 | 4,3260 |
| Langmuir Surface Area (m ² g ⁻¹) | 432,6261 | 21,6729 | 11,8705 |
| <i>t</i> -Plot External Surface Area (m ² g ⁻¹) | 403,2229 | 17,2140 | 11,9437 |
| BJH Adsorption cumulative surface area of pores (m ² g ⁻¹) | 114,230 | 9,648 | 3,448 |
| BJH Desorption cumulative surface area of pores (m ² g ⁻¹) | 130,4456 | 10,8857 | 4,7238 |
| Single point adsorption total pore volume of pores (cm ³ g ⁻¹) | 0,350973 | 0,038357 | 0,041549 |
| <i>t</i> -Plot micropore volume (cm ³ g ⁻¹) | -0,046365 | -0,003328 | -0,001586 |
| BJH Adsorption cumulative volume of pores (cm ³ g ⁻¹) | 0,249934 | 0,036138 | 0,038786 |
| BJH Desorption cumulative volume of pores (cm ³ g ⁻¹) | 0,246008 | 0,037114 | 0,039725 |
| Adsorption average pore width (4V/A by BET) (Å) | 73,6444 | 170,7111 | 384,1824 |
| BJH Adsorption average pore diameter (4V/A) (Å) | 87,520 | 149,823 | 450,016 |
| BJH Desorption average pore diameter (4V/A) (Å) | 75,436 | 136,378 | 336,387 |
| Average Particle Size (Å) | 212,091 | 4498,610 | 9346,112 |
| Quantidade N ₂ adsorvida (77 K; 0,9848 atm) (cm ³ g ⁻¹) | 226,9028 | 24,7974 | 26,8615 |
| | 22,11% em peso | 3,01% em peso | 3,25% em peso |

Para o composto ativado por lavagem com metanol, **6-APL**, diferente dos compostos ativados por aquecimento, a isoterma é do tipo IV, características de compostos mesoporosos e caracterizada pelas interações entre adsorvente e o material adsorvido, além de interações entre as moléculas no estado condensado. Nesse tipo de isoterma, a camada de adsorção na parede dos poros é seguida por uma condensação do poro, fenômeno em que o gas condensa em uma fase líquida no poro em pressão p menor que p_0 . Ainda há histerese do tipo H4, comum em compostos com mesoporos, se observando uma maior adsorção em pressões p/p_0 baixas associado ao preenchimento de microporos.¹¹⁰

Foi observada quantidade adsorvida (BET) na isoterma de N₂ (77 K) de 226,9028 cm³ g⁻¹ (22,11 % em peso) em pressão de 0,9850 atm. A área de superfície externa (*t-plot*) é de 403,2229 m² g⁻¹, com área superficial dos poros para adsorção e

dessorção (BJH) de 114,230 e 130,4456 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. O volume de poro foi de 0,351 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Os processos mais brandos de lavagem com metanol a 50 °C permitiram que a biperidina fosse retirada deixando canais abertos para que o gás N_2 fosse adsorvido. Os valores de adsorção observados para **6-APL** foram maiores de que alguns compostos que possuem uma estrutura com o grupo biperidina atuando como pilares e deixando vacâncias abertas para a adsorção dos gases.

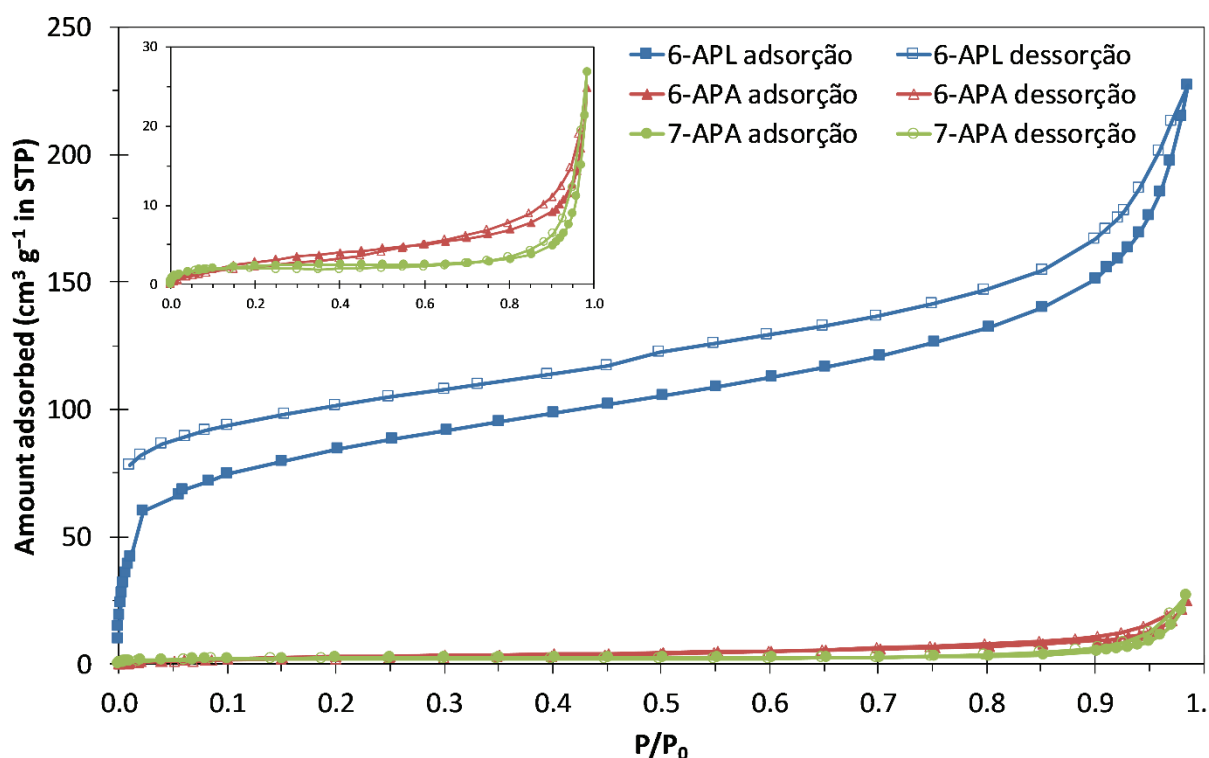


Figura 36. Isothermas de adsorção (símbolos preenchidos) e dessorção (símbolos vazados) de gás N_2 a 77 K ($P_0 = 101,32 \text{ kPa}$) para **6-APL** (azul), **6-APA** (vermelho) e **7-APA** (verde). No *inset* é mostrado o perfil ampliado das isothermas de **6-APA** e **7-APA**.

5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para investigar a morfologia dos compostos e possíveis mudanças nos compostos após a ativação por lavagem com metanol ou aquecimento em forno a 300 °C, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (Figura 37). A análise de microscopia de varredura demonstrou que o tratamento térmico modifica um pouco a morfologia dos compostos, pois fragmenta as placas dos compostos originais e as deixando mais aglomeradas. O tratamento por lavagem diminuiu o tamanho das placas e não as aglomerou mais, não tendo a fragmentação tão radical observada no tratamento térmico. Essa observação pode sugerir que o tratamento de lavagem com metanol pode retirar a molécula de bipyridina mantendo a estrutura original.

A análise mostrou que as partículas de $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4-mC** são constituídas de aglomerados de placas com espessura de 1,0 μm e tamanhos de largura e comprimento (LxC) entre 5,0 – 12,0 μm (Figura 37-a). O aquecimento de **4-mC** em forno a 300 °C para retirada da molécula de bipyridina e das moléculas de água, formando o composto ativado $[\text{Co}(\text{XBPP})]$ -APA, **6-APA**, faz com que as placas fiquem desfolhadas, com espessura de 1,0 μm e tamanhos entre 2,0 – 10,0 μm (LxC) (Figura 37-b). Ao lavar **4-mC** com metanol, o composto ativado formado, $[\text{Co}(\text{XBPP})]$ -APL, **6-APL**, exibiu um aglomerado de placas com espessura de 0,05 μm e tamanhos de até 2,0 μm (LxC) (Figura 37-c).

O composto $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -mC **5-mC**, exibiu um aglomerado de placas com espessura de 0,05 μm e tamanhos entre 1,0-5,0 μm (LxC) (Figura 37-d). O composto **5-mC** aquecido em forno a 300 °C para retirada da bipyridina e das moléculas de água, formando o composto ativado $[\text{Ni}(\text{XBPP})]$ -APA, **7-APA** exibiu placas fragmentadas com espessura de 0,1 μm e tamanhos entre 1,0 – 2,0 μm (LxC) (Figura 37-e). O processo de lavagem de **5-mC** com metanol quente não gerou outro composto, mas modificou as placas um pouco maiores, com espessura de 0,05 μm e tamanhos entre 7,0 – 10,0 μm (LxC) (Figura 37-f).

O composto $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -aP **5-aP**, exibiu um aglomerado de placas com espessura de 0,05 – 0,1 μm e tamanhos entre 0,5 – 5,0 μm (LxC) (Figura 37-g). O aquecimento em forno a 300 °C de **5-aP** para a formação do composto ativado **7-APA** exibiu aglomerados de placas fragmentadas com espessura de 0,05 μm e tamanhos entre 0,5 – 1,0 μm (LxC) (Figura 37-h). A lavagem com metanol

quente de **5-aP** não gerou um composto ativado, mas sim o composto **5-mC** exibindo aglomerados de placas com espessura de 0,1 μm e tamanhos entre 1,0 – 3,0 μm (LxC) (Figura 37-i).

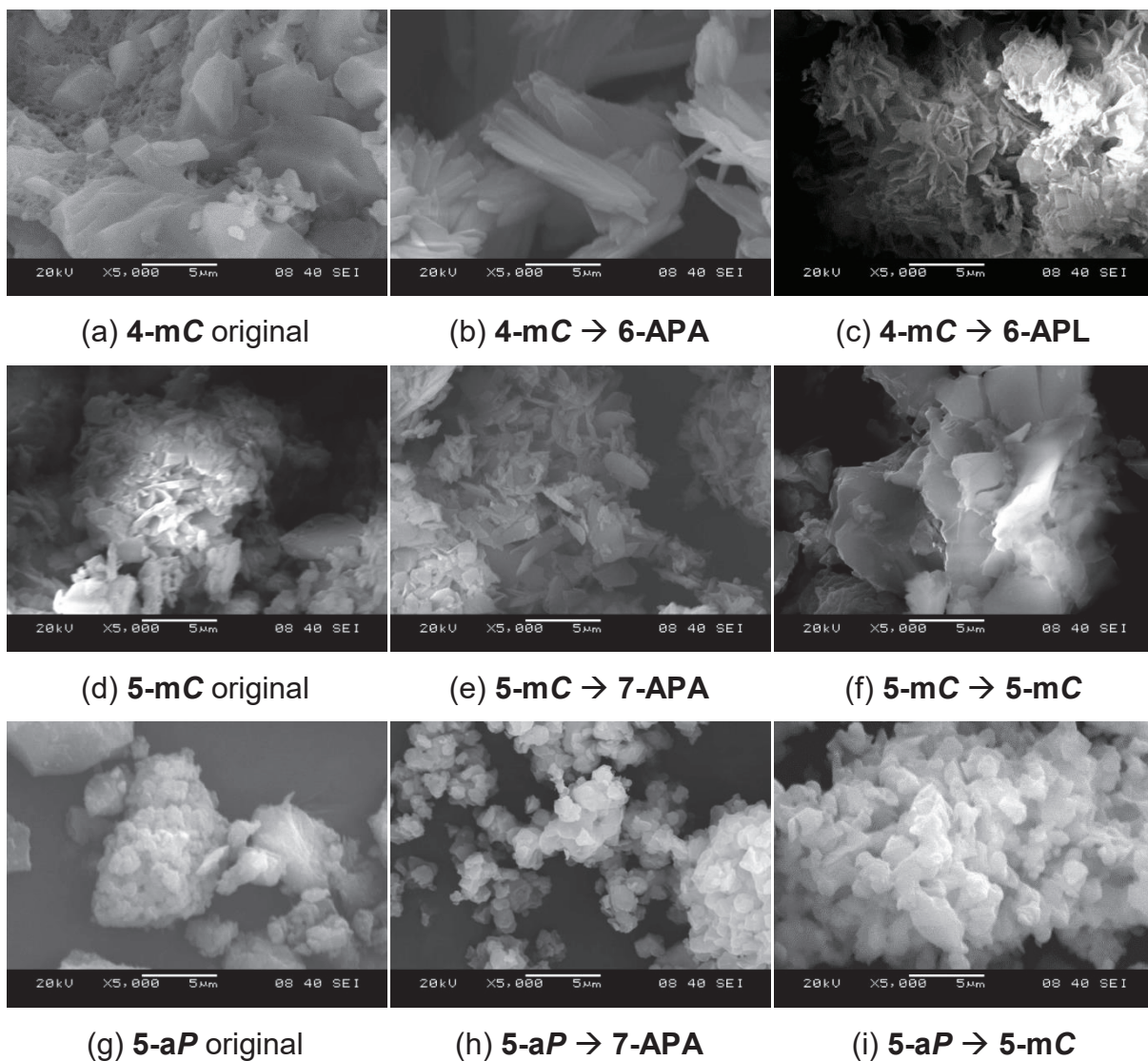


Figura 37. MEV utilizando 20 kV em magnificação de 5.000x. (a) $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$, **4-mC**; (b) $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-APA}$, **6-APA**; (c) $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-APL}$, **6-APL**; (d) $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$, **5-mC**; (e) $[\text{Ni}(\text{XBPP})]\text{-APA}$, **7-APA**; (f) não houve a retirada de biperidina do composto $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$, **5-mC** após lavagem com metanol; (g) $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aP}$, **5-aP**; (h) $[\text{Ni}(\text{XBPP})]\text{-APA}$, **7-APA**; (i) após lavagem com metanol não houve a retirada de biperidina e ativação, somente transformação de **5-aP** para $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$, **5-mC**.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, polímeros de coordenação envolvendo o ligante flexível *p*-(xilenodiila)bis(fenilfosfinato) (XBPP²⁻) e os centros metálicos de Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} e Zn^{II} foram sintetizados em diferentes condições reacionais. O objetivo geral do trabalho foi alcançado, que era a síntese de isômeros supramoleculares de alta dimensionalidade com o uso do co-ligante 4,4'-bipiridina e avaliar a ativação dos compostos pela remoção da molécula de bipiridina para obter um sólido poroso para o uso como adsorvedoras de gases. Os objetivos específicos foram parcialmente alcançados e são os que seguem:

I – Para formar compostos e os estudar, a flexibilidade do ligante XBPP associada as condições de reação foi explorada e se obteve a formação de três compostos com o metal Co^{II}, que puderam ser identificadas através da difração de raios X em pó. O composto [Co(XBPP)]-mP teve sua estrutura elucidada revelando um polímero de coordenação bidimensional.

II – A utilização do co-ligante bidentado 4,4'-bipiridina não proporcionou o aumento da dimensionalidade dos polímeros de coordenação como esperado. O crescimento da estrutura continuou sendo bidimensional, com ligações de hidrogênio proporcionando a interação entre as camadas.

III – O processo de ativação dos compostos pela retirada do co-ligante 4,4'-bipiridina foi acompanhado por espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X em pó e realizado com sucesso através de aquecimento dos compostos, mas a formação de sólido porosos com vacâncias na estrutura que poderiam adsorver moléculas de gás N₂ só foi possível com o processo de retirada da bipiridina por extração com solvente metanol para [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂].2H₂O-mC, acompanhado por análise de adsorção de gases (BET).

Os resultados obtidos foram promissores, mas ainda estão distantes de materiais de outros materiais já disponíveis. Os demais compostos ativados não demonstraram adsorção significativa.

Sendo assim, os compostos utilizando o ligante XBPP mostram boas perspectivas para a obtenção de isômeros supramoleculares, como compostos, que possuam outras propriedades interessantes.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudos para o desenvolvimento de novos compostos e mudanças estruturais serão realizados com o objetivo de desenvolvimento de materiais adsorvente de gases ou que possuam propriedades interessantes dentro da química supramolecular no estado sólido. O uso de ligantes flexíveis tem potencial para a formação de compostos, mas estudos com ligantes rígidos também serão conduzidos, pois é conhecido que estes geram estruturas com poros capazes de adsorver gases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 A. Vioux, J. Bideau, P. H. Mutin and D. Leclercq. *Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Organophosphorus Derivatives*, *Top Curr Chem*, 2004, 145–174. DOI: 10.1007/b13781.
- 2 R. Dobrawa and F. Würthner. *Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers*, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4981–4995. DOI: 10.1002/pola.20997.
- 3 K. Uemura, R. Matsuda and S. Kitagawa. *Flexible microporous coordination polymers*, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2420–2429. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.05.036.
- 4 S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth and K. Kern. *Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems*, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 229–233. DOI: 10.1038/nmat1088.
- 5 X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky. *Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal-Organic Frameworks*, *Science (80-.)*, 2004, **306**, 1012–1015. DOI: 10.1126/science.1101982.
- 6 E. Batisai, V. J. Smith, S. A. Bourne and N. B. Báthori. *Solid state structures of p-cresol revisited*, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 5134–5138. DOI: 10.1039/C4CE02334J.
- 7 M. Schmidtman, D. S. Middlemiss and C. C. Wilson. *Isotopomeric polymorphism in a 'doubly-polymorphic' multi-component molecular crystal*, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 5273–5279. DOI: 10.1039/C5CE00123D.
- 8 R. Bobrovs, L. Seton and N. Dempster. *The reluctant polymorph: investigation into the effect of self-association on the solvent mediated phase transformation and nucleation of theophylline*, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 5237–5251. DOI: 10.1039/C4CE02484B.
- 9 A. Clearfield. *Organically Pillared Micro- and Mesoporous Materials*, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2801–2810. DOI: 10.1021/CM9802191.
- 10 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi. *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, *Science (80-.)*, 2013, **341**, 974. DOI: 10.1126/science.1230444.
- 11 M. R. Siqueira, T. C. Tonetto, M. R. Rizzatti, E. S. Lang, J. Ellena and R. A. Burrow. *The role of solvent in coordination polymers: The structures of catena-[Hg(μ -2-O₂PPh₂)₂] and catena-[Hg(μ -2-O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂]*, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 537–540. DOI: 10.1016/j.inoche.2006.01.025.
- 12 S.-F. Tang, X.-B. Pan, X.-X. Lv, S.-H. Yan, X.-R. Xu, L.-J. Li and X.-B. Zhao. *Fabrication of new metal phosphonates from tritopic trisphosphonic acid containing methyl groups and auxiliary ligands: syntheses, structures and gas adsorption properties*, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1860. DOI: 10.1039/c2ce26828k.
- 13 J.-M. Lehn. *Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization*, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1990, **29**, 1304–1319. DOI: 10.1002/anie.199013041.
- 14 N. G. Connelly, R. M. Hartshorn, T. Damhus and A. T. Hutton. *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005.
- 15 R. M. S. da Silva. Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2010.
- 16 A. Clearfield. *Recent advances in metal phosphonate chemistry*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1996, **1**, 268–278. DOI: 10.1016/S1359-0286(96)80094-5.
- 17 I. Carson, M. R. Healy, E. D. Doidge, J. B. Love, C. A. Morrison and P. A. Tasker. *Metal-binding motifs of alkyl and aryl phosphinates; versatile mono and polynucleating ligands*, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **335**, 150–171. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.11.018.
- 18 R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker and R. E. P. Winpenney. *Inter-ligand reactions: in situ formation of new polydentate ligands*, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2000, 2349–2356. DOI: 10.1039/b001404o.
- 19 V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, P. Sasikumar, L. Nagarajan and A. W. Cordes. *Mononuclear metal phosphinates with ancillary pyrazole ligands. Synthesis and X-ray crystal structures of [M(Ph₂PO₂)₂(3,5-DMPZ)₂] (M = Co, Zn)*, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2005, **631**, 2727–2732. DOI: 10.1002/zaac.200500118.
- 20 A. F. Shihada and F. Weller. *Synthesis, Vibrational Spectra and Mass Spectra of Et₂Sn(O₂PR₂)₂*

- (*R* = Me, Ph); *Crystal Structure of Et₂Sn(02PPh₂)₂*, Abdel-Fattah, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, 1996, **51**, 1111–1116. DOI: 10.1515/znb-1996-0809.
- 21 A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel and R. A. Fischer. *Flexible metal-organic frameworks*, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6062–6096. DOI: 10.1039/C4CS00101J.
 - 22 F. Li, X. Li, T. Li, W. Su and R. Cao. *Design and syntheses of 1D and 2D coordination polymers resulting from flexible building blocks*, *J. Mol. Struct.*, 2006, **782**, 116–121. DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.07.031.
 - 23 D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Takata and S. Kitagawa. *Kinetic Gate-Opening Process in a Flexible Porous Coordination Polymer*, *Angew. Chemie*, 2008, **120**, 3978–3982. DOI: 10.1002/ange.200705822.
 - 24 C. Ren, L. Hou, B. Liu, G.-P. Yang, Y. Wang and Q. Shi. *Distinct structures of coordination polymers incorporating flexible triazole-based ligand: topological diversities, crystal structures and property studies.*, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 793–804. DOI: 10.1039/c0dt00894j.
 - 25 S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda and S. Kitagawa. *Guest-specific function of a flexible undulating channel in a 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane dimer-based porous coordination polymer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10990–10991. DOI: 10.1021/ja073505z.
 - 26 F. Costantino, A. Ienco and S. Midollini. *Different structural networks determined by variation of the ligand skeleton in copper(II) diphosphinate coordination polymers*, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 7–10. DOI: 10.1021/cg900748r.
 - 27 B. Moulton and M. J. Zaworotko. *From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids*, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1629–1658. DOI: 10.1021/CR9900432.
 - 28 A. Nangia. *Conformational polymorphism in organic crystals*, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 595–604. DOI: 10.1021/ar700203k.
 - 29 X. Zhao. *Structural and catenane supramolecular isomerism in metal-organic frameworks*, *Nano Reports*, 2015, **1**, 42–50. .
 - 30 J. Bernstein. *...And another comment on Pseudopolymorphism*, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1661–1662. DOI: 10.1021/cg058007l.
 - 31 A. J. Cruz-Cabeza and J. Bernstein. *Conformational Polymorphism*, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 2170–2191. DOI: 10.1021/cr400249d.
 - 32 E. Tynan, P. Jensen, N. R. Kelly, P. E. Kruger, A. C. Lees, B. Moubaraki and K. S. Murray. *The ligand, the metal and the 'Holey'-host: Synthesis, structural and magnetic characterisation of Co(II), Ni(II) and Mn(II) metal-organic frameworks incorporating 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine*, *Dalt. Trans*, 2004, 3440–3447. DOI: 10.1039/B408961H.
 - 33 T. S. Lobana, R. Sharma, G. Hundal and R. J. Butcher. *Synthesis of 1D {Cu₆(μ₃-SC₃H₆N₂)₄(μ-SC₃H₆N₂)₂(μ-*l*)₂l₄)}_n and 3D {Cu₂(μ-SC₃H₆N₂)₂(μ-SCN)₂}_n polymers with 1,3-imidazolidine-2-thione: Bond isomerism in polymers*, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9402–9409. DOI: 10.1021/ic061115s.
 - 34 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi. *High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture*, *Science (80-)*, 2008, **319**, 939–943. DOI: 10.1126/science.1152516.
 - 35 J. Crassous. *Chiral transfer in coordination complexes: towards molecular materials*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 830–845. DOI: 10.1039/b806203j.
 - 36 T. A. Makal, A. A. Yakovenko and H. C. Zhou. *Isomerism in metal-organic frameworks: 'Framework isomers'*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1682–1689. DOI: 10.1021/jz200424h.
 - 37 K. J. Hartlieb, A. K. Blackburn, S. T. Schneebeli, R. S. Forgan, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, D. Cao and J. F. Stoddart. *Topological isomerism in a chiral handcuff catenane*, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 90–100. DOI: 10.1039/C3SC52106K.
 - 38 I. H. Park, R. Medishetty, J. Y. Kim, S. S. Lee and J. J. Vittal. *Distortional supramolecular isomers of polyrotaxane coordination polymers: Photoreactivity and sensing of nitro compounds*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 5591–5595. DOI: 10.1002/anie.201310536.
 - 39 J.-P. Brog, C.-L. Chanez, A. Crochet and K. M. Fromm. *Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review*, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 16905. DOI: 10.1039/c3ra41559g.
 - 40 C. Janiak, K. A. Runnels, C. Norman, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, O. M. Yaghi, H. Matsuzaka, K. Seki, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, A. Gonthier-Vassal, C. L. Lengauer and E.

- Tillmans. *Engineering coordination polymers towards applications*, *Dalt. Trans.*, 2003, **40**, 2781–2804. DOI: 10.1039/b305705b.
- 41 N. Lah and I. Leban. *Polymeric monovalent and divalent copper sulfates with 4,4'- bipyridine: [Cu₂(SO₄)(4,4'-bipy)₂· 6H₂O]*n* and [Cu(SO₄)(4,4'-bipy)(H₂O)·0.5H₂O]*n**, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 42–45. DOI: 10.1016/j.inoche.2005.07.026.
- 42 M. Maekawa, H. Konaka, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata. *A variety of one-, two- and three-dimensional copper(I) and silver(I) co-ordination polymers assembled by 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne and 1,4-bis(2-pyridyl)butadiyne*, *J. Chem. Soc.-dalt. Trans.*, 2000, 4160–4166. DOI: 10.1039/b005006g.
- 43 A. A. Coelho. *TOPAS: General profile and structure analysis software for powder diffraction data (User Manual)*. (Version 4). Bruker AXS Inc. Karkruhe, Germany, 2008.
- 44 G. S. Pawley. *Unit-cell refinement from powder diffraction scans*, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, 357–361. DOI: 10.1107/S0021889881009618.
- 45 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- 46 Y. Zhao and D. G. Truhlar. *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215–241. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- 47 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had and D. J. Fox. *Gaussian09* (Version C.01). Gaussian, Inc. Wallingford, CT, USA, 2010.
- 48 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople. *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650–654. DOI: 10.1063/1.438955.
- 49 M. S. Gordon, J. Stephen Binkley, Ib A. John Pople, I. J. William Pietro and W. J. Hehre. *Self-consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements*, *Chem. Sof*, 1982, **104**, 2797–2803. DOI: 10.1021/ja00374a017.
- 50 K. D. Dobbs and W. J. Hehre. *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 4. Extended basis sets for third- and fourth-row, main-group elements*, *J. Comput. Chem.*, 1986, **7**, 359–378. DOI: 10.1002/jcc.540070313.
- 51 V. G. Solomonik, J. F. Stanton and J. E. Boggs. *Approaching the basis set limit for transition metal compounds with highly polar bonds: A benchmark coupled-cluster study of the ScF₃ and FeF₃ molecular structures and spectra*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 094322. DOI: 10.1063/1.1853376.
- 52 R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople. *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724–728. DOI: 10.1063/1.1674902.
- 53 W. J. Hehre, K. Ditchfield and J. A. Pople. *Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules*, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257–2261. DOI: 10.1063/1.1677527.
- 54 P. C. Hariharan and J. A. Pople. *Accuracy of AH_n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory*, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 209–214. DOI: 10.1080/00268977400100171.
- 55 P. C. Hariharan and J. A. Pople. *The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies*, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213–222. DOI: 10.1007/BF00533485.
- 56 J. G. Vitillo, A. Damin, A. Zecchina and G. Ricchiardi. *Theoretical characterization of dihydrogen adducts with alkaline cations*, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 114311. DOI: 10.1063/1.1869418.
- 57 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople. *Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements*, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654–3665. DOI: 10.1063/1.444267.
- 58 V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern and L. A. Curtiss. *6-31G* basis set for third-row atoms*, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 976–984. DOI: 10.1002/jcc.1058.
- 59 L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning and L. Radom. *Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr*, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**,

- 6104–6113. DOI: 10.1063/1.470438.
- 60 V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner and T. L. Windus. *6-31G*basis set for atoms K through Zn*, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223–1229. DOI: 10.1063/1.476673.
- 61 A. D. McLean and G. S. Chandler. *Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18*, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
- 62 F. H. Allen and I. J. Bruno. *Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X - H bond lengths from neutron diffraction data*, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 2010, **66**, 380–386. DOI: 10.1107/S0108768110012048.
- 63 F. H. Allen. *A systematic pairwise comparison of geometric parameters obtained by X-ray and neutron diffraction*, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1986, **42**, 515–522. DOI: 10.1107/S0108768186097823.
- 64 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward. *MERCURY CSD (Version 3.9 (Build RC1))*. The Cambridge Structural Database. Cambridge, UK, 2016.
- 65 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. Van De Streek. *Mercury: Visualization and analysis of crystal structures*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453–457. DOI: 10.1107/S002188980600731X.
- 66 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek and P. A. Wood. *Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 466–470. DOI: 10.1107/S0021889807067908.
- 67 T. A. Keith. *AIMALL (Version 15.05.18)*. TK Gristmill Software. Overland Park KS, USA, 2015.
- 68 E. A. Boyd, M. E. K. Boyd and V. M. Loh. *Facile synthesis of functionalised phenylphosphinic acid derivatives*, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 1651–1654. DOI: 10.1016/0040-4039(96)00150-5.
- 69 V. S. S. Kumar, C. F. Pigge and N. P. Rath. *Concomitant polymorphism and supramolecular isomerism in 1,3,5-tris(4-cyanobenzoyl)benzene*, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1554–1556. DOI: 10.1039/b307492g.
- 70 A. Karmakar, A. Paul and A. J. L. Pombeiro. *Recent advances on supramolecular isomerism in metal organic frameworks*, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4666–4695. DOI: 10.1039/C7CE00756F.
- 71 N. P. Rath, V. S. S. S. Kumar, M. Janka and G. K. Anderson. *Concomitant polymorphism and conformational polymorphism in diiodobis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]platinum(II)*, *Inorganica Chim. Acta*, 2007, **360**, 2997–3001. DOI: 10.1016/j.ica.2007.02.033.
- 72 D. Cremer and J. A. Pople. *A General Definition of Ring Puckering Coordinates*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1354–1358. DOI: 10.1021/ja00839a011.
- 73 F. H. Allen, J. A. K. Howard and N. A. Pitchford. *Symmetry-Modified Conformational Mapping and Classification of the Medium Rings from Crystallographic Data. IV. Cyclooctane and Related Eight-Membered Rings*, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 1996, **52**, 882–891. DOI: 10.1107/S0108768196007409.
- 74 F. H. Allen. *The Cambridge Structural Database: A quarter of a million crystal structures and rising*, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380–388. DOI: 10.1107/S0108768102003890.
- 75 J.-L. Du, S. J. Rettig, R. C. Thompson and J. Trotter. *Synthesis, structure, and magnetic properties of diphenylphosphinates of cobalt(II) and manganese(II). The crystal and molecular structures of the*, *Can. J. Chem*, 1991, **69**, 277–285. DOI: 10.1139/v91-043.
- 76 S.-J. Liu, R. J. Staples and J. P. Fackler Jr. *the Structure and Characterization of Isomeric Cobalt(II) Diphenylphosphinate Polymers*, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2421–2430. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)83536-6.
- 77 R. Cini, P. Orioli, M. Sabat and H. D. Gillman. *Crystal structure and physico-chemical properties of bis(μ -methylphenylphosphinato) zinc(II)-dioxane $\{Zn[OP(CH_3)(C_6H_5)O]_2\}_n \cdot nC_4H_8O_2$* , *Inorganica Chim. Acta*, 1982, **59**, 225–230. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)87335-1.
- 78 Z. Chen, Y. Zhou, L. Weng and D. Zhao. *Mixed-solvothermal syntheses and structures of six new zinc phosphonocarboxylates with zeolite-type and pillar-layered frameworks*, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 4045–4053. DOI: 10.1021/cg800374s.
- 79 H. Q. Li, P. Wang, Y. S. Ma, H. J. Cheng, X. Y. Tang, J. M. Xie and R. X. Yuan. *Syntheses, crystal structures, and luminescent properties of three zinc carboxyphosphonates with 2D layered and 3D pillared-layer structures*, *Inorganica Chim. Acta*, 2015, **429**, 252–256. DOI:

- 10.1016/j.ica.2015.02.017.
- 80 L. Yang, D. R. Powell and R. P. Houser. *Structural variation in copper(II) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4* , *Dalt. Trans.*, 2007, 955–964. DOI: 10.1039/B617136B.
- 81 A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki and B. Becker. *Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas*, *Polyhedron*, 2015, **90**, 47–57. DOI: 10.1016/j.poly.2015.01.035.
- 82 K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson and J. Trotter. *Synthesis, structure, and properties of poly-bis(μ -diethylphosphinato)copper(II)*, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 2017–2022. DOI: 10.1139/v82-285.
- 83 M. Melnik, M. Kabešová, M. Koman, L. Macášková and C. E. Holloway. *Copper(II) coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data. V. Polymeric compounds*, *J. Coord. Chem.*, 2000, **50**, 177–322. DOI: 10.1080/00958970008054937.
- 84 O. J. Parker, R. M. Harvey and G. L. Breneman. *Di- μ -phosphinato-bis[(1,10-phenanthroline)copper(II)] Nitrate, [Cu₂(H₂PO₂)₂(phen)₂](NO₃)₂*, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 871–873. DOI: 10.1107/S0108270195010675.
- 85 G. L. Breneman, M. Fields and O. J. Parker. *Di- μ -hypophosphito-bis[(2,2'-bipyridine)copper(II)] nitrate*, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2002, **58**, m262–m264. DOI: 10.1107/S160053680200778X.
- 86 S. Kitagawa, M. Kondo, S. Kawata, S. Wada, M. Maekawa and M. Munakata. *A Molecular Cavity for Tetrahedral and Y-Shaped Anions. Synthetic and Structural Studies of Macrocyclic Dicationic and Disilver(I) Compounds of 1,6-Bis(diphenylphosphino)hexane*, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1455–1465. DOI: 10.1021/ic00110a025.
- 87 H. M. Rietveld. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65–71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.
- 88 L. Yang and B. Kruse. *Revised Kubelka Munk theory. I. Theory and application*, *J. Opt. Soc. Am.*, 2004, **21**, 1933–1941. DOI: 10.1364/JOSAA.21.001933.
- 89 K. W. Hipps and B. Susla. *Electronic transitions in tetrahedral cobalt(II) observed by inelastic electron tunneling spectroscopy*, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **132**, 507–510. DOI: 10.1016/0009-2614(86)87113-5.
- 90 M. M. Van Schooneveld, R. W. Gosselink, T. M. Eggenhuisen, M. Al Samarai, C. Monney, K. J. Zhou, T. Schmitt and F. M. F. De Groot. *A multispectroscopic study of 3 d orbitals in cobalt carboxylates: The high sensitivity of 2p3d resonant X-ray emission spectroscopy to the ligand field*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013, **52**, 1170–1174. DOI: 10.1002/anie.201204855.
- 91 K. W. Hipps and U. Mazur. *{⁴A₂} \rightarrow {⁴T₂} and {⁴A₂} \rightarrow {⁴T₁} Electronic Transitions in Cobalt(II) Tetrachloride: {A_n} {FT-IR} and Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy Study*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3861–3865. DOI: 10.1021/ja00247a008.
- 92 S. S. Konstantinovic, B. C. Radovanovic, Z. Cakic and V. Vasic. *Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **93**, 509–514. DOI: 10.1007/s10973-007-8712-5.
- 93 F. Giordano, A. Gazzaniga, J. R. Moyano, P. Ventura, M. Zanol, T. Peveri and L. Carima. *Crystal Forms of Piroxicam Pivalate: Preparation and Characterization of Two Polymorphs*, *J. Pharm. Sci.*, 1998, **87**, 333–337. DOI: 10.1021/js970256b.
- 94 R. Bader. *A quantum theory of molecular structure and its applications*, *Chem. Revs.*, 1991, **91**, 893–928. DOI: 0009-2665/91/0791-0893\$05.00.
- 95 T. van Heerden and E. van Steen. *Metal-support interaction on cobalt based FT catalysts – a DFT study of model inverse catalysts*, *Faraday Discuss.*, 2017, 87–99. DOI: 10.1039/c6fd00201c.
- 96 S. J. Grabowski. *Lewis Acid Properties of Tetrel Tetrafluorides—The Coincidence of the σ -Hole Concept with the QTAIM Approach*, *Crystals*, 2017, **7**, 43. DOI: 10.3390/cryst7020043.
- 97 A. Sánchez-Coronilla, J. Sánchez-Márquez, D. Zorrilla, E. I. Martín, D. M. de los Santos, J. Navas, C. Fernández-Lorenzo, R. Alcántara and J. Martín-Calleja. *Convergent study of Ru-ligand interactions through QTAIM, ELF, NBO molecular descriptors and TDDFT analysis of organometallic dyes*, *Mol. Phys.*, 2014, **112**, 2063–2077. DOI: 10.1080/00268976.2014.884729.
- 98 R. Bianchi, G. Gervasio and D. Marabello. *The experimental charge density in transition metal*

- compounds, *C.R. Chim.*, 2005, **8**, 1392–1399. DOI: 10.1016/j.crci.2004.12.015.
- 99 I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa and J. Elguero. *From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving systems Perspective: Found in translation: Quantum chemical tools for grasping non-covalent interactions*, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5529–5542. DOI: 10.1063/1.1501133.
- 100 G. Gervasio, R. Bianchi and D. Marabello. *About the topological classification of the metal–metal bond*, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **387**, 481–484. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.02.043.
- 101 E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte. *Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities*, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170–173. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0.
- 102 F. Cortes-Guzman and R. F. W. Bader. *Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes*, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 633–662. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.08.022.
- 103 Y. V. Nelyubina, A. A. Korlyukov and K. A. Lyssenko. *Experimental charge density evidence for pnictogen bonding in a crystal of ammonium chloride*, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 676–681. DOI: 10.1002/cphc.201402673.
- 104 M. Yoosefian and A. Mola. *Solvent effects on binding energy, stability order and hydrogen bonding of guanine-cytosine base pair*, *J. Mol. Liq.*, 2015, **209**, 526–530. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.06.029.
- 105 L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin and J. C. G. Bünzli. *Role of inner- and outer-sphere bonding in the sensitization of Eu III-luminescence deciphered by combined analysis of experimental electron density distribution function and photophysical data*, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11095–11107. DOI: 10.1021/ic801402u.
- 106 G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, A. A. Korop, V. A. Minaeva and A. N. Gusev. *Structure of zinc complexes with 3-(pyridin-2-yl)-5-(arylideneiminophenyl)-1H-1,2,4-triazoles in different tautomeric forms: DFT and QTAIM study*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, **58**, 928–934. DOI: 10.1134/S0036023613080032.
- 107 G. K. Fukin, M. A. Samsonov, A. I. Poddel'sky and V. K. Cherkasov. *Reversible binding of molecular oxygen to catechol and o-amidophenolate complexes of SbV: energy approach*, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, **65**, 61–66. DOI: 10.1007/s11172-016-1265-7.
- 108 A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin and K. A. Lyssenko. *Estimation of dissociation energy in donor-acceptor complex AuCl·PPh₃ via topological analysis of the experimental electron density distribution function*, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11519–11522. DOI: 10.1021/jp807258d.
- 109 G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Podgornaya and H. Ågren. *Application of Bader's Atoms in Molecules Theory to the Description of Coordination Bonds in the Complex Compounds of Ca²⁺ and Mg²⁺ with Methylidene Rhodanine and Its Anion*, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, **82**, 1254–1262. DOI: 10.1134/S1070363212070122.
- 110 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- 111 K. Uemura, R. Matsuda and S. Kitagawa. *Flexible microporous coordination polymers*, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2420–2429. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.05.036.
- 112 M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, C. Sangregorio, L. Sorace and L. Castelli. *Influence of π – π Stacking Interactions on the Assembly of Layered Copper Phosphonate Coordination Polymers: Combined Powder Diffraction and Electron Paramagnetic Resonance Study*, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **10**, 2327–2335. DOI: 10.1021/cg201706p.
- 113 K. Abu-Shandi, C. Janiak and B. Kersting. *Diaquabis(4,4'-bipyridine- N)bis(dihydrogenphosphato- O)copper(II): blocking of extended metal–ligand coordination by hydrogen bonding*, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2001, **57**, 1261–1264. DOI: 10.1107/S0108270101012914.
- 114 P. Zhou, R. Shi, J. Yao, C. Sheng and H. Li. *Supramolecular self-assembly of nucleotide–metal coordination complexes: From simple molecules to nanomaterials*, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **292**, 107–143. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.007.

- 132 H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li and H.-C. Zhou. *Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks*, *Mater. Today*, 2018, **21**, 108–121. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.07.006.
- 133 E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- 134 S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Férey. *Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13519–13521. DOI: 10.1021/ja054668v.
- 135 P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk and G. Férey. *How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the flexible chromium terephthalate MIL-53*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2006, **45**, 7751–7754. DOI: 10.1002/anie.200602278.
- 136 S. Sanda, S. Parshamoni and S. Konar. *Third-Generation Breathing Metal–Organic Framework with Selective, Stepwise, Reversible, and Hysteretic Adsorption Properties*, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12866–12868. DOI: 10.1021/ic402095u.
- 137 S. Sen, S. Neogi, A. Aijaz, Q. Xu and P. K. Bharadwaj. *Construction of non-interpenetrated charged metal-organic frameworks with doubly pillared layers: Pore modification and selective gas adsorption*, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7591–7598. DOI: 10.1021/ic500900n.
- 138 H.-F. Zhou, B. Liu, H.-H. Wang, L. Hou, W.-Y. Zhang and Y.-Y. Wang. *Construction of Highly Porous Pillared Metal–Organic Frameworks: Rational Synthesis, Structure, and Gas Sorption Properties*, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 9147–9155. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01197.

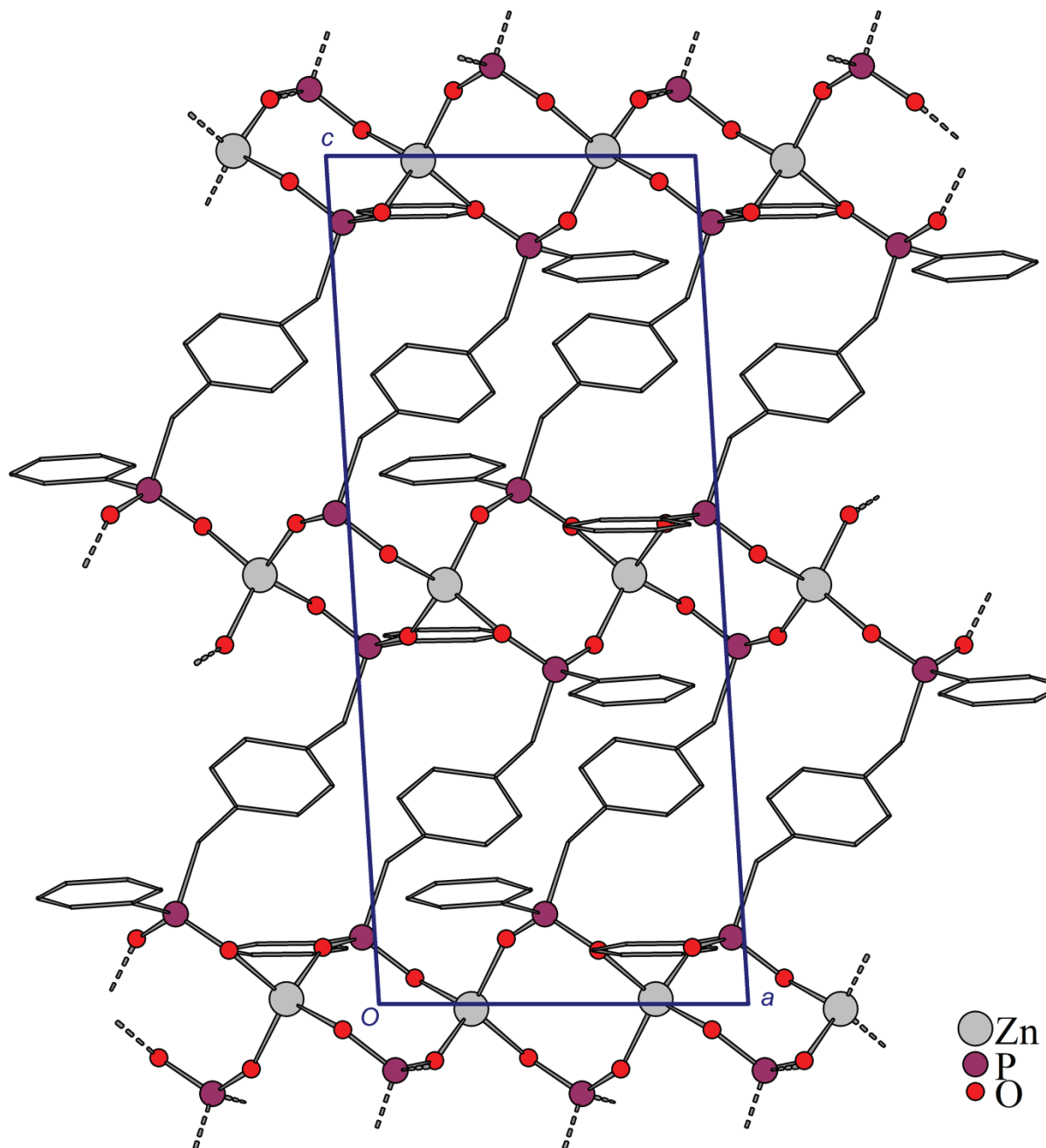


Figura S2. Empacotamento ao longo do eixo *b* de **3-mC** evidenciando a bidimensionalidade da estrutura ao longo do plano cristalográfico *ac*. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.

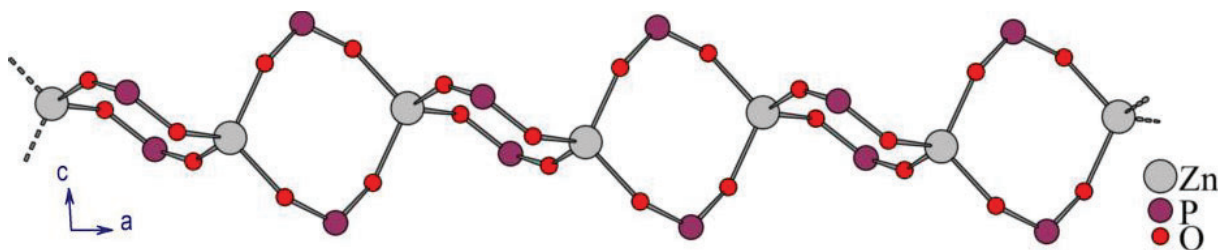


Figura S3. Representação demonstrando a conformação em forma de cadeira e a intercalação dos anéis de oito membros formados por $-Zn-O11-P1-O12-Zn^i-O12^i-P1^i-O11^i-Zn-$ e $-Zn-O21-P2-O22-Zn^i-O22^i-P2^i-O21^i-Zn-$ em **3-mP**. Os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos para clareza.

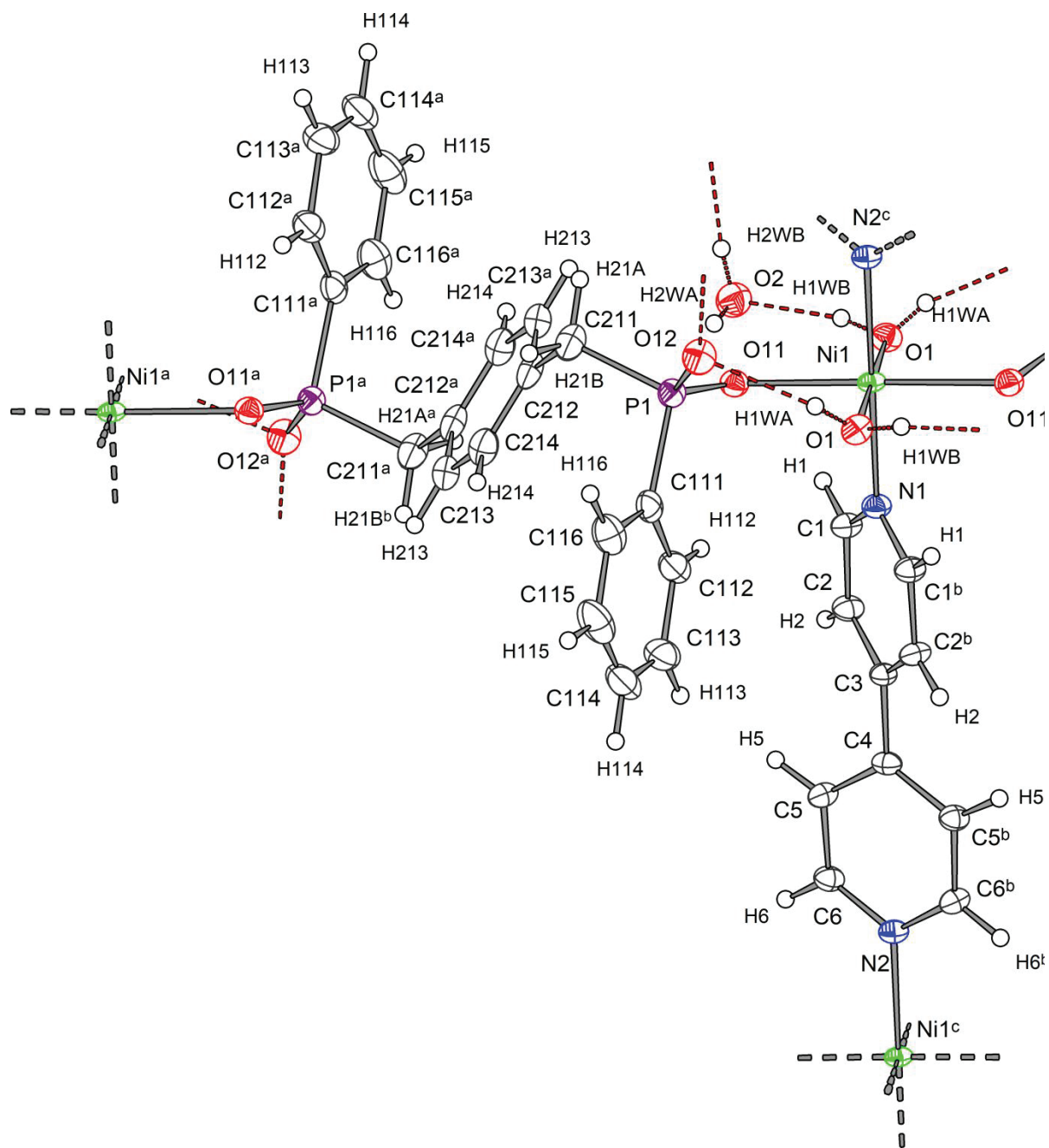


Figura S 4. Projeção da estrutura estendida de **5-mC**. As linhas vermelhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Probabilidade de elipsoides: 75%. Simetria: ^a0,5-x, 1,5-y, 1-z; ^b1-x, y, 0,5-z; ^cx, 1+y, z.

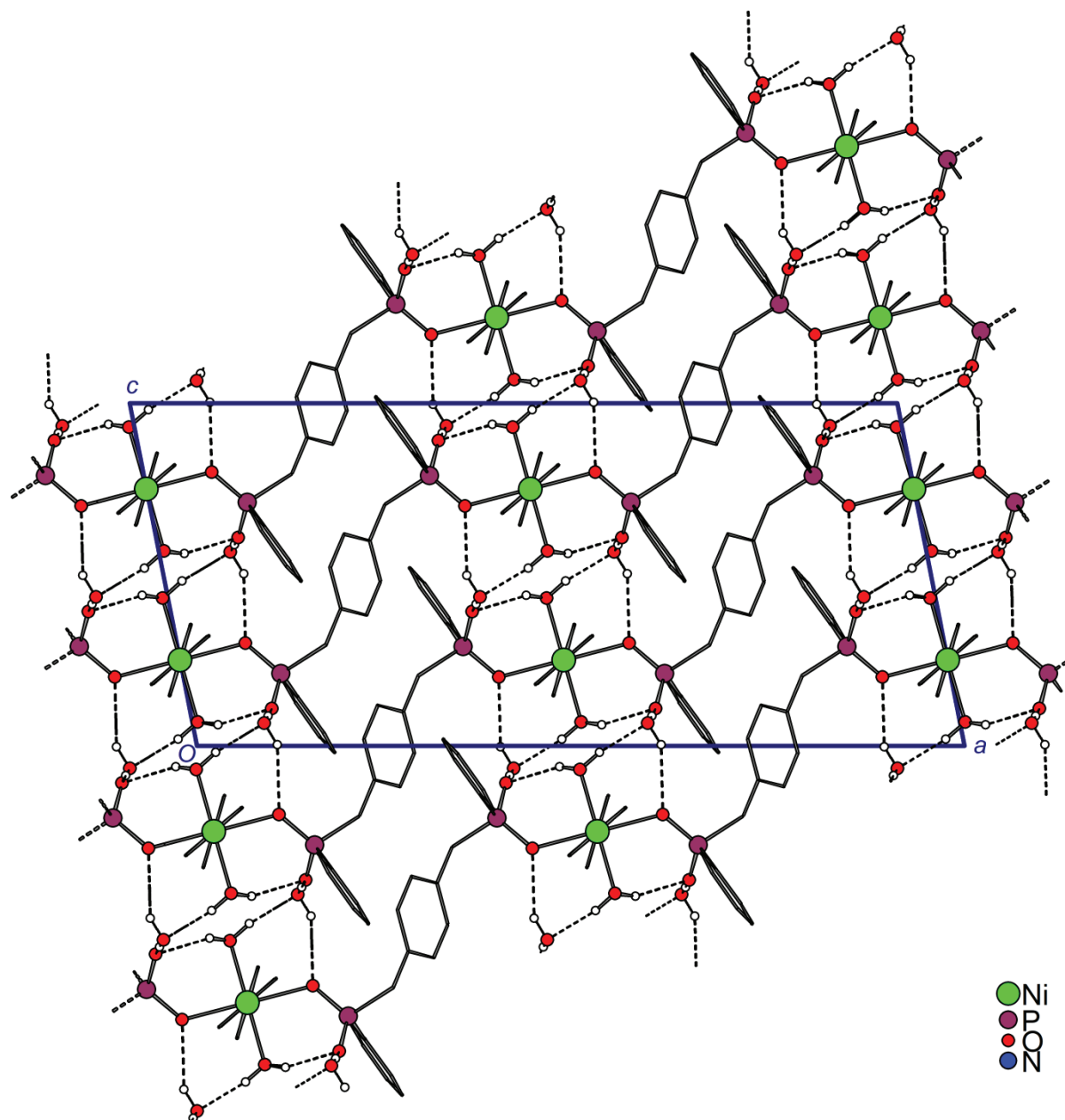


Figura S 5. Empacotamento ao longo do eixo cristalográfico *b* para **5-mC**, evidenciando as cadeias formadas pela interligação em cadeia dos átomos de Nill pelos ligantes XBPP ao longo do eixo cristalográfico *a* e as ligações de hidrogênio que unem essas cadeias ao longo do eixo cristalográfico *c* para formar uma estrutura tridimensional. Os átomos de carbonos são representados pelas linhas cinza e os hidrogênios ligados a eles foram omitidos para clareza.

9.2. *Espectros de infravermelho*

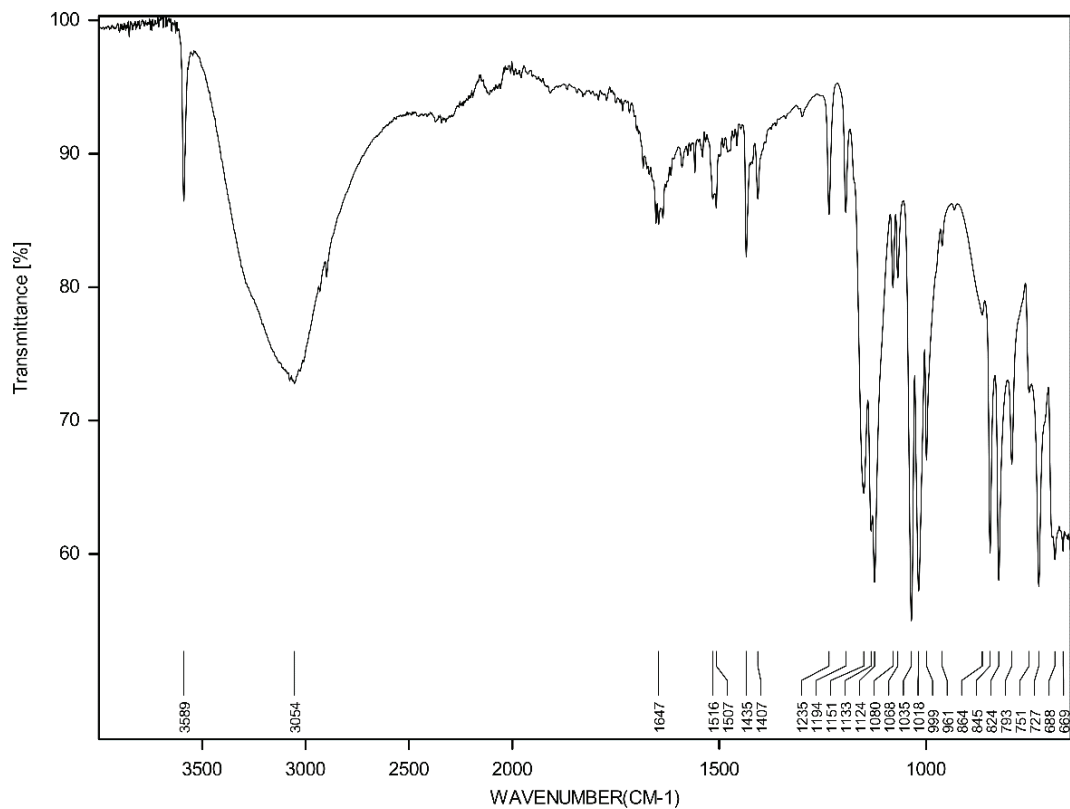


Figura S6. Espectro na região do infravermelho de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6(\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

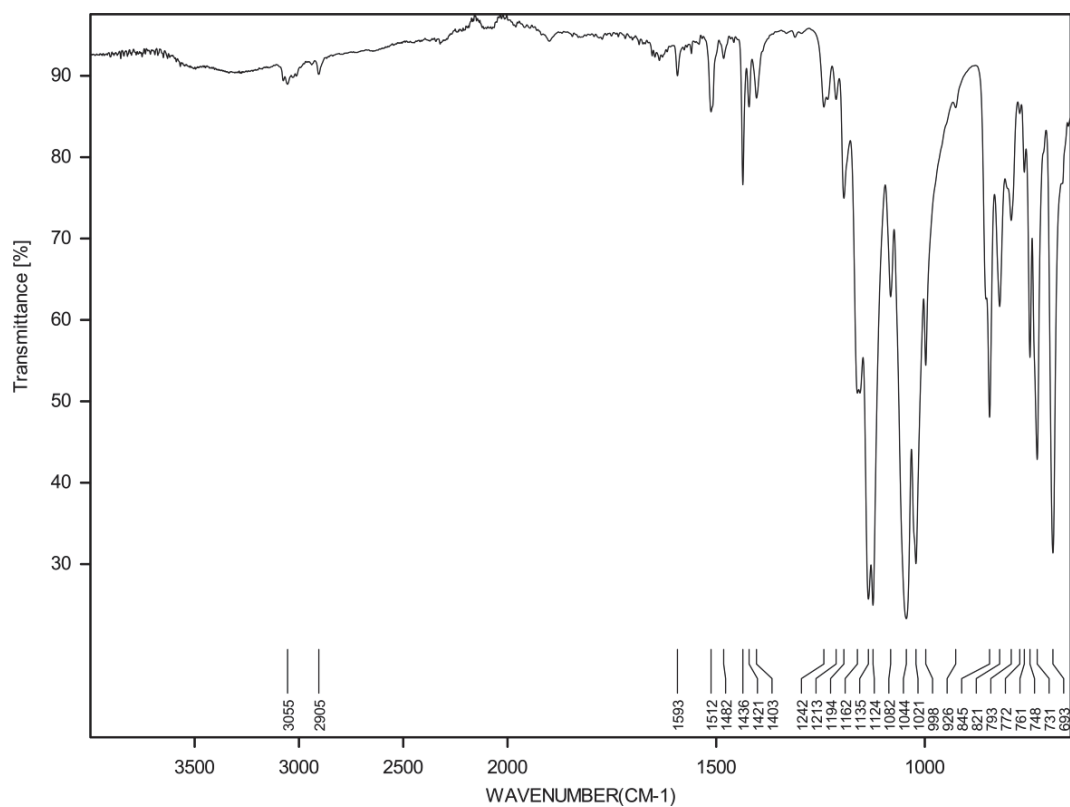


Figura S7. Espectro na região do infravermelho de **1-aP**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$.

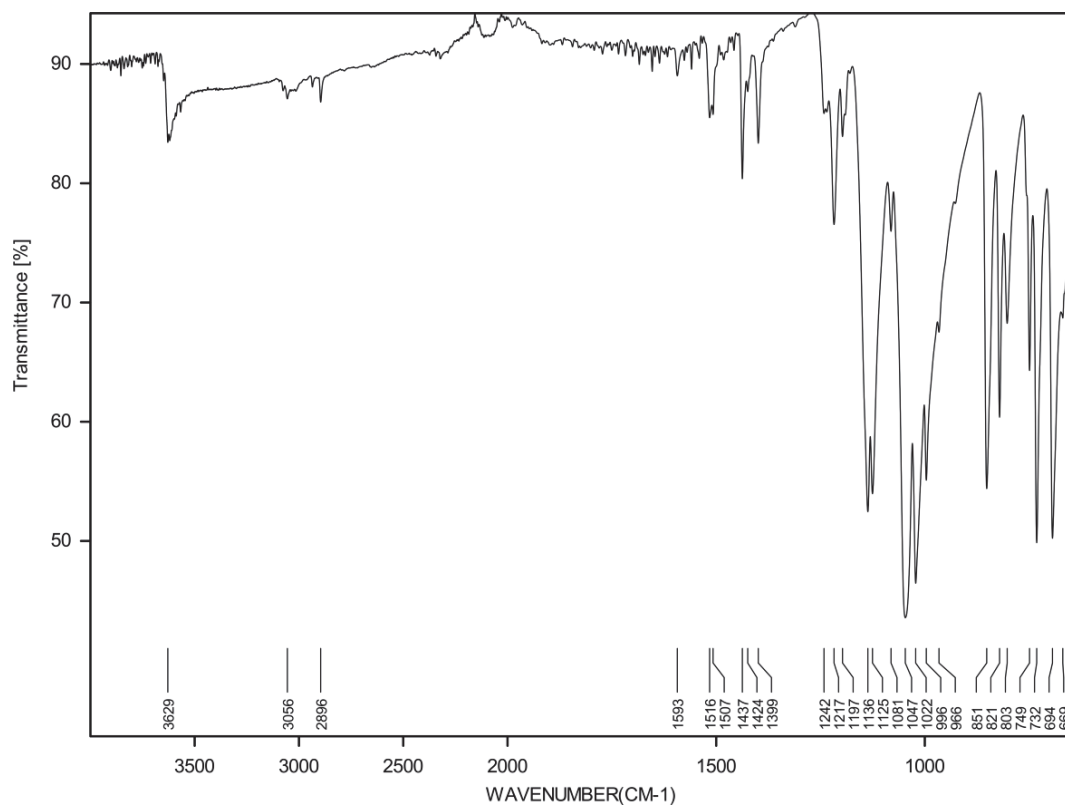


Figura S8. Espectro na região do infravermelho de **1-mP**, [Co(XBPP)]-mP.

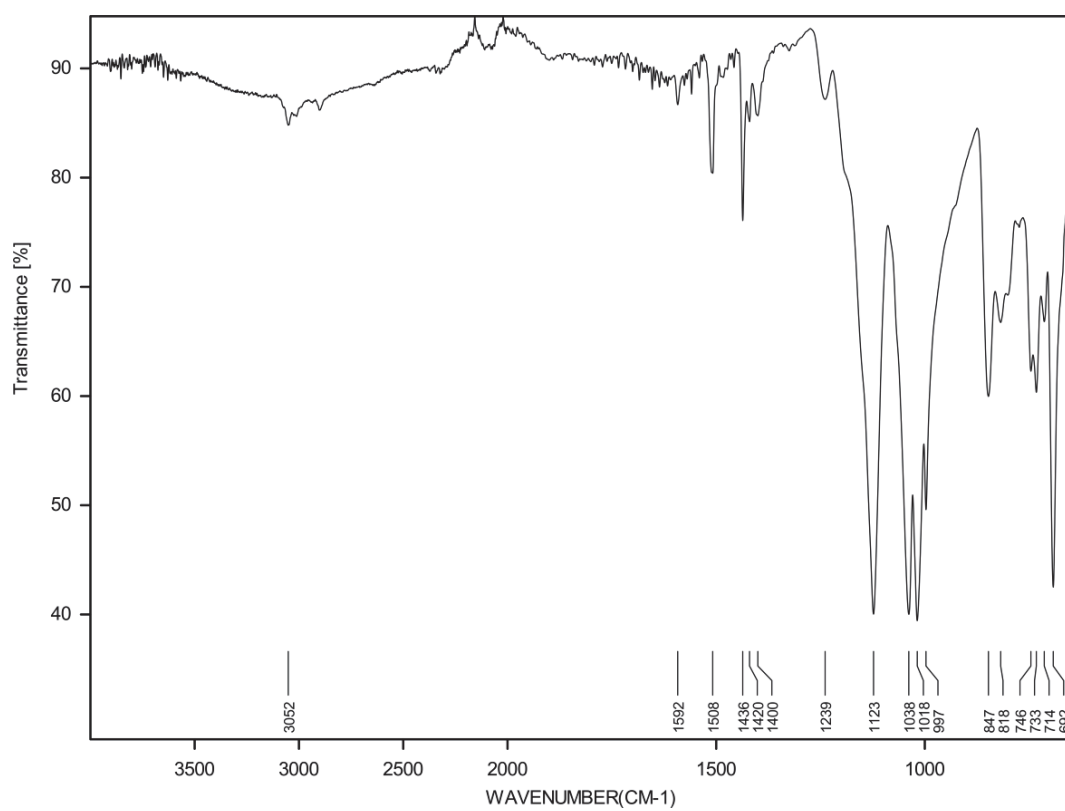


Figura S9. Espectro na região do infravermelho de **1-am**, [Co(XBPP)]-am.

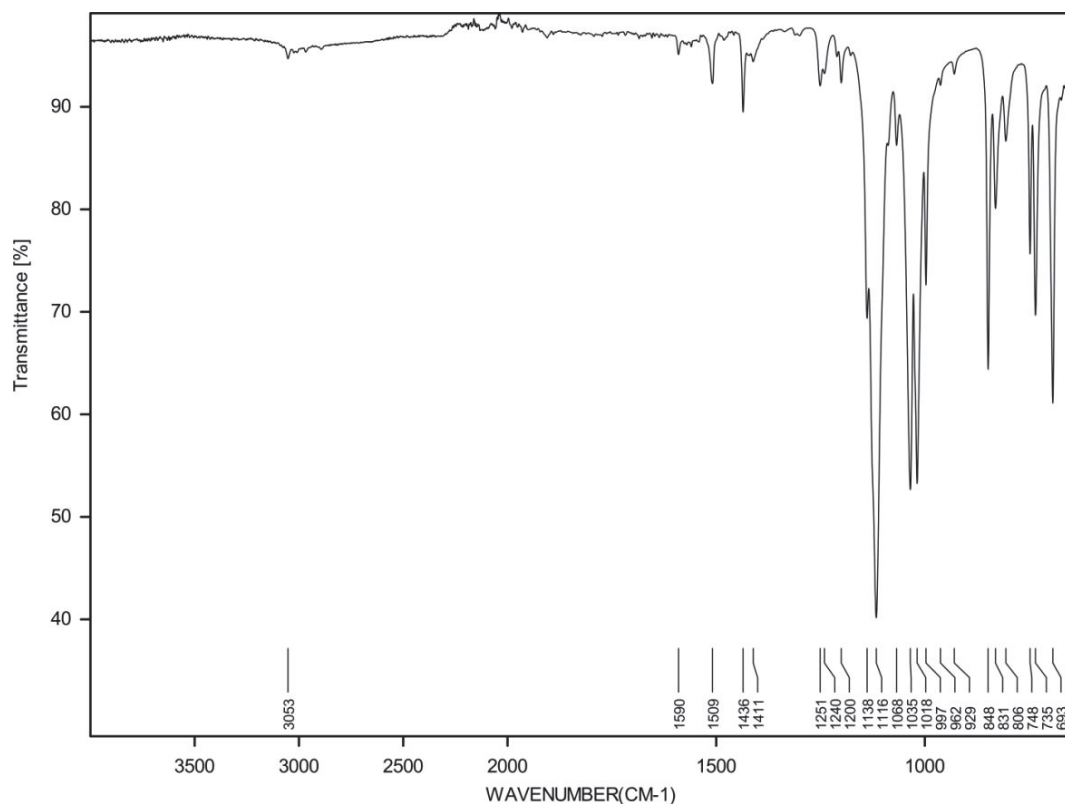


Figura S10. Espectro na região do infravermelho de **2**, [Cu(XBPP)].

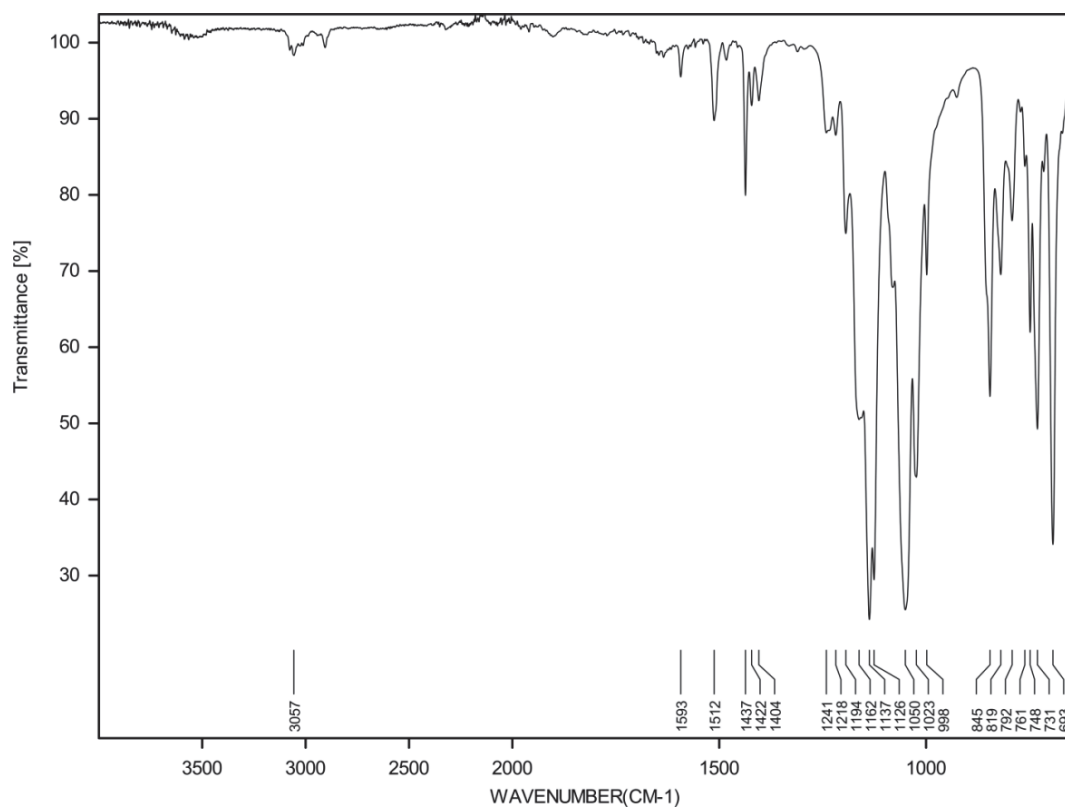


Figura S11. Espectro na região do infravermelho de **3-aP**, [Zn(XBPP)]-aP.

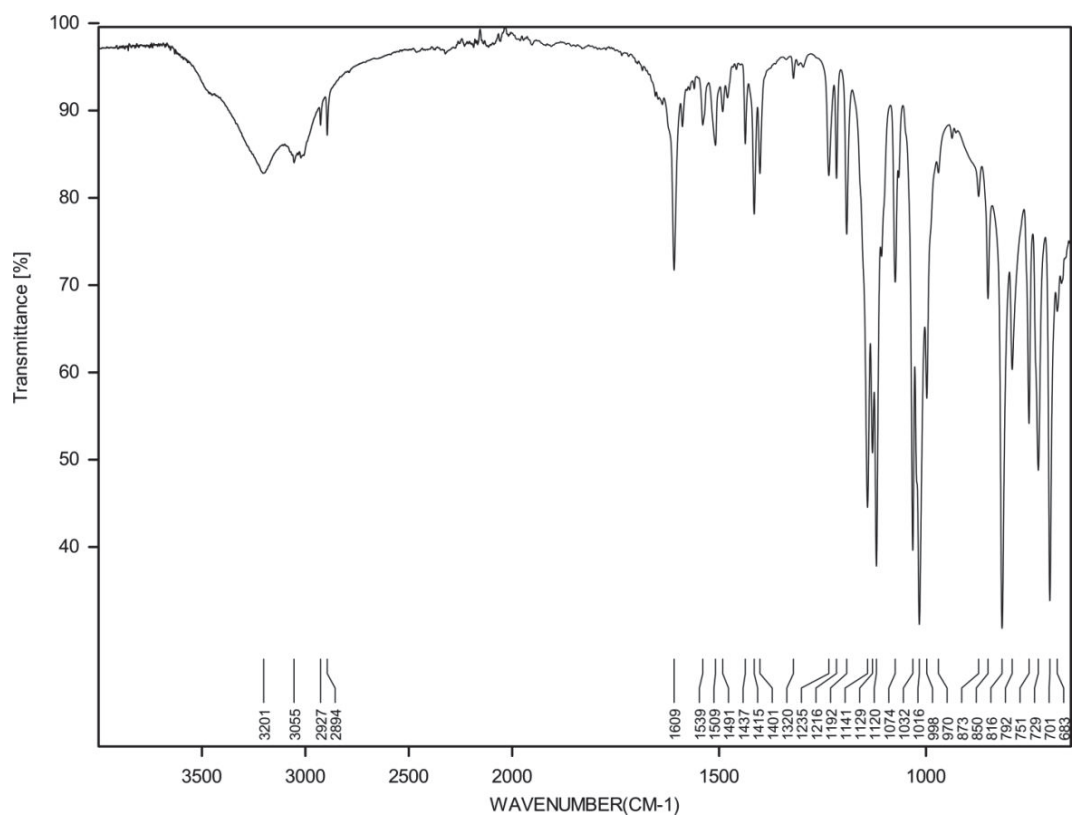


Figura S12. Espectro na região do infravermelho de **4-mC**, $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O-mC}$.

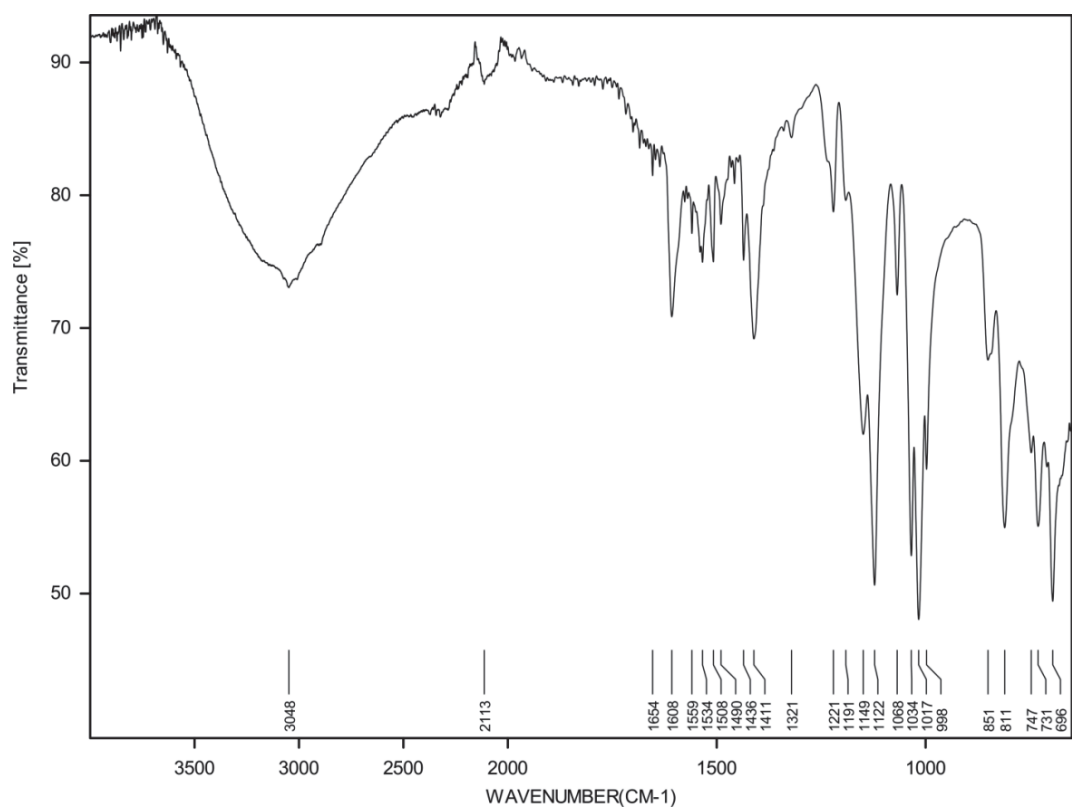


Figura S13. Espectro na região do infravermelho de **5-aP**, $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O-aP}$.

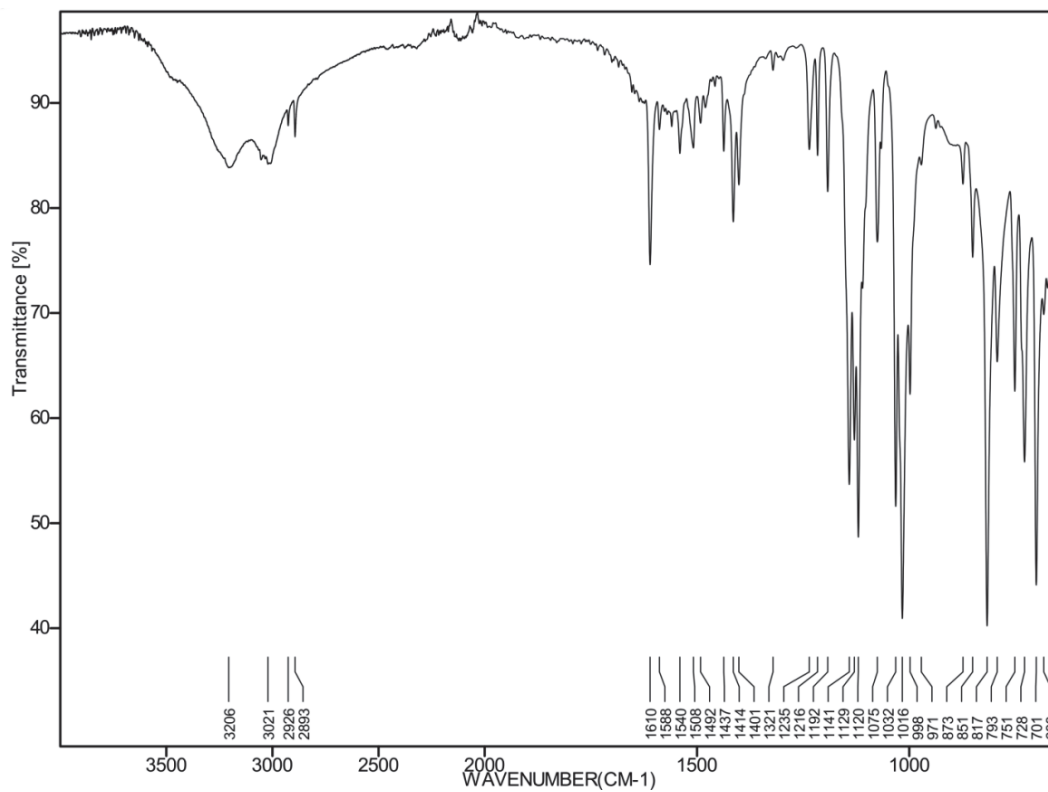


Figura S14. Espectro na região do infravermelho de **5-mC**, $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O-mC}$.

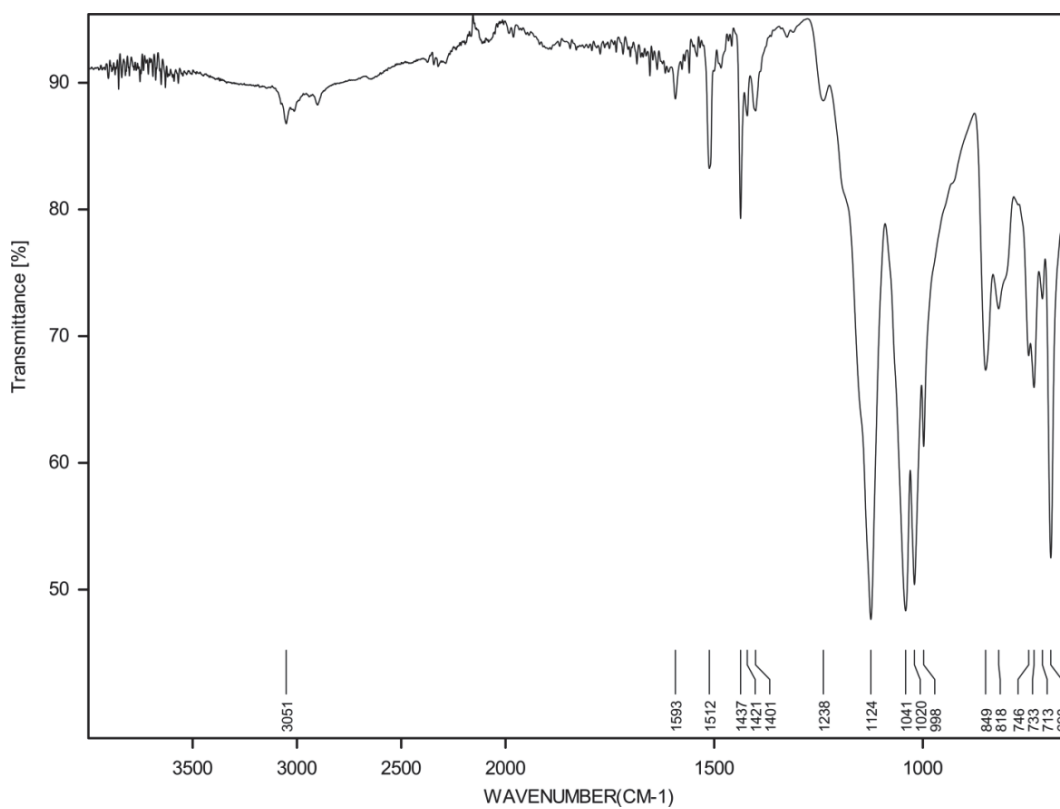


Figura S15. Espectro na região do infravermelho de **6-APA**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-APA}$.

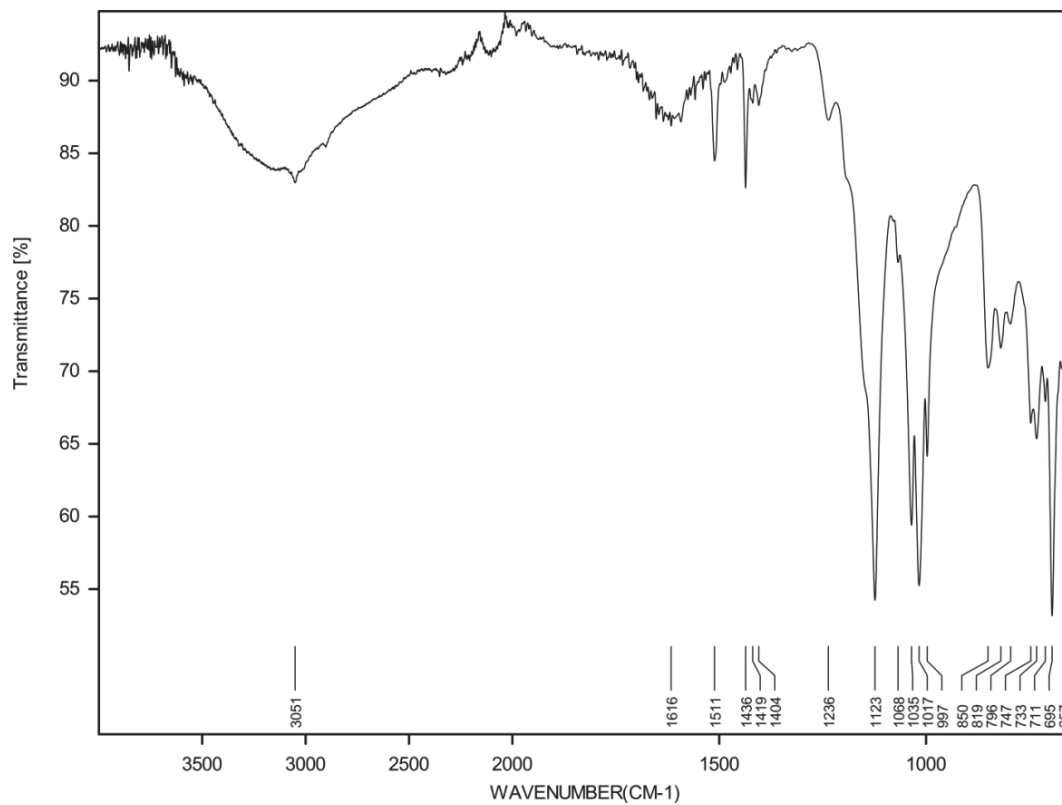


Figura S16. Espectro na região do infravermelho de **7-APA**, [Ni(XBPP)]-APA.

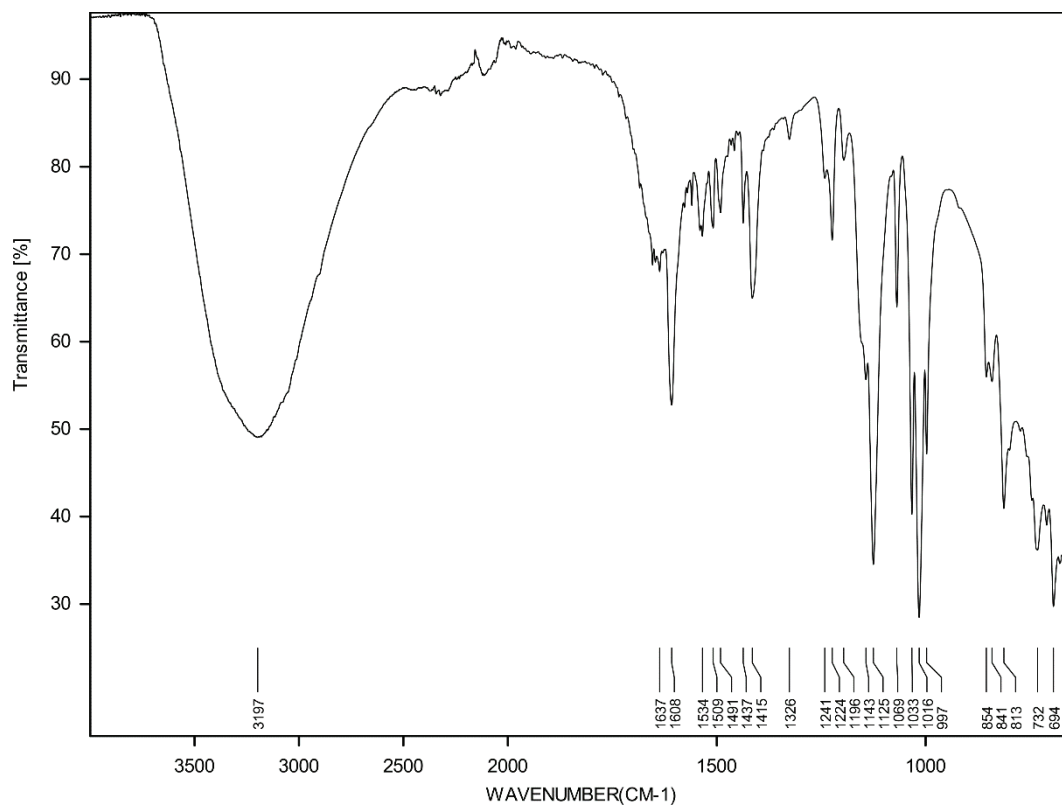


Figura S17. Espectro na região do infravermelho de **4-aP**, [Co(XBPP)(bpy)(OH₂)₂]·2H₂O-aP.

9.3. Análise termogravimétrica (TGA)

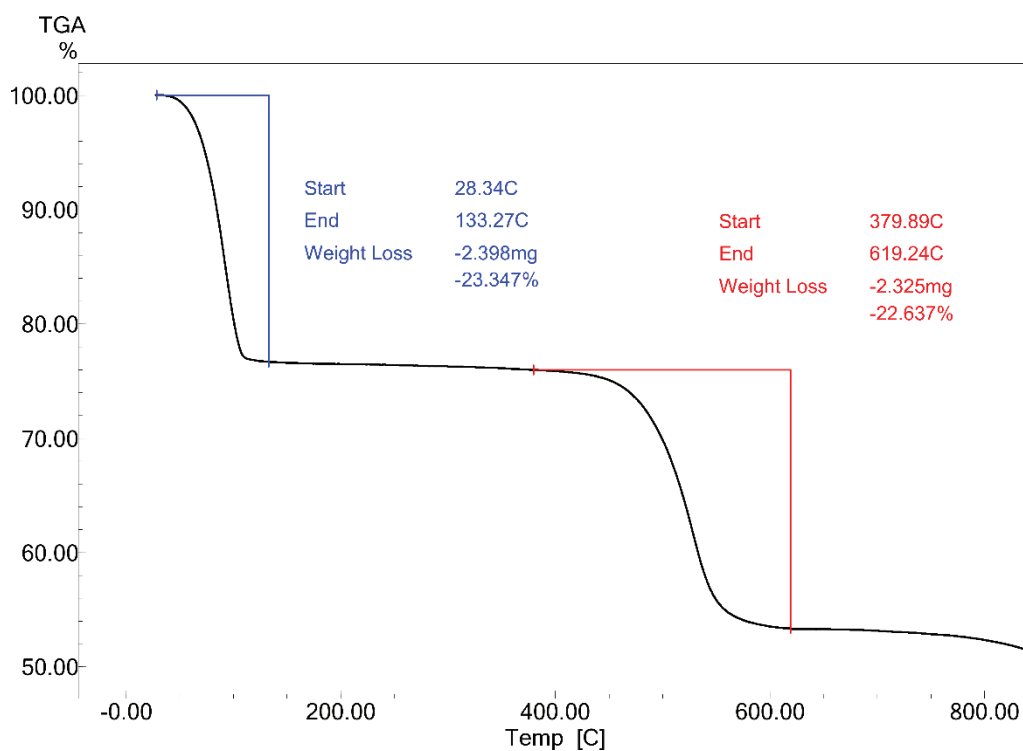


Figura S18. Termograma de $[\text{Co}(\text{OH})_6(\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Primeira perda: $-8\text{H}_2\text{O}$; segunda perda: $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$.

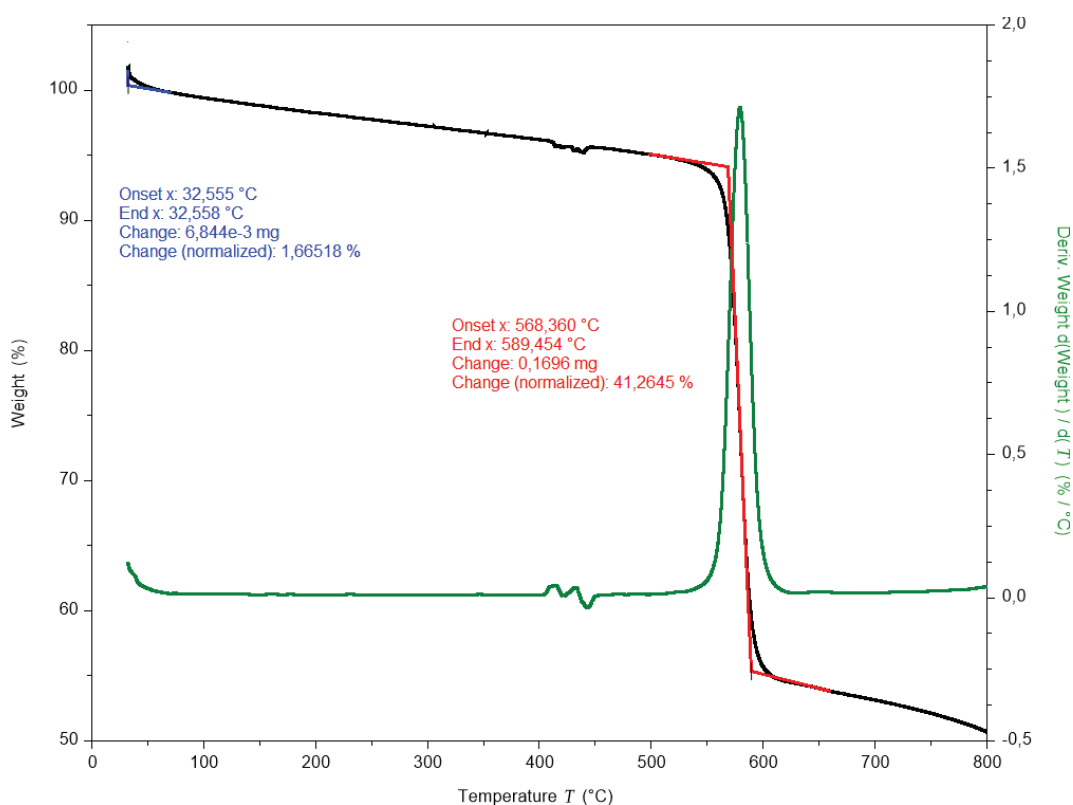


Figura S 19. Termograma de **1-aP**, $[\text{Co}(\text{XBPP})]\text{-aP}$. A perda de massa iniciada em 568 °C corresponde a degradação do ligante XBPP.

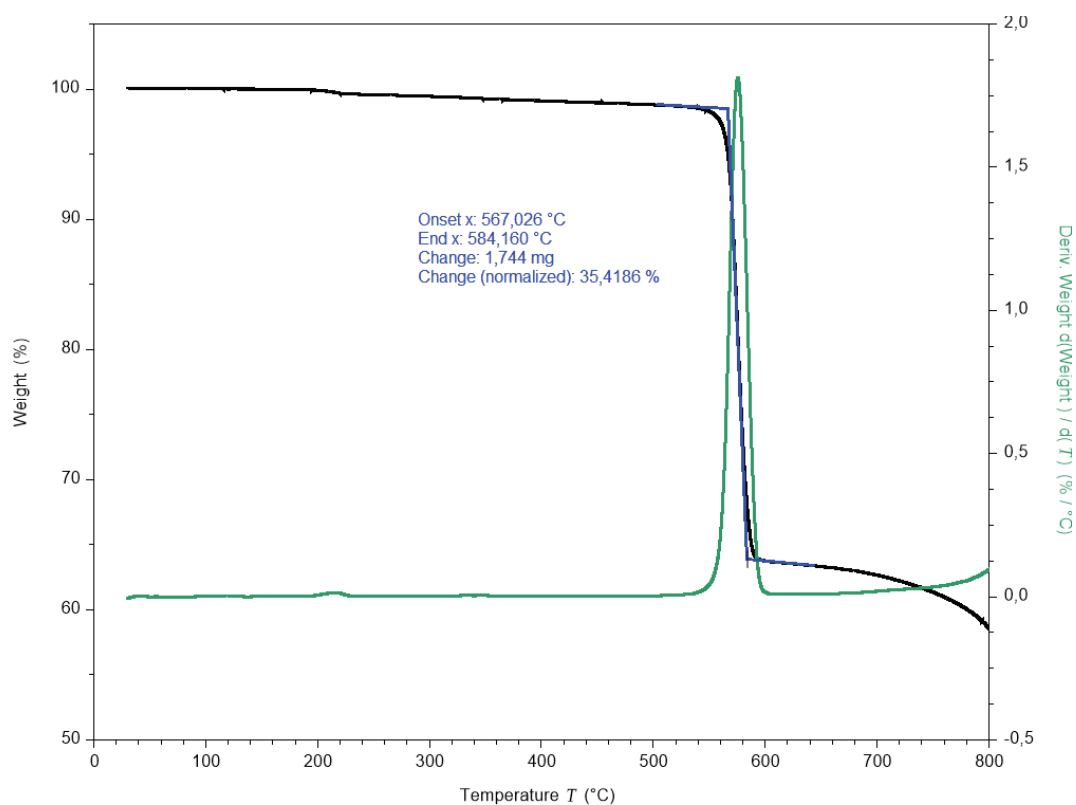


Figura S 20. Termograma de **1-mP**, [Co(XBPP)]-mP. A perda de massa iniciada em 567 °C corresponde a degradação do ligante XBPP.

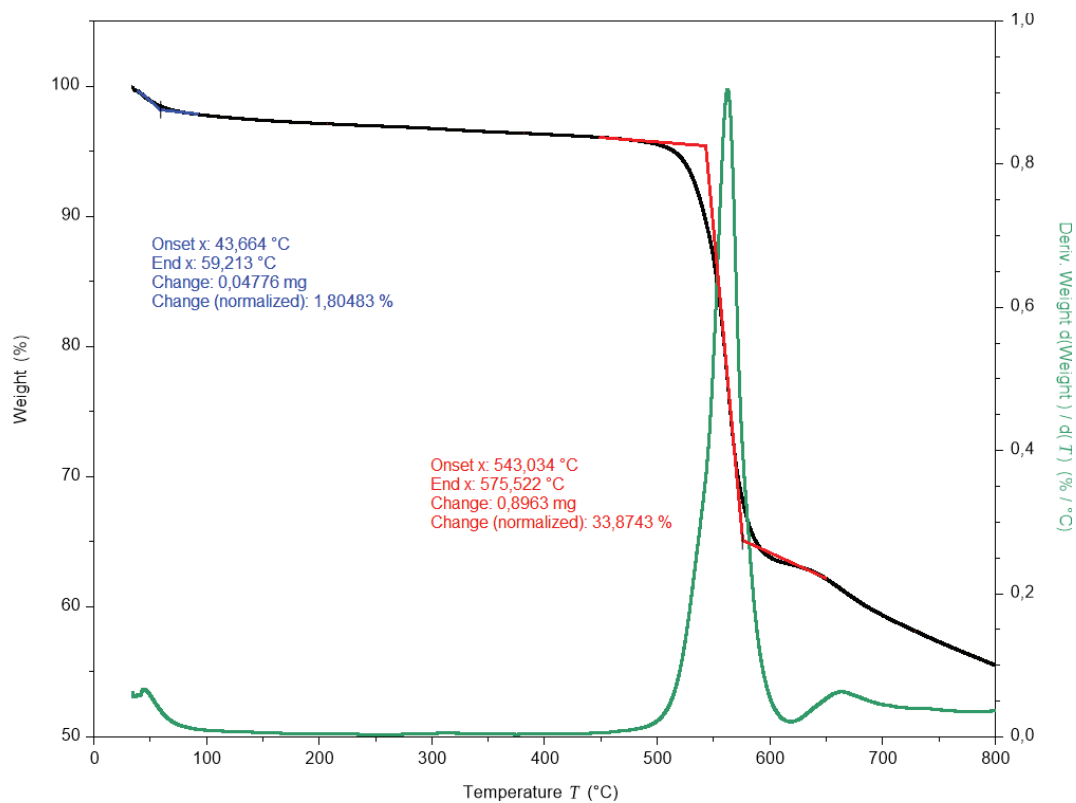


Figura S 21. Termograma de **1-am**, [Co(XBPP)]-am. A perda de massa iniciada em 543 °C corresponde a degradação do ligante XBPP.

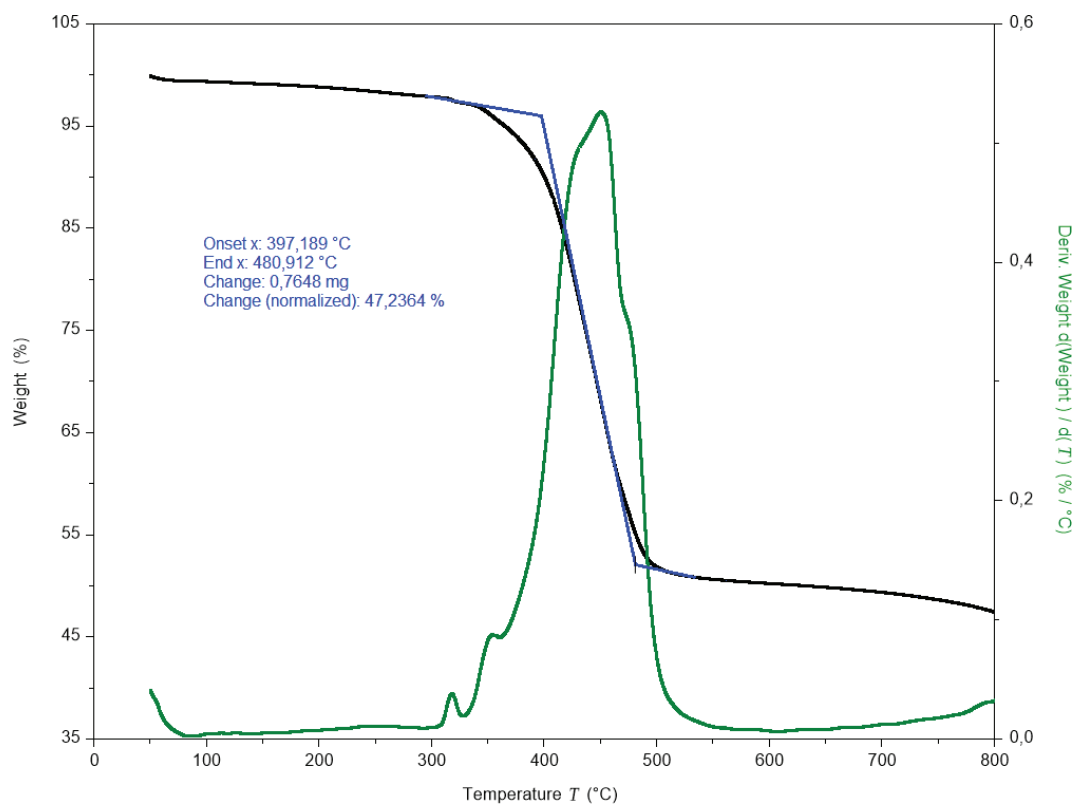


Figura S 22. Termograma de **2**, [Cu(XBPP)]. A perda de massa iniciada em 397 °C corresponde a degradação do ligante XBPP.

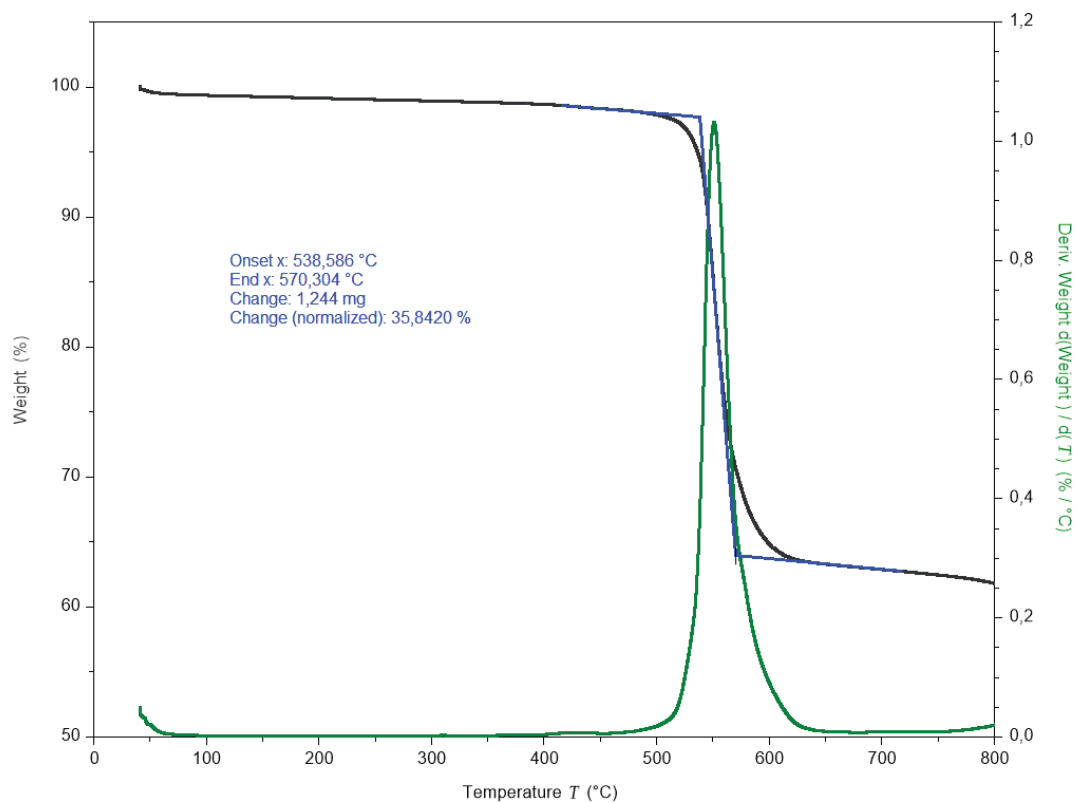


Figura S 23. Termograma de **3-aP**, [Zn(XBPP)]-aP. A perda de massa iniciada em 538 °C corresponde a degradação do ligante XBPP.

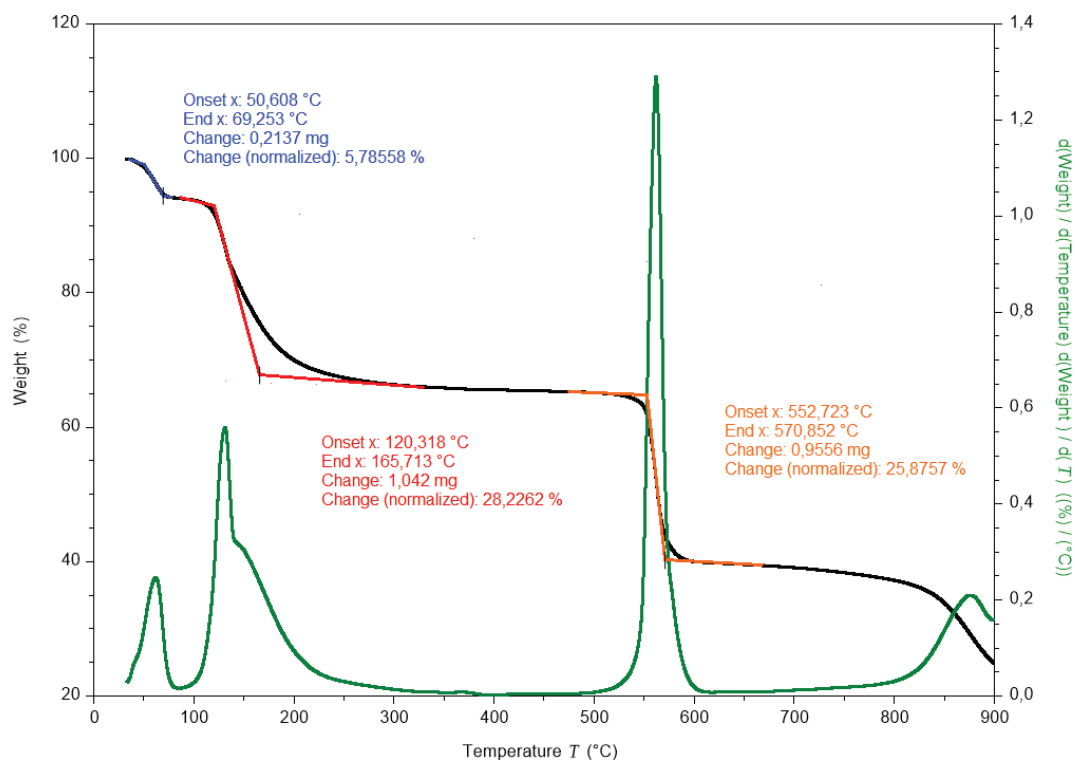


Figura S24. Termograma de **4-mC**, $[\text{Co}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Primeira perda de massa iniciada em 50 °C corresponde a saída das moléculas de água solvatadas e a segunda perda de massa iniciada em 120 °C corresponde a saída das duas moléculas de água coordenadas ao metal e da biperidina. A terceira perda de massa iniciada em 552 °C corresponde a degradação do *p*-xileno.

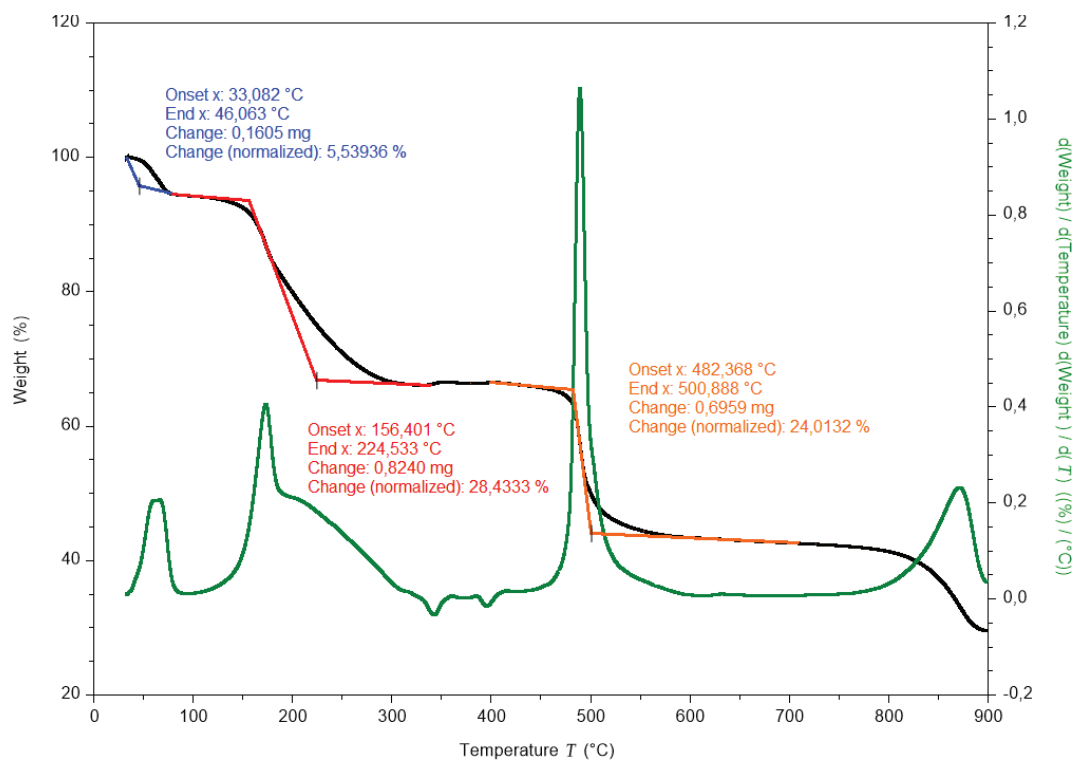


Figura S25. Termograma de **5-mC**, $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mC}$. Primeira perda de massa iniciada em 33 °C corresponde a saída das moléculas de água solvatadas e a segunda perda de massa iniciada em 156 °C corresponde a saída das duas moléculas de água coordenadas ao metal e da biperidina. A terceira perda de massa iniciada em 482 °C corresponde a degradação do *p*-xileno.

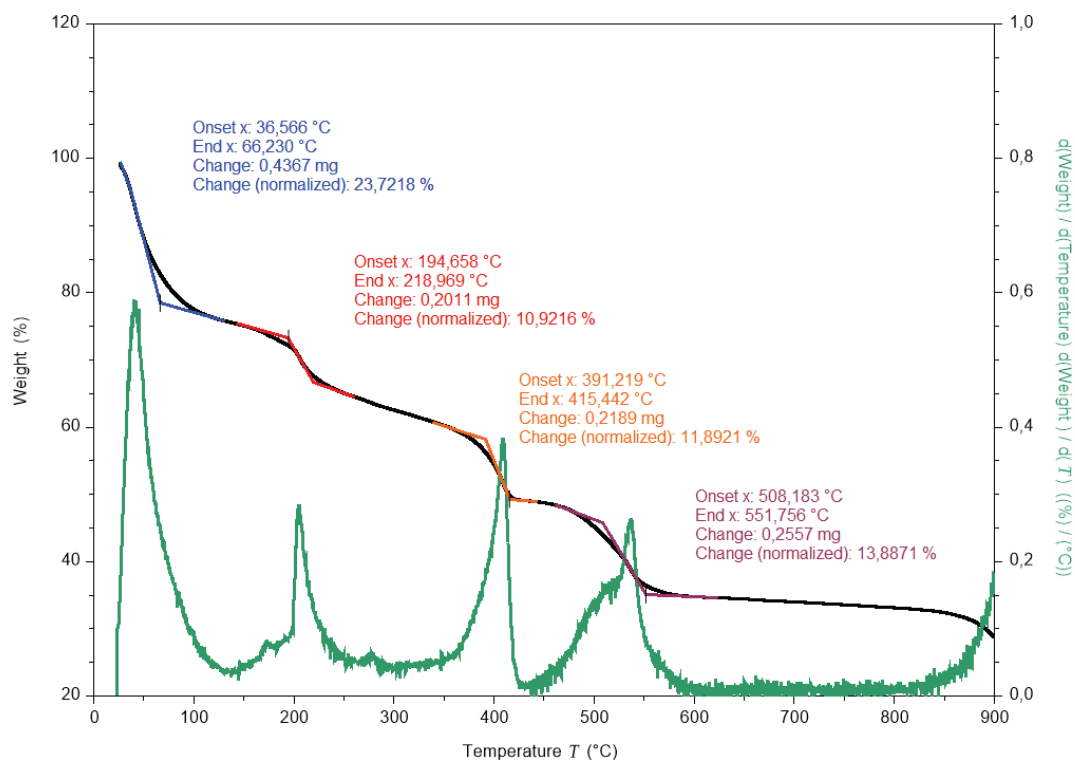


Figura S26. Termograma de **5-aP**, $[\text{Ni}(\text{XBPP})(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aP}$. Primeira perda de massa iniciada em 36 °C corresponde a saída da biperidina. A segunda perda de massa iniciada em 194 °C corresponde a saída das quatro moléculas de água. A terceira perda de massa iniciada em 391 °C corresponde a saída de um anel benzenico da degradação do ligante XBPP. A quarta perda de massa corresponde a degradação total do ligante XBPP.

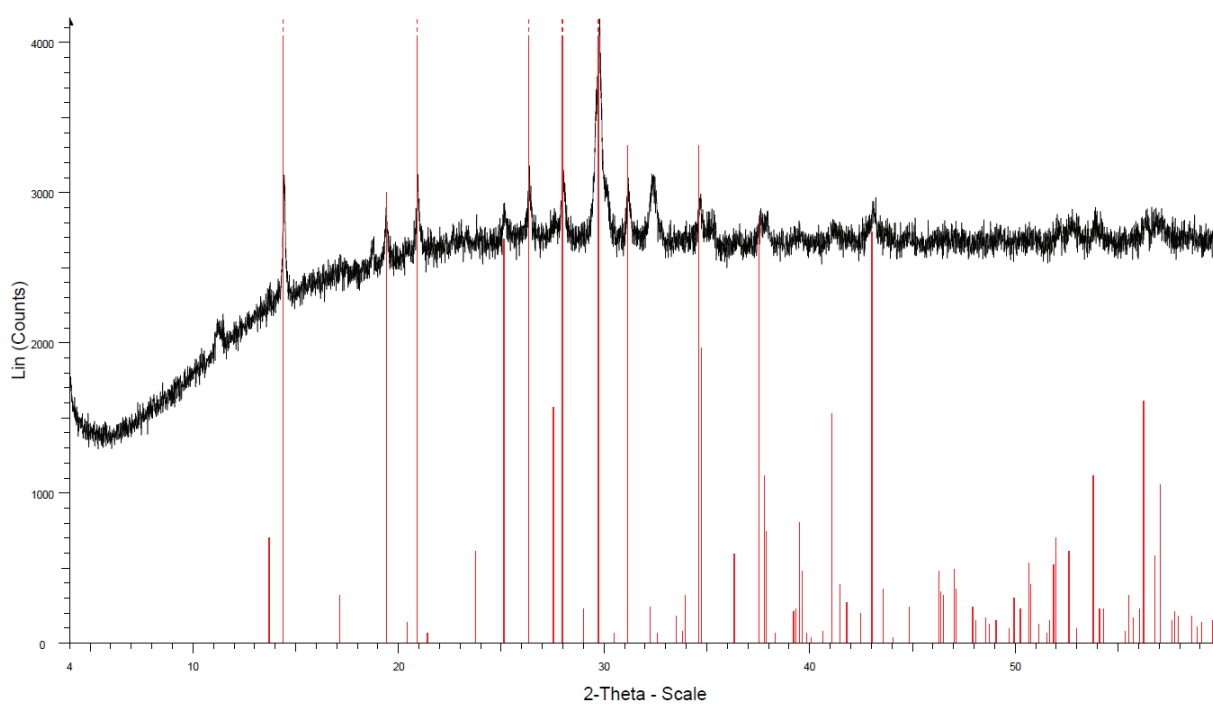


Figura S27. PXRD do resíduo de decomposição de **4-mC**. Padrão compatível com fosfato de cobalto $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ciclo-tetrafosfato de cobalto).

9.4. Cálculos computacionais

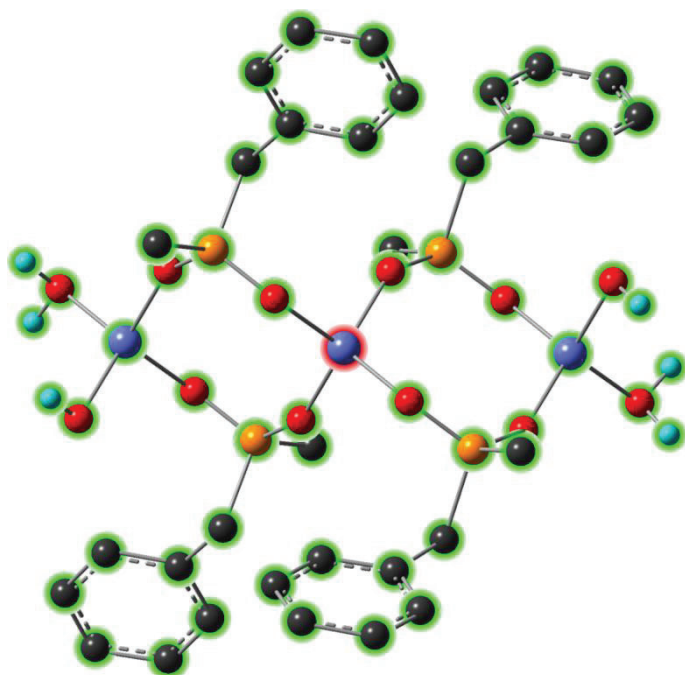


Figura S28. Divisão dos fragmentos para o cálculo de energia de formação de ligação Co—XBPP do composto $[\text{Co}(\text{XBPP})]$. Roxo= Co^{II} (**1-mP**), vermelho=O, laranja=P, Cinza escuro=C e Azul claro=H. Os átomos circulosados em vermelho pertencem ao fragmento 1 e os átomos circulosados em verde pertencem ao fragmento 2. Os átomos de H ligados a C e parte anel benzênico ligado aos átomos de P foram ocultados para maior clareza.

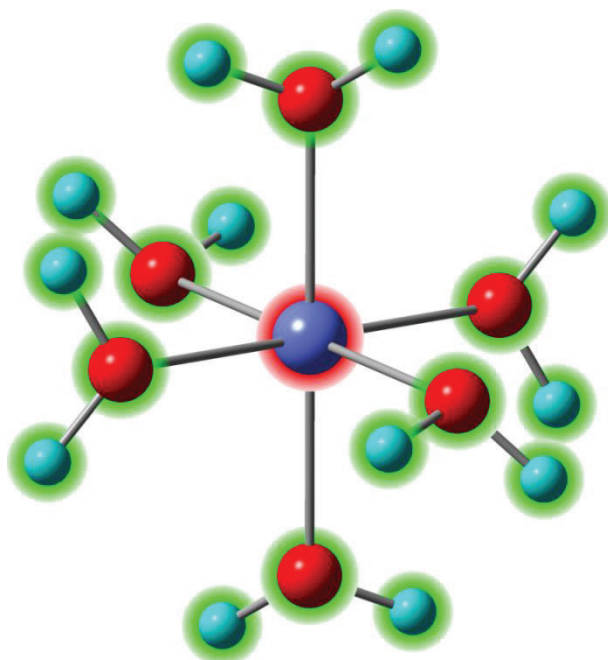


Figura S 29. Divisão dos fragmentos para o cálculo de energia de dissociação das ligações Co—OH_2 do composto hidratado $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Roxo= Co^{2+} , vermelho=O e Azul claro=H. Os átomos circulosados em vermelho pertencem ao fragmento 1 e os átomos circulosados em verde pertencem ao fragmento 2.

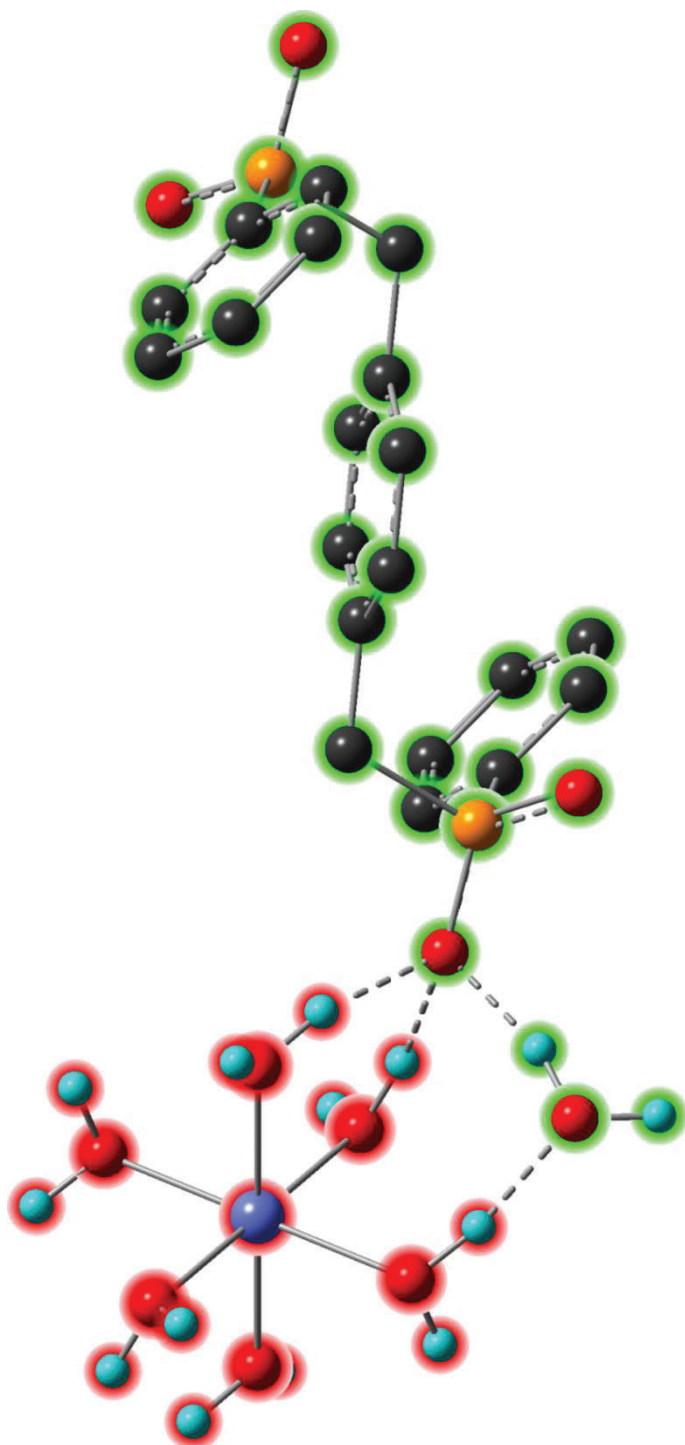


Figura S 30. Divisão dos fragmentos para o cálculo de energia das ligações de hidrogênio do composto hidratado $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas ligações tracejadas entre átomos de O e H. Ligações calculadas: $\text{H1B} \cdots \text{O4W}$; $\text{H4B} \cdots \text{O11}$; $\text{H3B} \cdots \text{O11}$; $\text{H2A} \cdots \text{O11}$. Roxo= Co^{II} , vermelho=O, laranja=P, Cinza escuro=C e Azul claro=H. Os átomos circulos em vermelho pertencem ao fragmento 1 e os átomos circulos em verde pertencem ao fragmento 2. Os átomos de H ligados a C foram ocultados para maior clareza.

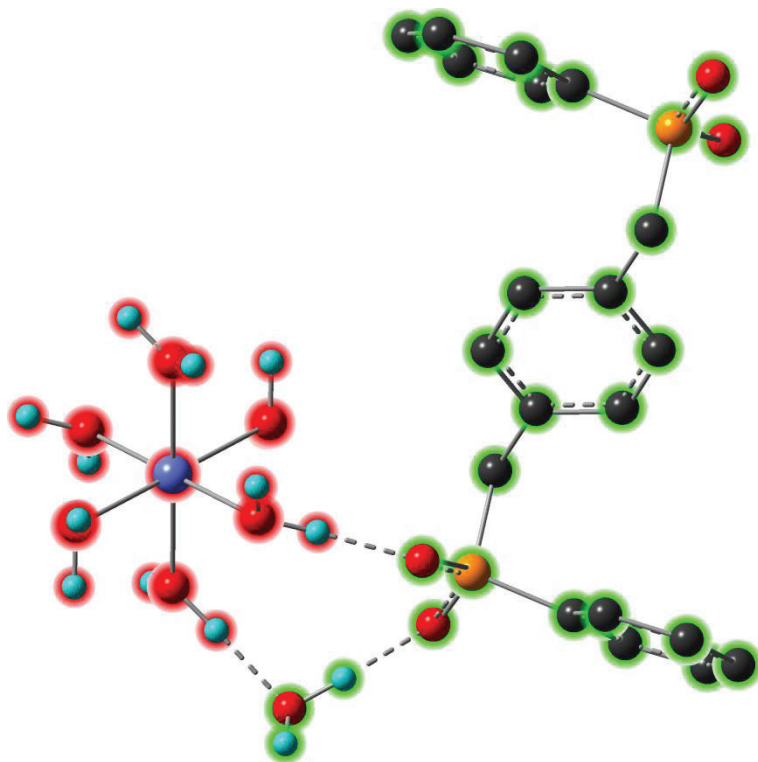


Figura S 31. Divisão dos fragmentos para o cálculo de energia das ligações de hidrogênio do composto hidratado $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas ligações tracejadas entre átomos de O e H. Ligações calculadas: $\text{H4B} \cdots \text{O11}$; $\text{H2B} \cdots \text{O12}$; $\text{H3A} \cdots \text{O4W}$. Roxo= Co^{II} , vermelho=O, laranja=P, Cinza escuro=C e Azul claro=H. Os átomos circulos em vermelho pertencem ao fragmento 1 e os átomos circulos em verde pertencem ao fragmento 2. Os átomos de H ligados a C foram ocultados para maior clareza.

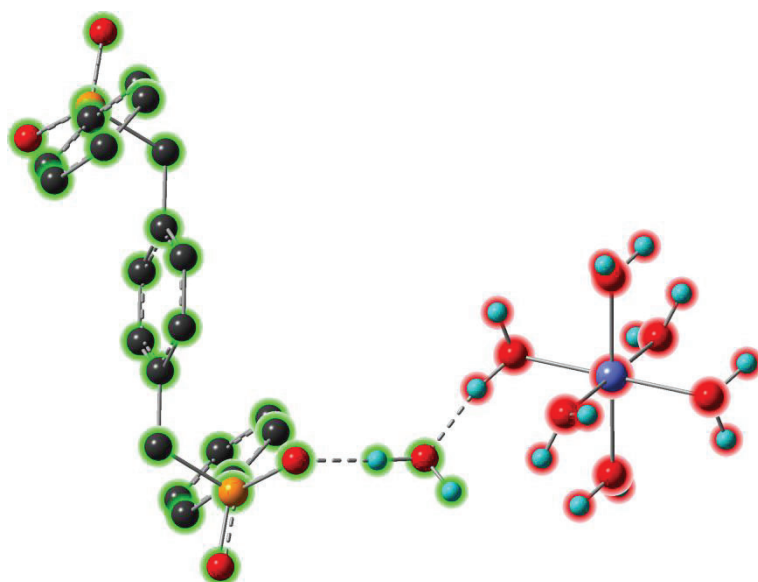


Figura S 32. Divisão dos fragmentos para o cálculo de energia das ligações de hidrogênio do composto hidratado $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas ligações tracejadas entre átomos de O e H. Ligações calculadas: $\text{H1B} \cdots \text{O4W}$; $\text{H4A} \cdots \text{O12}$. Roxo= Co^{II} , vermelho=O, laranja=P, Cinza escuro=C e Azul claro=H. Os átomos circulos em vermelho pertencem ao fragmento 1 e os átomos circulos em verde pertencem ao fragmento 2. Os átomos de H ligados a C foram ocultados para maior clareza.

Tabela S1. Energias críticas de ligação calculadas pelo programa AIMALL para determinar a energia de associação de ligações em **1-mP** e energias de dissociação de ligações em $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todos os valores estão em kJ mol^{-1} .

| Ligação | Conjunto de base 6311G(2d,2p) |
|---|----------------------------------|
| Ligações Co—OPPhCH₂C₆H₄CH₂PhPO no compost anidro [Co(XBPP)]-mP, 1-mP | |
| Co—O11 | -191,394 |
| Co—O12 | -198,252 |
| Co—O21 | -196,859 |
| Co—O22 | -195,118 |
| Total | -781,622 |
| Ligações de hidrogênio no composto hidratado $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| H1B···O4W | -46,067 |
| H2A···O11 | -34,993 |
| H2B···O12 | -48,255 |
| H3A···O4W | -43,968 |
| H3B···O11 | -48,513 |
| H4A···O12 | -48,815 |
| H4B···O11 | -48,077 |
| Total | -318,682 |
| Ligações Co—OH₂ no composto hidratado $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| Co—O1 | -107,023 |
| Co—O2 | -117,939 |
| Co—O3 | -126,736 |
| Co—O1' | -107,023 |
| Co—O2' | -117,939 |
| Co—O3' | -126,736 |
| Total | -703,395 |
| Somatório das energias de ligação (associação–dissociação) | |
| Energia final | 559,137 |

Tabela S 2. Propriedades energéticas e topológicas calculadas em ponto crítico (3,-1) dos compostos de Co^{II} no nível de cálculo M062X-6-311G(2d,2p). Densidade eletrônica, ρ , Laplacian da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$, elipsidade, ε , densidade de energia potencial, V , densidade de energia total, G , densidade de energia cinética, H , grau de ligação ($BD = H/\rho$), $|V|/G$, $|V|/G$ razão no ponto crítico de ligação, non-zero eigenvalues da matrix Hessian, $\lambda_{1,2,3}$ e energia de ligação, E . Todas as unidades estão em u.a. (exceto E).

| Co 6 311G (2d,2p) | Ligações | ρ | $\nabla^2\rho$ | ε | V | G | H | H/ρ | $ V /G$ | λ_1 | λ_2 | λ_3 | Razão λ_1/λ_3 | E (kJ mol ⁻¹) |
|---|-----------|--------|----------------|---------------|---------|--------|---------|----------|---------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Formação de ligação Co—O em 1-mP (a) | Co1—O11 | 0,0856 | 0,5207 | 0,3950 | -0,1458 | 0,1380 | -0,0078 | -0,0912 | 1,0566 | -0,1456 | -0,1043 | 0,7706 | 1,3950 | -191,3937 |
| | Co1—O12 | 0,0849 | 0,5532 | 0,5614 | -0,1510 | 0,1447 | -0,0064 | -0,0749 | 1,0440 | -0,1425 | -0,0913 | 0,7870 | 1,5614 | -198,2515 |
| | Co1—O11' | 0,0870 | 0,5350 | 0,3852 | -0,1500 | 0,1419 | -0,0081 | -0,0931 | 1,0571 | -0,1492 | -0,1077 | 0,7920 | 1,3852 | -196,8587 |
| | Co1—O12' | 0,0842 | 0,5445 | 0,5744 | -0,1486 | 0,1424 | -0,0063 | -0,0743 | 1,0439 | -0,1404 | -0,0892 | 0,7741 | 1,5744 | -195,1180 |
| Ligações de hidrogênio em [Co(OH ₂) ₆](XBPP)·2H ₂ O (b) | H3B...O11 | 0,0412 | 0,1094 | 0,0137 | -0,0351 | 0,0312 | -0,0039 | -0,0940 | 1,1240 | -0,0634 | -0,0625 | 0,2353 | 1,0137 | -46,0670 |
| | H2A...O11 | 0,0323 | 0,0976 | 0,0359 | -0,0267 | 0,0255 | -0,0011 | -0,0349 | 1,0441 | -0,0451 | -0,0435 | 0,1863 | 1,0359 | -34,9927 |
| | H4B...O11 | 0,0419 | 0,1178 | 0,0132 | -0,0368 | 0,0331 | -0,0037 | -0,0873 | 1,1105 | -0,0655 | -0,0647 | 0,2480 | 1,0132 | -48,2554 |
| | H2B...O12 | 0,0409 | 0,0984 | 0,0141 | -0,0335 | 0,0290 | -0,0044 | -0,1088 | 1,1531 | -0,0631 | -0,0623 | 0,2238 | 1,0141 | -43,9679 |
| | H3A...O4W | 0,0445 | 0,1065 | 0,0335 | -0,0370 | 0,0318 | -0,0052 | -0,1160 | 1,1624 | -0,0754 | -0,0730 | 0,2550 | 1,0335 | -48,5127 |
| | H1B...O4W | 0,0430 | 0,1168 | 0,0585 | -0,0372 | 0,0332 | -0,0040 | -0,0928 | 1,1201 | -0,0721 | -0,0681 | 0,2570 | 1,0585 | -48,8146 |
| Dissociação de ligações em [Co(OH ₂) ₆](XBPP)·2H ₂ O (c) | H4A...O12 | 0,0429 | 0,1102 | 0,0097 | -0,0366 | 0,0321 | -0,0045 | -0,1056 | 1,1411 | -0,0679 | -0,0672 | 0,2453 | 1,0097 | -48,0716 |
| | Co1—O1 | 0,0564 | 0,3268 | 0,6044 | -0,0815 | 0,0816 | 0,0001 | 0,0015 | 0,9990 | -0,0811 | -0,0505 | 0,4584 | 1,6044 | -107,0233 |
| | Co1—O2 | 0,0582 | 0,3658 | 0,3265 | -0,0898 | 0,0906 | 0,0008 | 0,0137 | 0,9912 | -0,0720 | -0,0543 | 0,4921 | 1,3265 | -117,9388 |
| | Co1—O3 | 0,0603 | 0,3933 | 0,2767 | -0,0965 | 0,0974 | 0,0009 | 0,0147 | 0,9909 | -0,0716 | -0,0561 | 0,5210 | 1,2767 | -126,7355 |
| Energia Total*: {a-[b*2)+(c*2)]} | | | | | | | | | | | | | 559,1370 | |

*Ligações de hidrogênio e dissociação de ligações são multiplicadas por 2 devido a operação de simetria inversão presente na estrutura.

9.5. Difração de raios X em pó (PXRD)

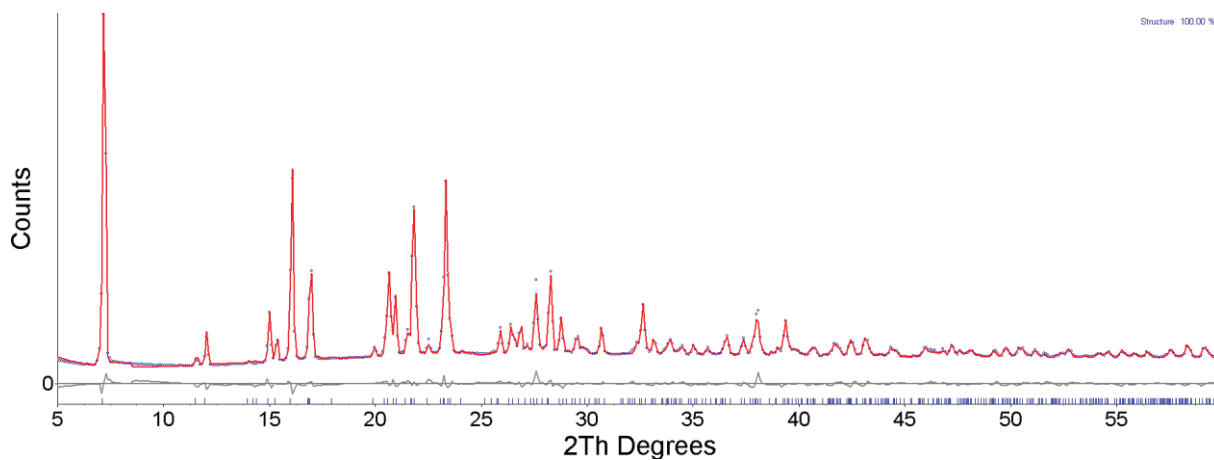


Figura S33. Refinamento de Rietveld com os dados da difração de raios X em pó e de monocristal para $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6(\text{XBPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

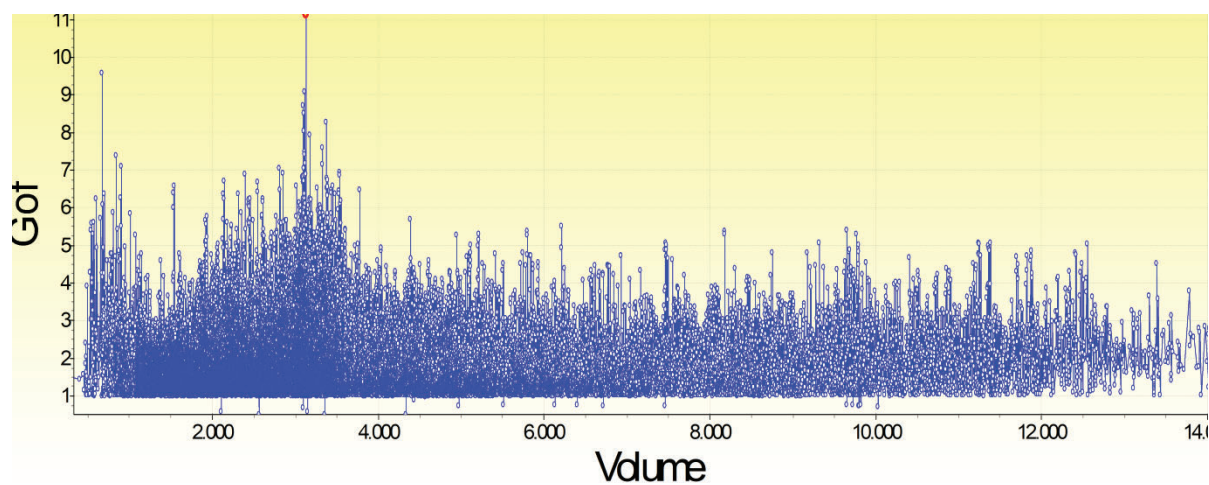


Figura S34. Gráfico de possíveis soluções para a indexação de cela de **1-aP**. Mais de 40.000 soluções foram encontradas e as dez possibilidades com melhor *Goodness of Fit* (Gof) foram refinadas para encontrar a cela unitária. O ponto em vermelho em destaque é a possibilidade com mais alto Gof.

Tabela S3. As melhores dez possibilidades de cela unitária a partir da indexação dos picos do difratograma de **1-aP** com base no *Goodness of Fit* (Gof). R_{wp} , erro final; GE, grupo espacial.

| | R_{wp} (%) | GE | Volume (Å ³) | Gof | Zero | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
|----|-----------------|----|-----------------------------|------|-------|---------|---------|---------|--------------|-------------|--------------|
| 1 | 2,5 | P- | 3097,898 | 11,1 | 0,027 | 12,770 | 13,807 | 17,769 | 90,117 | 83,803 | 84,052 |
| | 3 | 1 | | | | 5 | 4 | 8 | 4 | 0 | 8 |
| 2 | 2,0 | P- | 3084,217 | 9,10 | 0,027 | 12,763 | 13,684 | 17,780 | 89,732 | 96,569 | 88,653 |
| | 5 | 1 | | | | 3 | 2 | 3 | 9 | 6 | 8 |
| 3 | 2,0 | P- | 3084,219 | 8,71 | 0,000 | 12,763 | 13,684 | 17,780 | 90,267 | 96,569 | 91,346 |
| | 5 | 1 | | | | 0 | 2 | 3 | 9 | 4 | 7 |
| 4 | 2,0 | P- | 3084,219 | 8,51 | 0,008 | 12,763 | 13,684 | 17,780 | 89,732 | 96,569 | 88,653 |
| | 5 | 1 | | | | 6 | 3 | 3 | 9 | 6 | 7 |
| 5 | 2,3 | P- | 3351,763 | 8,29 | 0,084 | | 13,827 | 35,558 | 91,428 | 83,000 | 97,706 |
| | 9 | 1 | | | | 5 | 6,9312 | 0 | 3 | 4 | 0 |
| 6 | 2,0 | P- | 3084,482 | 8,05 | 0,008 | 12,764 | 13,684 | 17,780 | 90,267 | 96,561 | 91,347 |
| | 5 | 1 | | | | 9 | 4 | 3 | 6 | 7 | 7 |
| 7 | 2,4 | P- | 3156,907 | 7,95 | 0,083 | | 13,720 | 54,077 | 40,786 | 94,027 | 92,665 |
| | 3 | 1 | | | | 6 | 6,5300 | 3 | 2 | 2 | 8 |
| 8 | 2,4 | P- | 3308,494 | 7,61 | 0,079 | | 13,765 | 35,825 | 90,431 | 80,267 | 95,278 |
| | 1 | 1 | | | | 9 | 6,8359 | 5 | 9 | 2 | 6 |
| 9 | 2,0 | P- | 3084,475 | 7,49 | 0,025 | 12,764 | 13,684 | 17,780 | 90,267 | 96,561 | 91,346 |
| | 6 | 1 | | | | 4 | 4 | 3 | 5 | 3 | 2 |
| 10 | 2,0 | P- | 3084,500 | 7,41 | 0,030 | 12,764 | 13,684 | 17,780 | 90,267 | 96,561 | 91,347 |
| | 5 | 1 | | | | 9 | 4 | 4 | 6 | 7 | 1 |

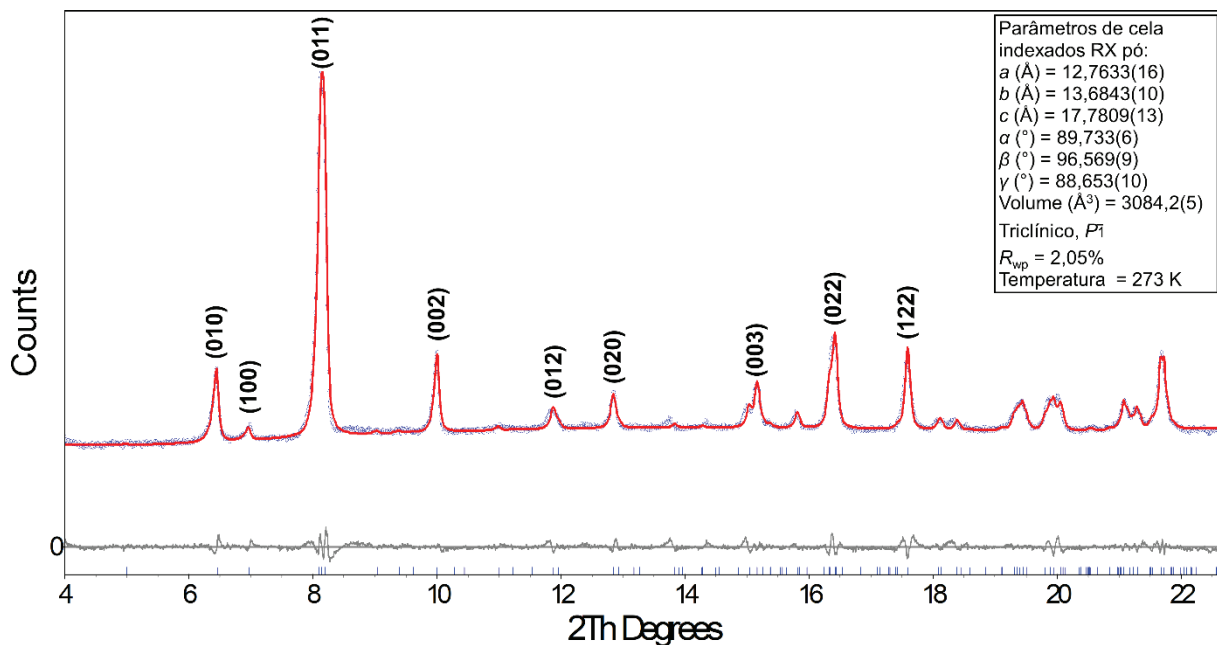


Figura S35. Refinamento da cela indexada de **1-aP** pelo programa TOPAS e parâmetros de cela obtidos.

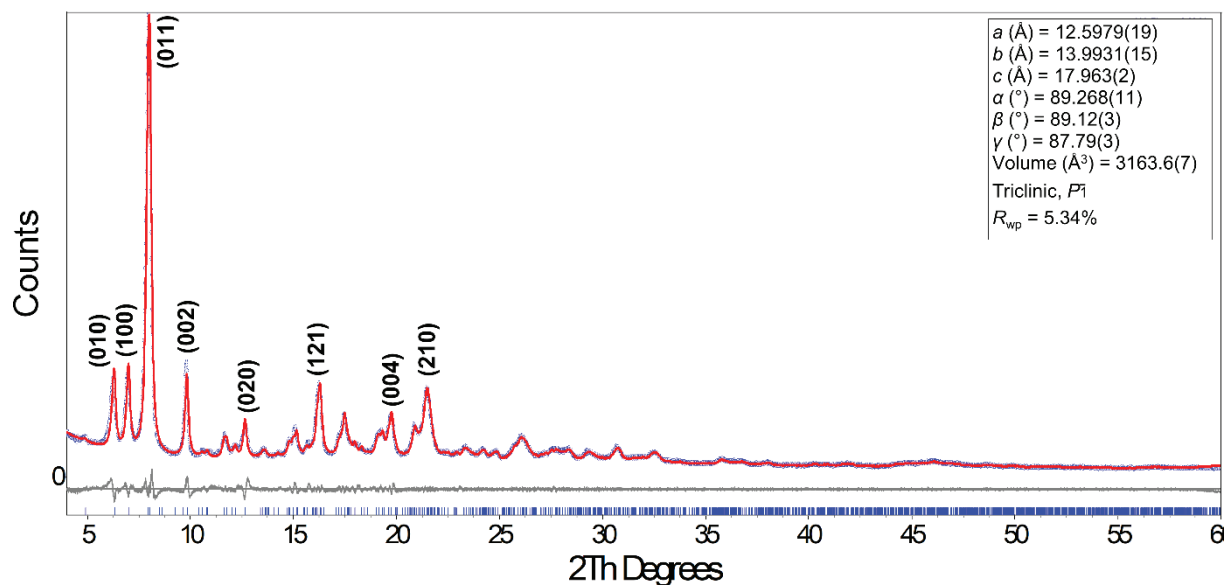


Figura S36. Refinamento da cela indexada de **3-aP** pelo programa TOPAS e parâmetros de cela obtidos.

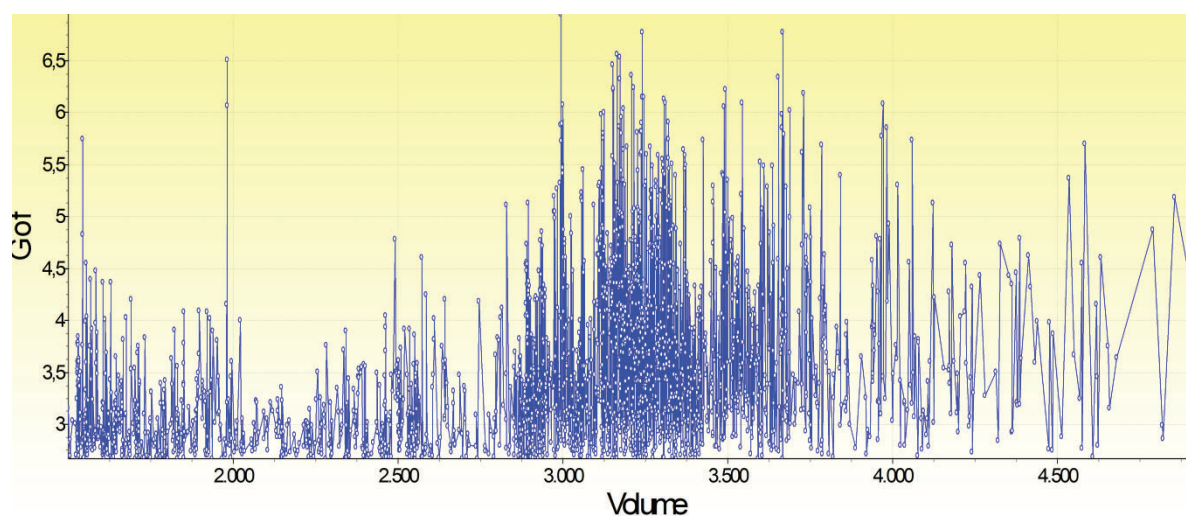


Figura S37. Gráfico de possíveis soluções para a indexação de cela de **3-aP**. Mais de 30.000 soluções foram encontradas e as dez possibilidades com melhor *Goodness of Fit* (Gof) foram refinadas para encontrar a cela unitária. O ponto em vermelho em destaque é a possibilidade com mais alto Gof.

Tabela S4. As melhores dez possibilidades de cela unitária a partir da indexação dos picos do difratograma de **3-aP** com base no *Goodness of Fit* (Gof). R_{wp} , erro final; GE, grupo espacial.

| | R_{wp} (%) | GE | Volume (Å ³) | Gof | Zero | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
|----|-----------------|-----|--------------------------|------|---------|---------|---------|---------|--------------|-------------|--------------|
| 1 | 4,81 | P-1 | 3665,31 | 6,78 | 0 | 14,2288 | 14,8594 | 20,5903 | 59,5867 | 96,8813 | 102,4863 |
| 2 | 5,05 | P-1 | 5980,952 | 6,98 | 0 | 21,2788 | 17,3296 | 18,4164 | 101,9904 | 78,1183 | 114,6949 |
| 3 | 5,1 | P-1 | 3655,42 | 6,34 | 0 | 14,7314 | 14,076 | 18,4762 | 89,0897 | 76,4987 | 79,0146 |
| 4 | 5,4 | P-1 | 3163,189 | 6,46 | -0,0217 | 13,9925 | 12,5966 | 17,9626 | 90,8325 | 89,2661 | 92,1776 |
| 5 | 5,56 | P-1 | 3163,89 | 6,56 | 0 | 12,6017 | 13,9832 | 21,9168 | 90,2066 | 124,9561 | 88,5096 |
| 6 | 5,88 | P-1 | 3190,569 | 6,54 | 0 | 12,6882 | 14,0237 | 18,0569 | 88,8697 | 95,9645 | 93,0986 |
| 7 | 6,33 | P-1 | 3202,231 | 6,36 | 0 | 12,7294 | 14,0419 | 18,1152 | 91,9953 | 82,329 | 93,3922 |
| 8 | 6,41 | P-1 | 3227,135 | 6,78 | 0 | 12,4776 | 15,3286 | 18,5185 | 103,9523 | 92,6583 | 69,9782 |
| 9 | 6,96 | P-1 | 2991,916 | 6,95 | -0,0042 | 11,6002 | 15,0249 | 20,7706 | 109,2179 | 62,0727 | 105,5622 |
| 10 | 7,9 | P-1 | 2015,232 | 6,51 | -0,0619 | 11,3699 | 13,0758 | 14,0499 | 95,4991 | 92,303 | 75,7852 |

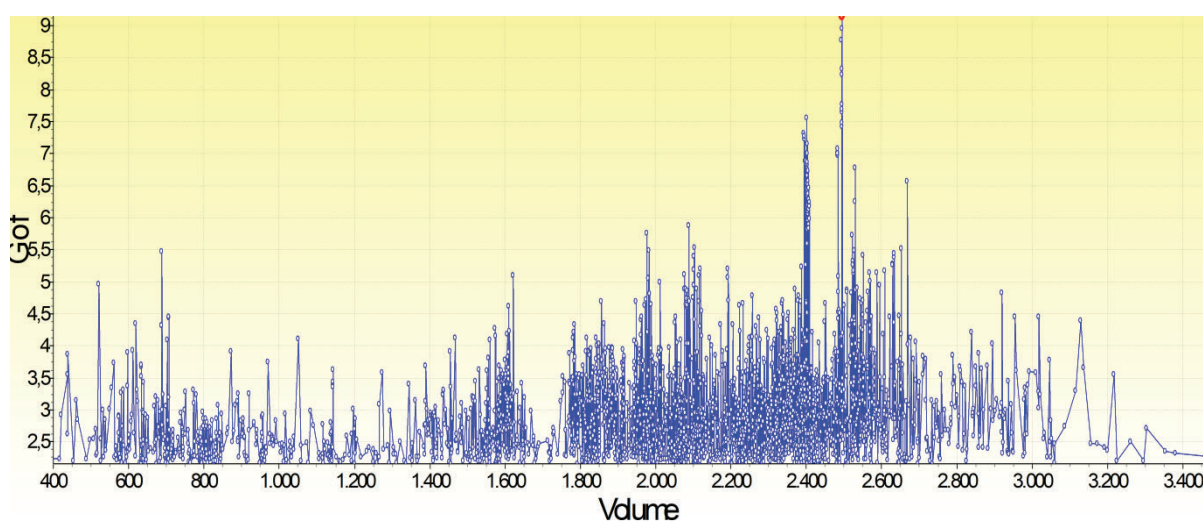


Figura S38. Gráfico de possíveis soluções para a indexação de cela de **5-aP**. Mais de 30.000 soluções foram encontradas e as dez possibilidades com melhor *Goodness of Fit* (Gof) foram refinadas para encontrar a cela unitária. O ponto em vermelho em destaque é a possibilidade com mais alto Gof.

Tabela S5. As melhores dez possibilidades de cela unitária a partir da indexação dos picos do difratograma de **5-aP** com base no *Goodness of Fit* (Gof). R_{wp} , erro final; GE, grupo espacial.

| | R_{wp} (%) | GE | Volume (\AA^3) | Gof | Zero | a (\AA) | b (\AA) | c (\AA) | α ($^\circ$) | β ($^\circ$) | γ ($^\circ$) |
|----|-----------------|-----|---------------------------|------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 2,73 | P-1 | 2513,875 | 9,15 | -0,0232 | 13,9021 | 14,3388 | 15,8015 | 115,6238 | 115,6645 | 70,0789 |
| 2 | 2,72 | P-1 | 2513,546 | 8,96 | -0,0217 | 13,9028 | 14,3374 | 15,7972 | 115,6017 | 115,6632 | 70,0856 |
| 3 | 2,73 | P-1 | 2513,105 | 8,77 | -0,0251 | 14,3378 | 13,9008 | 15,7987 | 115,6545 | 115,6226 | 70,0697 |
| 4 | 2,73 | P-1 | 2513,78 | 8,32 | -0,0239 | 14,3381 | 13,9013 | 15,8081 | 115,6741 | 115,6451 | 70,0477 |
| 5 | 2,73 | P-1 | 2513,573 | 8,23 | -0,0212 | 14,3378 | 13,9013 | 15,797 | 115,6543 | 115,5996 | 70,0921 |
| 6 | 2,72 | P-1 | 2513,528 | 7,77 | -0,0246 | 14,3379 | 13,901 | 15,7961 | 115,6521 | 115,5962 | 70,0959 |
| 7 | 2,72 | P-1 | 2512,954 | 7,70 | -0,0244 | 13,9021 | 14,337 | 15,7964 | 115,6144 | 115,6588 | 70,0727 |
| 8 | 2,77 | P-1 | 2514,907 | 7,65 | -0,0278 | 13,9068 | 14,3314 | 15,8551 | 115,7651 | 115,8117 | 69,8888 |
| 9 | 3,89 | P-1 | 2395,242 | 7,56 | 0 | 8,5592 | 11,3995 | 24,8233 | 82,6658 | 89,8025 | 94,2986 |
| 10 | 2,74 | P-1 | 2513,034 | 7,49 | -0,0243 | 13,9024 | 14,335 | 15,7902 | 115,5667 | 115,6522 | 70,1154 |

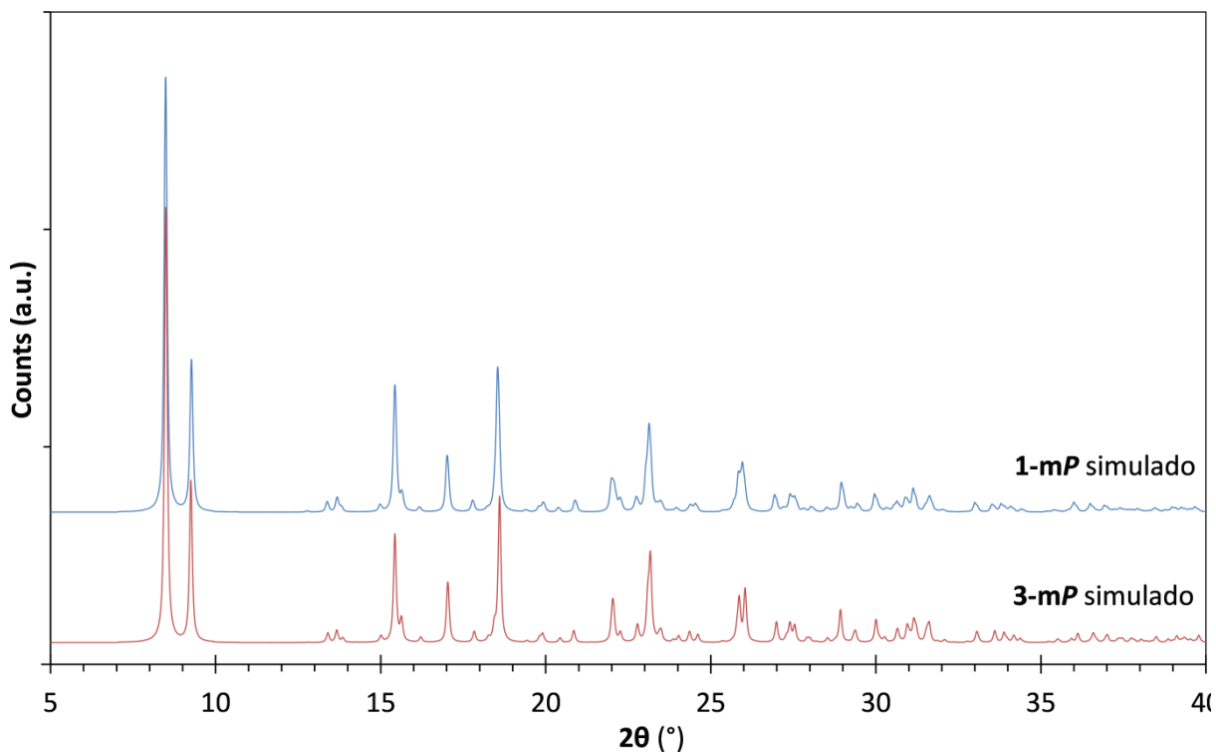


Figura S39. Comparativo entre os padrões de difração de raios X em pó simulados pelo programa MERCURY⁶⁶ de **1-mP** e **3-mP**.

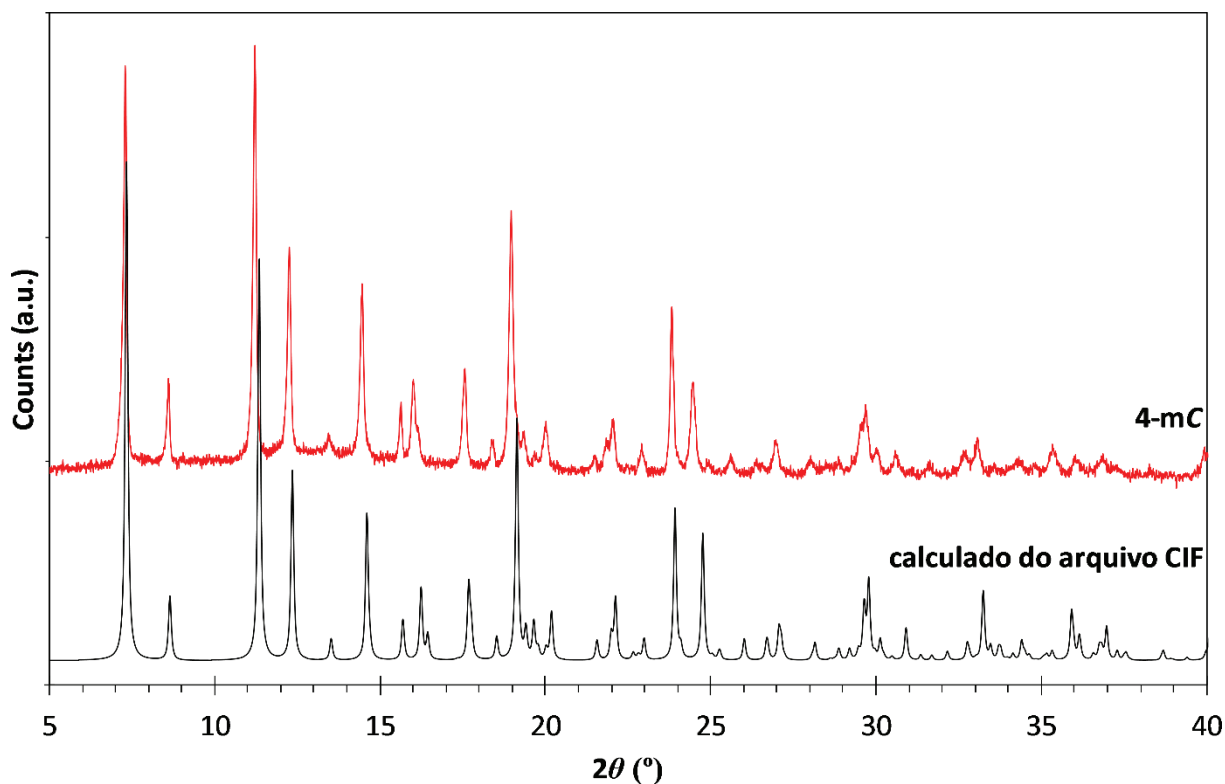


Figura S40. Comparativo entre os padrões de difração de raios X em pó de **4-mC** experimental (vermelho) e calculado pelo programa MERCURY⁶⁶ a partir dos dados cristalográficos do arquivo CIF (preto).

Tabela S6. Parâmetros de refinamento do programa TOPAS para **4-mC**.

```

File 1 : "L:\Publicações - Grupo\Rafael\Artigo 2
da
tese\Analises\PXRD\[Co(XBPP)(bpy)(OH2)2]·2H2O\RBR
D231_20170925_1110h_0.2mm_4-60_600ms_2.5.raw"
Range Number : 1

R-Values

Rexp : 1.82    Rwp : 2.67    Rp : 2.09    GOF : 1.46
Rexp` : 12.86  Rwp` : 18.81  Rp` : 27.18  DW : 0.95

Quantitative Analysis - Rietveld
Phase 1 : Structure                100.000 %

Background
One on X                            0.0001
Chebychev polynomial, Coefficient
0      2766.745
1      -194.6118
2      -0.2979627
3      43.75882
4      -68.93618

Instrument
Primary radius (mm)                 217.5
Secondary radius (mm)               217.5

```


| | |
|---|-----------------|
| Linear PSD 2Th angular range (°) | 3 |
| FDS angle (°) | 0.2 |
| Beam spill, sample length (mm) | 15 |
| Intensity not corrected | |
| Full Axial Convolution | |
| Filament length (mm) | 12 |
| Sample length (mm) | 15 |
| Receiving Slit length (mm) | 12 |
| Primary Sollers (°) | 2.5 |
| Secondary Sollers (°) | 2.5 |
| Tube_Tails | |
| Source Width (mm) | 0.0003649202 |
| Z1 (mm) | -0.008006723 |
| Z2 (mm) | 2.681079e-005 |
| Fraction | 0.4375013 |
| Corrections | |
| LP Factor | 0 |
| Absorption (1/cm) | 12.70638 |
| Structure 1 | |
| Phase name | Structure |
| R-Bragg | 0.662 |
| Spacegroup | C2/c |
| Scale | 3.20928048e-005 |
| Cell Mass | 2685.961 |
| Cell Volume (Å ³) | 3087.29019 |
| Wt% - Rietveld | 100.000 |
| Crystallite Size | |
| Cry size Lorentzian (nm) | 143.8 |
| Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) | 58.000 |
| Crystal Density (g/cm ³) | 1.445 |
| Preferred Orientation Spherical Harmonics | |
| Order | 8 |
| y00 | 1 |
| y20 | -0.2635166 |
| y22m | 0.05046697 |
| y22p | -0.227849 |
| y40 | -0.04168617 |
| y42m | -0.3562156 |
| y42p | 0.01026816 |
| y44m | -0.1754815 |
| y44p | -0.1394247 |
| y60 | -0.005013224 |
| y62m | 0.1288033 |
| y62p | 0.09191566 |
| y64m | -0.08120592 |
| y64p | 0.4207807 |
| y66m | -0.1324645 |
| y66p | -0.1324645 |
| y80 | 0.1433361 |
| y82m | -0.08207991 |
| y82p | 0.1437849 |
| y84m | -0.1235327 |
| y84p | 0.01292176 |
| y86m | 0.2880801 |
| y86p | -0.02066628 |
| y88m | 0.1272473 |
| y88p | 0.3794296 |
| Lattice parameters | |

| | a (Å) | | | | | | 24.6874990 |
|------|----------|---------|----------|---------|------|-----|------------|
| | b (Å) | | | | | | 11.3186530 |
| | c (Å) | | | | | | 11.2954197 |
| | beta (°) | | | | | | 102.0007 |
| Site | Np | x | y | z | Atom | Occ | Beq |
| Co1 | 4 | 0.50000 | 0.81139 | 0.75000 | Co | 1 | 0.8733 |
| O1 | 8 | 0.49369 | 0.80954 | 0.93360 | O | 1 | 1.287 |
| H1WA | 8 | 0.46990 | 0.84500 | 0.94200 | H | 1 | 2.763 |
| H1WB | 8 | 0.52530 | 0.82900 | 0.98400 | H | 1 | 4.106 |
| O2 | 8 | 0.40616 | 0.84178 | 0.43423 | O | 1 | 1.832 |
| H2WA | 8 | 0.39440 | 0.83300 | 0.49900 | H | 1 | 3.079 |
| H2WB | 8 | 0.40010 | 0.91100 | 0.41500 | H | 1 | 4.343 |
| P1 | 8 | 0.37148 | 0.83466 | 0.79000 | P | 1 | 1.192 |
| O11 | 8 | 0.40929 | 0.80985 | 0.70033 | O | 1 | 1.169 |
| O12 | 8 | 0.39265 | 0.91970 | 0.89331 | O | 1 | 1.595 |
| N1 | 4 | 0.50000 | 0.62445 | 0.75000 | N | 1 | 1.003 |
| N2 | 4 | 0.50000 | -0.00038 | 0.75000 | N | 1 | 1.042 |
| C1 | 8 | 0.47785 | 0.56339 | 0.64863 | C | 1 | 1.105 |
| H1 | 8 | 0.46230 | 0.60600 | 0.57640 | H | 1 | 1.342 |
| C2 | 8 | 0.47674 | 0.44103 | 0.64503 | C | 1 | 1.121 |
| H2 | 8 | 0.46030 | 0.40070 | 0.57190 | H | 1 | 1.342 |
| C3 | 4 | 0.50000 | 0.37767 | 0.75000 | C | 1 | 0.9949 |
| C4 | 4 | 0.50000 | 0.24688 | 0.75000 | C | 1 | 0.9475 |
| C5 | 8 | 0.45601 | 0.18345 | 0.68221 | C | 1 | 1.09 |
| H5 | 8 | 0.42510 | 0.22370 | 0.63500 | H | 1 | 1.342 |
| C6 | 8 | 0.45778 | 0.06094 | 0.68417 | C | 1 | 1.121 |
| H6 | 8 | 0.42770 | 0.01840 | 0.63660 | H | 1 | 1.342 |
| C111 | 8 | 0.35607 | 0.69584 | 0.85767 | C | 1 | 1.35 |
| C112 | 8 | 0.36989 | 0.58804 | 0.81183 | C | 1 | 1.571 |
| H112 | 8 | 0.38550 | 0.58660 | 0.74030 | H | 1 | 1.895 |
| C113 | 8 | 0.36124 | 0.48199 | 0.86919 | C | 1 | 1.958 |
| H113 | 8 | 0.37130 | 0.40890 | 0.83740 | H | 1 | 2.369 |
| C114 | 8 | 0.33800 | 0.48329 | 0.97242 | C | 1 | 2.234 |
| H114 | 8 | 0.33260 | 0.41110 | 1.01240 | H | 1 | 2.685 |
| C115 | 8 | 0.32262 | 0.59000 | 1.01779 | C | 1 | 2.337 |
| H115 | 8 | 0.30580 | 0.59070 | 1.08760 | H | 1 | 2.842 |
| C116 | 8 | 0.33177 | 0.69587 | 0.96156 | C | 1 | 1.84 |
| H116 | 8 | 0.32150 | 0.76870 | 0.99360 | H | 1 | 2.211 |
| C211 | 8 | 0.30547 | 0.89200 | 0.70724 | C | 1 | 1.705 |
| H21A | 8 | 0.28010 | 0.90020 | 0.76570 | H | 1 | 2.053 |
| H21B | 8 | 0.31170 | 0.97230 | 0.67690 | H | 1 | 2.053 |
| C212 | 8 | 0.27683 | 0.81826 | 0.60012 | C | 1 | 1.54 |
| C213 | 8 | 0.21952 | 0.65182 | 0.51934 | C | 1 | 1.619 |
| H213 | 8 | 0.19870 | 0.58410 | 0.53340 | H | 1 | 1.974 |
| C214 | 8 | 0.24565 | 0.71891 | 0.61786 | C | 1 | 1.682 |
| H214 | 8 | 0.24230 | 0.69710 | 0.69860 | H | 1 | 2.053 |

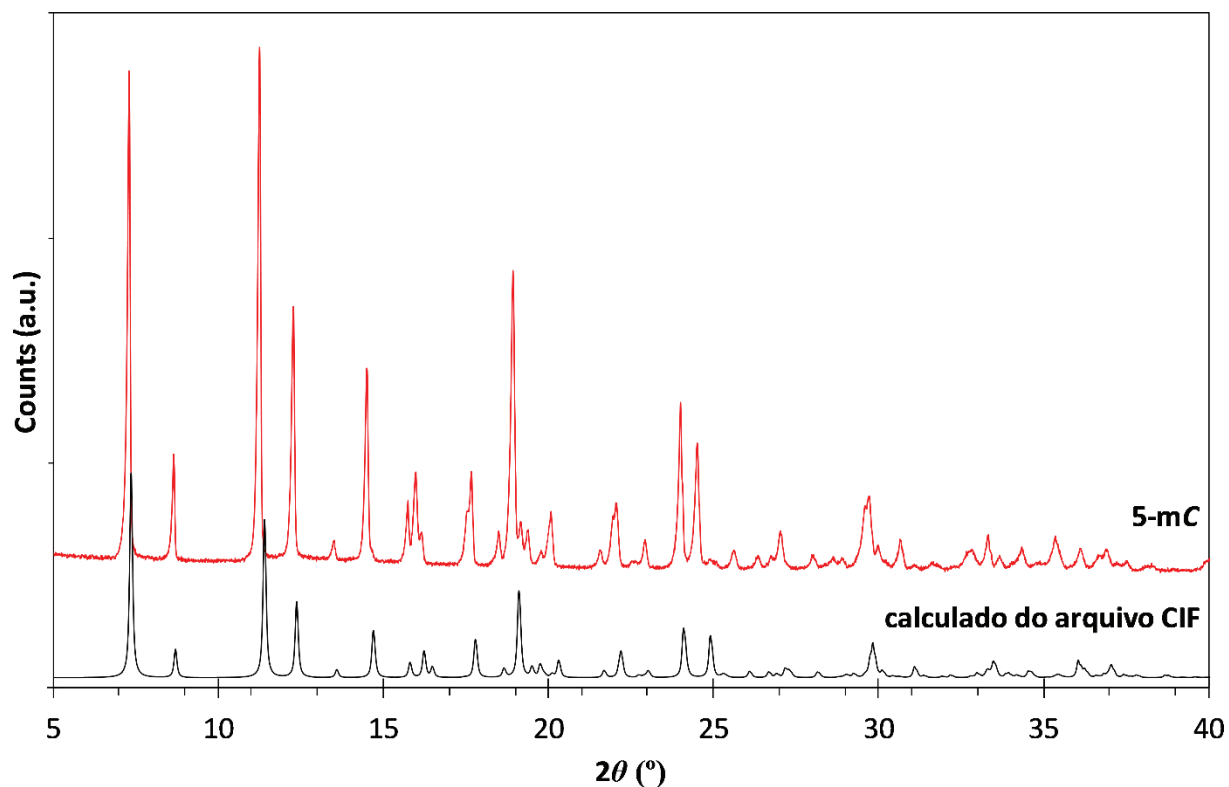


Figura S41. Comparativo entre os padrões de difração de raios X em pó de **5-mC** experimental (vermelho) e calculado pelo programa MERCURY⁶⁶ a partir dos dados cristalográficos do arquivo CIF (preto).

Tabela S7. Parâmetros de refinamento do programa TOPAS para **5-mC**.

```
File 1 : "L:\Publicações - Grupo\Rafael\Artigo 2
da tese\Análises\PXRD\[Ni (XBPP) (bpy) (OH2) 2] ·2H2O-
mc          RBRD263\RBRD263_20170929_1325h_0.2mm_4-
60_600ms_2.5.raw"
```

Range Number : 1

R-Values

```
Rexp : 2.03      Rwp : 3.39      Rp : 2.64      GOF : 1.66
Rexp` : 5.72    Rwp` : 9.52      Rp` : 9.91     DW : 0.75
```

Quantitative Analysis - Rietveld

```
Phase 1 : Structure          100.000 %
```

Background

```
One on X          1930 (200)
Chebychev polynomial, Coefficient 0  1780 (13)
                                      1  -334 (14)
                                      2  59.5 (87)
                                      3  -3.1 (47)
                                      4  -16.9 (29)
```

Instrument

| | |
|----------------------------------|------------|
| Primary radius (mm) | 217.5 |
| Secondary radius (mm) | 217.5 |
| Linear PSD 2Th angular range (°) | 3 |
| FDS angle (°) | 0.2 |
| Beam spill, sample length (mm) | 15 |
| Intensity not corrected | |
| Full Axial Convolution | |
| Filament length (mm) | 12 |
| Sample length (mm) | 15 |
| Receiving Slit length (mm) | 12 |
| Primary Sollers (°) | 2.5 |
| Secondary Sollers (°) | 2.5 |
| Tube_Tails | |
| Source Width (mm) | 0.018 (19) |
| Z1 (mm) | -0.00 (48) |
| Z2 (mm) | 0.995 (32) |
| Fraction | 0.001 (11) |

Corrections

| | |
|----------------------------------|-------------|
| LP Factor | 0 |
| Surface Roughness Pitschke et al | 0.0161 (40) |
| Absorption (1/cm) | 7.501 (69) |

Structure 1

| | |
|---|---------------|
| Phase name | Structure |
| R-Bragg | 0.992 |
| Spacegroup | C2/c |
| Scale | 0.000119 (13) |
| Cell Mass | 2684.992 |
| Cell Volume (Å ³) | 3060.582 (97) |
| Wt% - Rietveld | 100.000 |
| Crystallite Size | |
| Cry size Lorentzian (nm) | 424 (11) |
| Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) | 23.60685 (75) |
| Crystal Density (g/cm ³) | 1.456761 (46) |
| Preferred Orientation Spherical Harmonics | |
| Order | 8 |
| y00 | 1 |
| y20 | -0.90 (17) |
| y22m | -0.921 (96) |
| y22p | 0.60 (12) |
| y40 | 0.61 (45) |
| y42m | 0.73 (43) |
| y42p | -0.598 (97) |
| y44m | -1.04 (19) |
| y44p | -0.571 (28) |
| y60 | 0.009 (25) |
| y62m | 0.01 (27) |
| y62p | 0.159 (37) |
| y64m | 0.65 (11) |
| y64p | 0.14 (26) |
| y66m | 0 (250000) |
| y66p | 0 (250000) |
| y80 | -0.230 (49) |
| y82m | -0.125 (57) |
| y82p | 0.023 (10) |
| y84m | -0.017 (15) |
| y84p | 0.041 (62) |
| y86m | -0.008 (78) |

| | | | | | | | |
|--------------------|----|---------|----------|---------|------|---------------|--------|
| y86p | | | | | | 0.301 (54) | |
| y88m | | | | | | 0.486 (65) | |
| y88p | | | | | | -0.110 (12) | |
| Lattice parameters | | | | | | | |
| a (Å) | | | | | | 24.63356 (44) | |
| b (Å) | | | | | | 11.23141 (19) | |
| c (Å) | | | | | | 11.30314 (21) | |
| beta (°) | | | | | | 101.8506 (12) | |
| Site | Np | x | y | z | Atom | Occ | Beq |
| Ni1 | 4 | 0.50000 | 0.81180 | 0.75000 | Ni | 1 | 0.6664 |
| P1 | 8 | 0.37214 | 0.83669 | 0.78909 | P | 1 | 0.8669 |
| O11 | 8 | 0.41062 | 0.81041 | 0.70054 | O | 1 | 0.8985 |
| O12 | 8 | 0.39288 | 0.92376 | 0.89141 | O | 1 | 1.224 |
| O1 | 8 | 0.49312 | 0.80956 | 0.93083 | O | 1 | 0.9846 |
| H1WA | 8 | 0.46720 | 0.85230 | 0.93870 | H | 1 | 2.448 |
| H1WB | 8 | 0.52290 | 0.82600 | 0.98100 | H | 1 | 2.763 |
| O2 | 8 | 0.40676 | 0.83632 | 0.43397 | O | 1 | 1.421 |
| H2WA | 8 | 0.39500 | 0.82700 | 0.49700 | H | 1 | 3.079 |
| H2WB | 8 | 0.39970 | 0.90600 | 0.41300 | H | 1 | 3.553 |
| N1 | 4 | 0.50000 | 0.62757 | 0.75000 | N | 1 | 0.8606 |
| N2 | 4 | 0.50000 | -0.00300 | 0.75000 | N | 1 | 0.7975 |
| C1 | 8 | 0.47801 | 0.56621 | 0.64911 | C | 1 | 0.9159 |
| H1 | 8 | 0.46250 | 0.60930 | 0.57700 | H | 1 | 1.105 |
| C2 | 8 | 0.47684 | 0.44249 | 0.64507 | C | 1 | 0.9159 |
| H2 | 8 | 0.46050 | 0.40200 | 0.57190 | H | 1 | 1.105 |
| C3 | 4 | 0.50000 | 0.37833 | 0.75000 | C | 1 | 0.7975 |
| C4 | 4 | 0.50000 | 0.24658 | 0.75000 | C | 1 | 0.7817 |
| C5 | 8 | 0.45664 | 0.18247 | 0.67948 | C | 1 | 0.8764 |
| H5 | 8 | 0.42610 | 0.22290 | 0.63050 | H | 1 | 1.026 |
| C6 | 8 | 0.45849 | 0.05902 | 0.68154 | C | 1 | 0.8922 |
| H6 | 8 | 0.42890 | 0.01620 | 0.63210 | H | 1 | 1.105 |
| C111 | 8 | 0.35625 | 0.69765 | 0.85830 | C | 1 | 1.066 |
| C112 | 8 | 0.36996 | 0.58802 | 0.81328 | C | 1 | 1.24 |
| H112 | 8 | 0.38570 | 0.58560 | 0.74160 | H | 1 | 1.5 |
| C113 | 8 | 0.36097 | 0.48172 | 0.87167 | C | 1 | 1.587 |
| H113 | 8 | 0.37090 | 0.40760 | 0.84050 | H | 1 | 1.895 |
| C114 | 8 | 0.33750 | 0.48487 | 0.97513 | C | 1 | 1.8 |
| H114 | 8 | 0.33170 | 0.41280 | 1.01590 | H | 1 | 2.132 |
| C115 | 8 | 0.32233 | 0.59330 | 1.01945 | C | 1 | 1.879 |
| H115 | 8 | 0.30550 | 0.59500 | 1.08950 | H | 1 | 2.29 |
| C116 | 8 | 0.33167 | 0.69936 | 0.96181 | C | 1 | 1.508 |
| H116 | 8 | 0.32130 | 0.77320 | 0.99280 | H | 1 | 1.816 |
| C211 | 8 | 0.30636 | 0.89464 | 0.70485 | C | 1 | 1.287 |
| H21B | 8 | 0.28080 | 0.90510 | 0.76300 | H | 1 | 1.579 |
| H21A | 8 | 0.31320 | 0.97460 | 0.67300 | H | 1 | 1.579 |
| C212 | 8 | 0.27743 | 0.81945 | 0.59932 | C | 1 | 1.176 |
| C213 | 8 | 0.28099 | 0.84823 | 0.47928 | C | 1 | 1.232 |
| H213 | 8 | 0.30210 | 0.91580 | 0.46410 | H | 1 | 1.5 |
| C214 | 8 | 0.25412 | 0.77974 | 0.38136 | C | 1 | 1.295 |
| H214 | 8 | 0.25730 | 0.80080 | 0.30030 | H | 1 | 1.579 |

Tabela S8. Parâmetros de refinamento e indexação de cela para **5-aP**.

| | | |
|---|--------------|-----------------------|
| File | 3 | : |
| "L:\Bryan\Rafael_PXRD\[Ni (XBPP) (C10H8N2) (OH2) 2] ·2 H2O\[Ni (XBPP) (C10H8N2) (OH2) 2] ·2H2O triclinico PXRD\RBRD267_20171005_0910h_0.2mm_4-60_600ms_2.5.raw" | | |
| Range Number : 1 | | |
| R-Values | | |
| Rexp : 1.94 | Rwp : 3.07 | Rp : 2.24 GOF : 1.58 |
| Rexp` : 7.67 | Rwp` : 12.14 | Rp` : 12.10 DW : 0.96 |
| Quantitative Analysis - Rietveld | | |
| Phase 1 : hkl_Phase | | 0.000 % |
| Background | | |
| One on X | | 0 (4900) |
| Chebychev polynomial, Coefficient | 0 | 1870 (960) |
| | 1 | -400 (1300) |
| | 2 | 100 (1400) |
| | 3 | 0 (1000) |
| | 4 | 50 (840) |
| | 5 | 4 (510) |
| | 6 | 40 (330) |
| | 7 | -60 (140) |
| | 8 | 62 (58) |
| Instrument | | |
| Primary radius (mm) | | 217.5 |
| Secondary radius (mm) | | 217.5 |
| Linear PSD 2Th angular range (°) | | 3 |
| FDS angle (°) | | 0.2 |
| Beam spill, sample length (mm) | | 15 |
| Intensity corrected | | |
| Full Axial Convolution | | |
| Filament length (mm) | | 12 |
| Sample length (mm) | | 15 |
| Receiving Slit length (mm) | | 12 |
| Primary Sollers (°) | | 2.5 |
| Secondary Sollers (°) | | 2.5 |
| Corrections | | |
| LP Factor | | 0 |
| hkl Phase - 1 Pawley method | | |
| Phase name | | hkl_Phase |
| R-Bragg | | 0.073 |
| Spacegroup | | P-1 |
| Cell Mass | | 0.000 |
| Cell Volume (Å ³) | | 2513.74 (99) |
| Wt% - Rietveld | | 0.000 |
| Crystallite Size | | |
| Cry size Lorentzian (nm) | | 66.16 (73) |
| Lattice parameters | | |
| a (Å) | | 13.9023 (22) |

| | | | | | | b (Å) | 14.3357 (23) |
|---|----|----|---|----------|----------|-----------|--------------|
| | | | | | | c (Å) | 15.7969 (41) |
| | | | | | | alpha (°) | 64.401 (21) |
| | | | | | | beta (°) | 64.349 (13) |
| | | | | | | gamma (°) | 70.123 (21) |
| h | k | l | m | d | Th2 | I | |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 13.41190 | 6.58508 | 0.089 | (10) |
| 0 | 1 | 0 | 2 | 12.69753 | 6.95600 | 0.042 | (12) |
| 1 | 0 | 0 | 2 | 12.30841 | 7.17619 | 0.629 | (14) |
| 0 | 1 | 1 | 2 | 11.31189 | 7.80932 | 0.000 | (33) |
| 1 | 1 | 1 | 2 | 11.23475 | 7.86302 | 0.405 | (93) |
| 1 | 0 | 1 | 2 | 11.12843 | 7.93826 | 2.066 | (49) |
| 1 | 1 | 0 | 2 | 9.80799 | 9.00906 | 0.634 | (20) |
| 1 | -1 | 0 | 2 | 8.10813 | 10.90302 | 0.308 | (28) |
| 0 | -1 | 1 | 2 | 7.97873 | 11.08039 | 5.43 | (19) |
| 1 | 0 | -1 | 2 | 7.84577 | 11.26878 | 1.816 | (79) |
| 1 | 1 | 2 | 2 | 7.76886 | 11.38070 | 2.74 | (21) |
| 1 | 2 | 1 | 2 | 7.04026 | 12.56301 | 4.7 | (10) |
| 0 | 1 | 2 | 2 | 6.97645 | 12.67839 | 0 | (1900) |
| 1 | -1 | 1 | 2 | 6.96196 | 12.70487 | 2.07 | (35) |
| 1 | 0 | 2 | 2 | 6.95596 | 12.71589 | 3.65 | (86) |
| 1 | -1 | -1 | 2 | 6.91567 | 12.79027 | 0.0 | (61) |
| 2 | 1 | 1 | 2 | 6.86286 | 12.88912 | 3.0 | (25) |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 6.70595 | 13.19203 | 0.274 | (68) |
| 0 | 2 | 1 | 2 | 6.67029 | 13.26287 | 0.30 | (27) |
| 2 | 0 | 1 | 2 | 6.48314 | 13.64752 | 0.872 | (97) |
| 1 | 1 | -1 | 2 | 6.45677 | 13.70353 | 0.88 | (24) |
| 0 | 2 | 0 | 2 | 6.34877 | 13.93779 | 0.85 | (32) |
| 1 | 2 | 2 | 2 | 6.34047 | 13.95611 | 0 | (27) |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 6.22662 | 14.21260 | 6.09 | (76) |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 6.15421 | 14.38072 | 1.05 | (18) |
| 1 | 2 | 0 | 2 | 6.13199 | 14.43309 | 2.70 | (17) |
| 2 | 1 | 0 | 2 | 5.99869 | 14.75558 | 0.000 | (48) |
| 2 | 2 | 1 | 2 | 5.67259 | 15.60897 | 0.57 | (21) |
| 0 | 2 | 2 | 2 | 5.65595 | 15.65520 | 0.02 | (21) |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 5.61738 | 15.76337 | 0 | (64) |
| 2 | 0 | 2 | 2 | 5.56421 | 15.91495 | 1.5 | (20) |
| 1 | -2 | 0 | 2 | 5.25399 | 16.86131 | 0.0 | (14) |
| 0 | -1 | 2 | 2 | 5.24625 | 16.88634 | 0 | (38) |
| 1 | 1 | 3 | 2 | 5.24625 | 16.88636 | 0.0 | (17) |
| 1 | 0 | -2 | 2 | 5.19815 | 17.04375 | 5.3 | (49) |
| 1 | -1 | 2 | 2 | 5.18678 | 17.08142 | 1.08 | (66) |
| 2 | -1 | 0 | 2 | 5.16941 | 17.13924 | 5.29 | (88) |
| 1 | -1 | -2 | 2 | 5.14853 | 17.20927 | 3.9 | (13) |
| 1 | -2 | -1 | 2 | 5.13142 | 17.26707 | 0 | (31) |
| 0 | -2 | 1 | 2 | 5.11227 | 17.33226 | 0.000 | (68) |
| 2 | -1 | 1 | 2 | 5.07957 | 17.44473 | 0.54 | (13) |
| 2 | 0 | -1 | 2 | 4.99171 | 17.75422 | 0.291 | (90) |
| 1 | 2 | 3 | 2 | 4.95728 | 17.87854 | 0.0 | (36) |
| 2 | 1 | 3 | 2 | 4.91048 | 18.05036 | 1 | (10) |
| 2 | 2 | 0 | 2 | 4.90399 | 18.07442 | 2.59 | (50) |
| 2 | 2 | 3 | 2 | 4.79887 | 18.47380 | 0.0 | (41) |
| 1 | 2 | -1 | 2 | 4.76014 | 18.62544 | 3.97 | (13) |
| 1 | 0 | 3 | 2 | 4.74693 | 18.67770 | 1.47 | (55) |
| 0 | 1 | 3 | 2 | 4.74601 | 18.68139 | 0 | (88) |
| 1 | 3 | 1 | 2 | 4.72282 | 18.77394 | 0 | (2100) |
| 2 | 1 | -1 | 2 | 4.68980 | 18.90732 | 2.14 | (10) |
| 1 | 3 | 2 | 2 | 4.68367 | 18.93227 | 0 | (790) |
| 1 | -2 | 1 | 2 | 4.68326 | 18.93397 | 1.12 | (53) |
| 2 | -1 | -1 | 2 | 4.60266 | 19.26867 | 0.42 | (11) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 3 | 1 | 1 | 2 | 4.57663 | 19.37930 | 1.7 (14) |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 4.55402 | 19.47647 | 1.1 (14) |
| 1 | 1 | -2 | 2 | 4.53160 | 19.57379 | 0.093 (46) |
| 0 | 3 | 1 | 2 | 4.49281 | 19.74446 | 1.3 (11) |
| 2 | 3 | 2 | 2 | 4.47241 | 19.83540 | 0.0 (83) |
| 0 | 0 | 3 | 2 | 4.47063 | 19.84338 | 1.6 (30) |
| 1 | -2 | -2 | 2 | 4.43473 | 20.00568 | 0 (28) |
| 0 | 2 | 3 | 2 | 4.42101 | 20.06840 | 0 (67) |
| 2 | -1 | 2 | 2 | 4.41895 | 20.07783 | 1 (88) |
| 3 | 2 | 2 | 2 | 4.39763 | 20.17619 | 0.5 (56) |
| 2 | 0 | 3 | 2 | 4.38845 | 20.21886 | 6.8 (12) |
| 3 | 0 | 1 | 2 | 4.35563 | 20.37282 | 0.74 (64) |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 4.33040 | 20.49279 | 0.0 (10) |
| 0 | 3 | 2 | 2 | 4.28830 | 20.69618 | 1.0 (45) |
| 3 | 2 | 1 | 2 | 4.25706 | 20.84976 | 4.2 (50) |
| 1 | 3 | 0 | 2 | 4.25632 | 20.85343 | 0.0 (43) |
| 0 | 3 | 0 | 2 | 4.23251 | 20.97205 | 0.00 (17) |
| 3 | 0 | 2 | 2 | 4.18367 | 21.21969 | 0 (770) |
| 1 | 3 | 3 | 2 | 4.17186 | 21.28046 | 0 (29) |
| 2 | 3 | 3 | 2 | 4.16019 | 21.34090 | 0 (14) |
| 3 | 1 | 0 | 2 | 4.13852 | 21.45391 | 0.33 (18) |
| 3 | 2 | 3 | 2 | 4.10458 | 21.63347 | 0.0 (93) |
| 3 | 0 | 0 | 2 | 4.10280 | 21.64294 | 0.0 (23) |
| 3 | 1 | 3 | 2 | 4.08889 | 21.71748 | 0.5 (69) |
| 2 | -2 | 0 | 2 | 4.05406 | 21.90635 | 0.00 (14) |
| 0 | -2 | 2 | 2 | 3.98937 | 22.26612 | 0.11 (19) |
| 2 | 2 | -1 | 2 | 3.97764 | 22.33261 | 1.19 (17) |
| 1 | -1 | 3 | 2 | 3.92749 | 22.62148 | 2.3 (12) |
| 2 | 0 | -2 | 2 | 3.92288 | 22.64841 | 0.166 (64) |
| 1 | -1 | -3 | 2 | 3.90255 | 22.76800 | 6.4 (18) |
| 1 | -2 | 2 | 2 | 3.89015 | 22.84154 | 0.00 (56) |
| 2 | -2 | 1 | 2 | 3.88877 | 22.84973 | 0.8 (18) |
| 2 | 2 | 4 | 2 | 3.88443 | 22.87564 | 1 (45) |
| 2 | -2 | -1 | 2 | 3.87258 | 22.94659 | 0 (35) |
| 1 | 1 | 4 | 2 | 3.85712 | 23.03981 | 0.0 (78) |
| 1 | -3 | -1 | 2 | 3.85041 | 23.08049 | 2.4 (42) |
| 3 | 3 | 2 | 2 | 3.84605 | 23.10704 | 1 (55) |
| 1 | 2 | 4 | 2 | 3.84534 | 23.11139 | 0 (330) |
| 2 | 3 | 0 | 2 | 3.84110 | 23.13721 | 1 (39) |
| 0 | -1 | 3 | 2 | 3.83268 | 23.18876 | 1 (15) |
| 2 | -1 | -2 | 2 | 3.83184 | 23.19394 | 2.8 (49) |
| 2 | 1 | 4 | 2 | 3.82725 | 23.22215 | 0 (490) |
| 1 | 0 | -3 | 2 | 3.80997 | 23.32894 | 0 (16) |
| 1 | -3 | 0 | 2 | 3.78924 | 23.45837 | 1.0 (29) |
| 3 | 2 | 0 | 2 | 3.78588 | 23.47950 | 0.0 (39) |
| 3 | -1 | 1 | 2 | 3.77740 | 23.53293 | 0.0 (31) |
| 0 | 3 | 3 | 2 | 3.77063 | 23.57578 | 0.4 (40) |
| 3 | 3 | 3 | 2 | 3.74492 | 23.74000 | 0 (8100) |
| 3 | 0 | 3 | 2 | 3.70948 | 23.97017 | 1 (11) |
| 1 | 2 | -2 | 2 | 3.70652 | 23.98959 | 0.70 (32) |
| 3 | -1 | 0 | 2 | 3.70541 | 23.99689 | 0 (22) |
| 0 | -3 | 1 | 2 | 3.69557 | 24.06171 | 2.29 (28) |
| 2 | 1 | -2 | 2 | 3.66959 | 24.23463 | 0.023 (54) |
| 2 | -1 | 3 | 2 | 3.65677 | 24.32091 | 3 (13) |
| 1 | -2 | -3 | 2 | 3.65550 | 24.32950 | 0.4 (57) |
| 3 | 3 | 1 | 2 | 3.65095 | 24.36024 | 4.84 (95) |
| 1 | -3 | -2 | 2 | 3.61850 | 24.58214 | 5.5 (57) |
| 1 | 3 | -1 | 2 | 3.61117 | 24.63278 | 3.3 (18) |
| 2 | 3 | 4 | 2 | 3.61117 | 24.63283 | 4.20 (42) |
| 3 | 0 | -1 | 2 | 3.59856 | 24.72048 | 0.43 (14) |
| 3 | 2 | 4 | 2 | 3.57779 | 24.86630 | 3.2 (18) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 3 | -1 | 2 | 2 | 3.57025 | 24.91967 | 0 (970) |
| 1 | 4 | 2 | 2 | 3.56459 | 24.95986 | 1 (200) |
| 1 | 0 | 4 | 2 | 3.55316 | 25.04146 | 0 (63) |
| 0 | 1 | 4 | 2 | 3.54967 | 25.06650 | 0.0 (56) |
| 3 | 1 | -1 | 2 | 3.53227 | 25.19195 | 2.65 (23) |
| 1 | 3 | 4 | 2 | 3.52571 | 25.23957 | 0.0 (74) |
| 2 | 4 | 2 | 2 | 3.52013 | 25.28028 | 0.5 (37) |
| 1 | 4 | 1 | 2 | 3.49438 | 25.46968 | 1.6 (17) |
| 0 | 2 | 4 | 2 | 3.48822 | 25.51539 | 0.0 (27) |
| 3 | 1 | 4 | 2 | 3.48103 | 25.56899 | 0 (24) |
| 2 | -2 | 2 | 2 | 3.48098 | 25.56937 | 0.0 (26) |
| 2 | 0 | 4 | 2 | 3.47798 | 25.59183 | 0.1 (42) |
| 1 | -3 | 1 | 2 | 3.47188 | 25.63752 | 0 (28) |
| 2 | -2 | -2 | 2 | 3.45784 | 25.74346 | 0 (1700) |
| 4 | 1 | 2 | 2 | 3.45351 | 25.77626 | 0 (4200) |
| 1 | 1 | -3 | 2 | 3.43960 | 25.88233 | 6 (36) |
| 2 | 4 | 3 | 2 | 3.43927 | 25.88479 | 0 (1900) |
| 4 | 2 | 2 | 2 | 3.43143 | 25.94501 | 0.6 (52) |
| 1 | 4 | 3 | 2 | 3.39764 | 26.20762 | 0 (29) |
| 3 | -1 | -1 | 2 | 3.39615 | 26.21931 | 3 (69) |
| 4 | 1 | 1 | 2 | 3.38148 | 26.33507 | 0.0 (22) |
| 2 | 4 | 1 | 2 | 3.37136 | 26.41557 | 0 (11) |
| 0 | 0 | 4 | 2 | 3.35297 | 26.56306 | 2 (35) |
| 0 | 4 | 1 | 2 | 3.35180 | 26.57257 | 3.2 (15) |
| 0 | 4 | 2 | 2 | 3.33514 | 26.70769 | 1.6 (38) |
| 4 | 1 | 3 | 2 | 3.30854 | 26.92649 | 0.46 (44) |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3.28826 | 27.09573 | 0 (31) |
| 2 | 3 | -1 | 2 | 3.27301 | 27.22434 | 0.3 (48) |
| 3 | 3 | 0 | 2 | 3.26933 | 27.25561 | 0 (33) |
| 4 | 0 | 1 | 2 | 3.24732 | 27.44394 | 0.49 (13) |
| 4 | 0 | 2 | 2 | 3.24157 | 27.49358 | 2.0 (10) |
| 3 | 2 | -1 | 2 | 3.23629 | 27.53930 | 2 (16) |
| 3 | 4 | 2 | 2 | 3.22911 | 27.60180 | 0.9 (57) |
| 2 | 2 | -2 | 2 | 3.22838 | 27.60809 | 0.9 (43) |
| 1 | 4 | 0 | 2 | 3.22399 | 27.64645 | 0 (190) |
| 1 | -3 | -3 | 2 | 3.22053 | 27.67677 | 2.0 (82) |
| 2 | -3 | 0 | 2 | 3.21625 | 27.71433 | 0.536 (91) |
| 0 | 3 | 4 | 2 | 3.20404 | 27.82205 | 0 (18) |
| 1 | -2 | 3 | 2 | 3.19954 | 27.86196 | 0 (200) |
| 3 | -1 | 3 | 2 | 3.19537 | 27.89906 | 1.6 (44) |
| 0 | -2 | 3 | 2 | 3.18588 | 27.98383 | 1.3 (31) |
| 2 | -3 | -1 | 2 | 3.18527 | 27.98936 | 3 (19) |
| 3 | -2 | 0 | 2 | 3.18362 | 28.00415 | 4.5 (74) |
| 0 | 4 | 0 | 2 | 3.17438 | 28.08729 | 0.0 (38) |
| 3 | 0 | 4 | 2 | 3.17288 | 28.10084 | 0 (21) |
| 3 | -2 | 1 | 2 | 3.16448 | 28.17698 | 0.0 (51) |
| 2 | -1 | -3 | 2 | 3.16028 | 28.21523 | 0 (250) |
| 2 | 2 | 5 | 2 | 3.15843 | 28.23214 | 1 (27) |
| 2 | 0 | -3 | 2 | 3.14739 | 28.33322 | 3 (12) |
| 0 | -3 | 2 | 2 | 3.13513 | 28.44629 | 0 (16) |
| 0 | 4 | 3 | 2 | 3.13247 | 28.47095 | 0 (2300) |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 3.12831 | 28.50969 | 2.0 (15) |
| 1 | -1 | 4 | 2 | 3.10677 | 28.71157 | 2 (16) |
| 1 | -1 | -4 | 2 | 3.09028 | 28.86808 | 2 (92) |
| 4 | 0 | 0 | 2 | 3.07710 | 28.99438 | 0.94 (50) |
| 1 | 4 | 4 | 2 | 3.07629 | 29.00222 | 0.42 (13) |
| 1 | 2 | 5 | 2 | 3.07607 | 29.00435 | 1 (780) |
| 2 | -3 | 1 | 2 | 3.07291 | 29.03478 | 2.0 (21) |
| 3 | 0 | -2 | 2 | 3.06922 | 29.07050 | 0 (11) |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 3.06878 | 29.07471 | 3.46 (63) |
| 2 | 4 | 0 | 2 | 3.06600 | 29.10173 | 1.53 (31) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|-----------|
| 4 | 0 | 3 | 2 | 3.06249 | 29.13579 | 5 (2200) |
| 3 | 4 | 1 | 2 | 3.05326 | 29.22581 | 1.6 (44) |
| 1 | -3 | 2 | 2 | 3.05149 | 29.24313 | 2 (630) |
| 3 | -2 | -1 | 2 | 3.03469 | 29.40870 | 1 (90) |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 3.02589 | 29.49614 | 0 (19000) |
| 1 | 3 | -2 | 2 | 3.02493 | 29.50569 | 0.10 (27) |
| 1 | -4 | -1 | 2 | 3.02436 | 29.51143 | 1 (63) |
| 2 | -1 | 4 | 2 | 3.02234 | 29.53157 | 0 (5600) |
| 4 | 3 | 1 | 2 | 3.01623 | 29.59276 | 1 (1600) |
| 1 | -2 | -4 | 2 | 3.01590 | 29.59603 | 0 (8100) |
| 2 | -2 | 3 | 2 | 3.01448 | 29.61036 | 0 (120) |
| 0 | -1 | 4 | 2 | 3.00234 | 29.73281 | 0.1 (15) |
| 4 | 2 | 0 | 2 | 2.99934 | 29.76320 | 1 (1400) |
| 2 | -3 | -2 | 2 | 2.99382 | 29.81936 | 0.9 (59) |
| 3 | -1 | -2 | 2 | 2.99224 | 29.83555 | 0 (870) |
| 2 | -2 | -3 | 2 | 2.99196 | 29.83839 | 0 (5500) |
| 1 | 0 | -4 | 2 | 2.98953 | 29.86316 | 0 (33) |
| 3 | -2 | 2 | 2 | 2.98572 | 29.90213 | 1.0 (50) |
| 1 | 2 | -3 | 2 | 2.98057 | 29.95506 | 1.6 (72) |
| 3 | 1 | -2 | 2 | 2.97445 | 30.01815 | 0 (110) |
| 2 | 1 | -3 | 2 | 2.95947 | 30.17368 | 1 (54) |
| 1 | -4 | -2 | 2 | 2.95779 | 30.19122 | 1 (94000) |
| 1 | 3 | 5 | 2 | 2.95457 | 30.22494 | 0 (920) |
| 4 | -1 | 1 | 2 | 2.95384 | 30.23261 | 0.0 (26) |
| 1 | -4 | 0 | 2 | 2.94282 | 30.34848 | 1 (10) |
| 4 | -1 | 2 | 2 | 2.90014 | 30.80614 | 0.08 (89) |
| 0 | -4 | 1 | 2 | 2.87974 | 31.02979 | 0.0 (24) |
| 4 | -1 | 0 | 2 | 2.86951 | 31.14324 | 2 (84) |
| 1 | 4 | -1 | 2 | 2.86723 | 31.16863 | 1.9 (31) |
| 3 | 3 | -1 | 2 | 2.84886 | 31.37481 | 0 (3200) |
| 2 | 5 | 2 | 2 | 2.84194 | 31.45318 | 1 (16) |
| 1 | 5 | 2 | 2 | 2.83727 | 31.50622 | 1.20 (11) |
| 0 | 2 | 5 | 2 | 2.83610 | 31.51965 | 4.43 (26) |
| 2 | 0 | 5 | 2 | 2.83373 | 31.54666 | 0.48 (51) |
| 0 | 4 | 4 | 2 | 2.82797 | 31.61255 | 0.0 (52) |
| 1 | 0 | 5 | 2 | 2.82666 | 31.62766 | 0 (880) |
| 0 | 1 | 5 | 2 | 2.82334 | 31.66583 | 0.2 (36) |
| 2 | -3 | 2 | 2 | 2.81441 | 31.76891 | 0.96 (58) |
| 4 | 0 | -1 | 2 | 2.80042 | 31.93187 | 1 (230) |
| 1 | -3 | -4 | 2 | 2.79973 | 31.93989 | 0.00 (83) |
| 4 | 1 | -1 | 2 | 2.79475 | 31.99838 | 0 (120) |
| 1 | 5 | 3 | 2 | 2.79291 | 32.02000 | 0.0 (38) |
| 3 | -1 | 4 | 2 | 2.78915 | 32.06433 | 0.0 (18) |
| 4 | 0 | 4 | 2 | 2.78211 | 32.14770 | 2.7 (15) |
| 3 | -2 | -2 | 2 | 2.77750 | 32.20246 | 6.5 (38) |
| 3 | 4 | 0 | 2 | 2.77615 | 32.21853 | 0 (2000) |
| 2 | 3 | -2 | 2 | 2.77311 | 32.25481 | 1.1 (89) |
| 1 | -4 | -3 | 2 | 2.76925 | 32.30109 | 3.8 (16) |
| 1 | 5 | 1 | 2 | 2.75908 | 32.42338 | 0 (29) |
| 1 | 1 | -4 | 2 | 2.75793 | 32.43724 | 0 (96) |
| 3 | 2 | -2 | 2 | 2.74923 | 32.54274 | 2 (13) |
| 4 | 3 | 0 | 2 | 2.74679 | 32.57244 | 3 (380) |
| 1 | -4 | 1 | 2 | 2.74481 | 32.59658 | 0 (54) |
| 4 | -1 | 3 | 2 | 2.72877 | 32.79361 | 0 (1500) |
| 2 | 5 | 1 | 2 | 2.72125 | 32.88685 | 0 (39) |
| 0 | 3 | 5 | 2 | 2.71559 | 32.95729 | 1 (110) |
| 3 | -2 | 3 | 2 | 2.71553 | 32.95811 | 0 (91) |
| 2 | -3 | -3 | 2 | 2.71466 | 32.96895 | 5.5 (15) |
| 2 | 4 | -1 | 2 | 2.71267 | 32.99380 | 1 (3500) |
| 3 | -3 | 0 | 2 | 2.70271 | 33.11889 | 0.97 (63) |
| 3 | 0 | 5 | 2 | 2.70063 | 33.14513 | 0 (4200) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|-------------|
| 0 | 5 | 2 | 2 | 2.69356 | 33.23460 | 0 (210) |
| 0 | 0 | 5 | 2 | 2.68238 | 33.37721 | 1 (44) |
| 4 | -1 | -1 | 2 | 2.67836 | 33.42881 | 0 (160) |
| 2 | 2 | -3 | 2 | 2.67446 | 33.47900 | 1 (3000) |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 2.66910 | 33.54824 | 2 (19) |
| 1 | -2 | 4 | 2 | 2.66873 | 33.55293 | 0 (12) |
| 0 | 5 | 1 | 2 | 2.66419 | 33.61180 | 0.0 (31) |
| 4 | 2 | -1 | 2 | 2.66356 | 33.62005 | 0 (160) |
| 0 | -3 | 3 | 2 | 2.65958 | 33.67187 | 0 (270) |
| 3 | -3 | 1 | 2 | 2.65332 | 33.75361 | 0 (25) |
| 2 | -4 | -1 | 2 | 2.64584 | 33.85195 | 2.0 (53) |
| 3 | -3 | -1 | 2 | 2.64559 | 33.85522 | 0.6 (20) |
| 1 | -3 | 3 | 2 | 2.64495 | 33.86374 | 0.7 (49) |
| 2 | -1 | -4 | 2 | 2.64198 | 33.90290 | 1.47 (72) |
| 2 | -4 | 0 | 2 | 2.62699 | 34.10221 | 1 (520) |
| 0 | -2 | 4 | 2 | 2.62313 | 34.15401 | 0.7 (94) |
| 0 | 5 | 3 | 2 | 2.61807 | 34.22197 | 0 (65) |
| 3 | 0 | -3 | 2 | 2.61526 | 34.25999 | 0 (650) |
| 5 | 0 | 2 | 2 | 2.61350 | 34.28365 | 4.1 (26) |
| 4 | -2 | 1 | 2 | 2.61001 | 34.33099 | 0 (10) |
| 3 | -1 | -3 | 2 | 2.60119 | 34.45106 | 0 (18) |
| 2 | 0 | -4 | 2 | 2.59908 | 34.47990 | 0 (67000) |
| 2 | -2 | 4 | 2 | 2.59339 | 34.55792 | 0.0 (26) |
| 1 | 5 | 0 | 2 | 2.58525 | 34.67017 | 0 (150) |
| 4 | -2 | 0 | 2 | 2.58470 | 34.67769 | 0 (3600000) |
| 5 | 0 | 1 | 2 | 2.58068 | 34.73354 | 4.59 (51) |
| 2 | -2 | -4 | 2 | 2.57427 | 34.82280 | 0 (46) |
| 2 | -4 | -2 | 2 | 2.56571 | 34.94261 | 0 (7800) |
| 3 | 5 | 1 | 2 | 2.56562 | 34.94390 | 1.9 (44) |
| 1 | 3 | -3 | 2 | 2.55648 | 35.07294 | 0 (2400) |
| 0 | -4 | 2 | 2 | 2.55614 | 35.07775 | 0 (180) |
| 1 | -1 | 5 | 2 | 2.55238 | 35.13108 | 0 (560) |
| 1 | 2 | 6 | 2 | 2.54117 | 35.29108 | 0.0 (19) |
| 1 | -1 | -5 | 2 | 2.54094 | 35.29448 | 0 (550) |
| 4 | -2 | 2 | 2 | 2.53978 | 35.31102 | 0 (29) |
| 0 | 5 | 0 | 2 | 2.53951 | 35.31499 | 2 (54) |
| 2 | 1 | 6 | 2 | 2.53819 | 35.33386 | 0 (27) |
| 2 | -1 | 5 | 2 | 2.53768 | 35.34131 | 0.59 (11) |
| 1 | -2 | -5 | 2 | 2.53049 | 35.44502 | 0 (39) |
| 3 | 1 | -3 | 2 | 2.52355 | 35.54567 | 0 (520) |
| 2 | 5 | 0 | 2 | 2.52068 | 35.58752 | 0.5 (92) |
| 1 | -4 | -4 | 2 | 2.51886 | 35.61416 | 1.54 (33) |
| 2 | -3 | 3 | 2 | 2.51805 | 35.62594 | 2.6 (10) |
| 2 | -4 | 1 | 2 | 2.51514 | 35.66862 | 0 (21) |
| 1 | 4 | -2 | 2 | 2.51427 | 35.68138 | 0 (650) |
| 3 | -3 | 2 | 2 | 2.51335 | 35.69485 | 1 (100) |
| 5 | 1 | 0 | 2 | 2.50641 | 35.79703 | 1 (160) |
| 0 | 4 | 5 | 2 | 2.50559 | 35.80912 | 0.5 (21) |
| 3 | -3 | -2 | 2 | 2.50025 | 35.88818 | 0 (190) |
| 4 | 0 | -2 | 2 | 2.49585 | 35.95355 | 0 (12) |
| 4 | -1 | 4 | 2 | 2.49364 | 35.98660 | 0 (380) |
| 1 | -4 | 2 | 2 | 2.49136 | 36.02056 | 1 (89) |
| 3 | -2 | -3 | 2 | 2.48617 | 36.09837 | 0 (95) |
| 1 | 1 | 6 | 2 | 2.48193 | 36.16218 | 0 (120000) |
| 3 | 4 | -1 | 2 | 2.47420 | 36.27905 | 0.4 (16) |
| 1 | 2 | -4 | 2 | 2.47341 | 36.29106 | 0 (25000) |
| 1 | -5 | -1 | 2 | 2.47225 | 36.30866 | 0.0 (51) |
| 4 | -2 | -1 | 2 | 2.47165 | 36.31790 | 0 (6400) |
| 3 | 3 | -2 | 2 | 2.46942 | 36.35181 | 1.0 (60) |
| 1 | -5 | -2 | 2 | 2.46451 | 36.42673 | 0 (56) |
| 0 | -1 | 5 | 2 | 2.46244 | 36.45845 | 0 (440) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 4 | 1 | -2 | 2 | 2.46186 | 36.46740 | 0 (21) |
| 5 | 0 | 0 | 2 | 2.46168 | 36.47006 | 1.9 (48) |
| 0 | 5 | 4 | 2 | 2.46127 | 36.47640 | 2 (32) |
| 2 | 1 | -4 | 2 | 2.46028 | 36.49154 | 0.0 (16) |
| 5 | 2 | 0 | 2 | 2.45625 | 36.55364 | 0 (13000) |
| 1 | 0 | -5 | 2 | 2.45433 | 36.58313 | 0 (49000) |
| 4 | 3 | -1 | 2 | 2.45233 | 36.61408 | 0 (19) |
| 4 | 4 | 0 | 2 | 2.45200 | 36.61922 | 0 (20) |
| 4 | -1 | -2 | 2 | 2.43633 | 36.86319 | 0 (20) |
| 1 | -3 | -5 | 2 | 2.42640 | 37.01952 | 0.0 (63) |
| 3 | -2 | 4 | 2 | 2.42420 | 37.05436 | 0.1 (19) |
| 3 | -1 | 5 | 2 | 2.42343 | 37.06643 | 0 (6500) |
| 2 | -3 | -4 | 2 | 2.41866 | 37.14224 | 0 (26) |
| 2 | -4 | -3 | 2 | 2.41059 | 37.27121 | 0.21 (46) |
| 5 | -1 | 1 | 2 | 2.40883 | 37.29945 | 1.23 (31) |
| 5 | -1 | 2 | 2 | 2.40744 | 37.32168 | 0 (5100) |
| 1 | -5 | 0 | 2 | 2.39938 | 37.45173 | 1.7 (61) |
| 4 | -2 | 3 | 2 | 2.39473 | 37.52715 | 0 (130) |
| 2 | 4 | -2 | 2 | 2.38007 | 37.76710 | 0.2 (39) |
| 1 | -5 | -3 | 2 | 2.37833 | 37.79577 | 0.0 (30) |
| 2 | 0 | 6 | 2 | 2.37347 | 37.87614 | 1 (7400) |
| 0 | 2 | 6 | 2 | 2.37300 | 37.88382 | 0 (13) |
| 2 | 3 | -3 | 2 | 2.37127 | 37.91257 | 0 (25) |
| 3 | 5 | 0 | 2 | 2.36790 | 37.96859 | 0 (16) |
| 1 | 5 | -1 | 2 | 2.36360 | 38.04038 | 0.3 (41) |
| 3 | 2 | -3 | 2 | 2.35538 | 38.17819 | 0 (59000) |
| 0 | -5 | 1 | 2 | 2.35471 | 38.18943 | 0.00 (31) |
| 4 | 2 | -2 | 2 | 2.34490 | 38.35547 | 0 (92000) |
| 1 | 0 | 6 | 2 | 2.34260 | 38.39467 | 0 (53000) |
| 2 | -4 | 2 | 2 | 2.34163 | 38.41114 | 0 (38) |
| 0 | 1 | 6 | 2 | 2.33982 | 38.44205 | 0 (20) |
| 5 | -1 | 0 | 2 | 2.33596 | 38.50813 | 0 (830) |
| 0 | 3 | 6 | 2 | 2.32548 | 38.68843 | 0 (600) |
| 3 | -3 | 3 | 2 | 2.32065 | 38.77214 | 4 (23) |
| 3 | -4 | 0 | 2 | 2.30916 | 38.97300 | 1.8 (24) |
| 3 | -3 | -3 | 2 | 2.30522 | 39.04217 | 0 (460) |
| 4 | -2 | -2 | 2 | 2.30133 | 39.11092 | 1.1 (29) |
| 5 | 1 | -1 | 2 | 2.29952 | 39.14301 | 1 (14) |
| 1 | 1 | -5 | 2 | 2.29695 | 39.18847 | 3.7 (98) |
| 3 | -4 | -1 | 2 | 2.29677 | 39.19175 | 0.0 (98) |
| 1 | -3 | 4 | 2 | 2.29649 | 39.19670 | 0 (76) |
| 4 | -3 | 0 | 2 | 2.29218 | 39.27349 | 0 (110000) |
| 2 | 5 | -1 | 2 | 2.28905 | 39.32933 | 0.0 (36) |
| 5 | 0 | -1 | 2 | 2.28811 | 39.34615 | 1 (2200) |
| 4 | -3 | 1 | 2 | 2.28583 | 39.38702 | 1 (20) |
| 0 | -3 | 4 | 2 | 2.28140 | 39.46669 | 0 (1000) |
| 1 | 6 | 1 | 2 | 2.27487 | 39.58463 | 0 (99000) |
| 1 | -2 | 5 | 2 | 2.26893 | 39.69275 | 0 (7200) |
| 2 | 2 | -4 | 2 | 2.26580 | 39.74987 | 0 (190) |
| 1 | -5 | 1 | 2 | 2.26509 | 39.76284 | 0 (100000) |
| 3 | -1 | -4 | 2 | 2.26445 | 39.77455 | 2 (710) |
| 1 | -4 | -5 | 2 | 2.25908 | 39.87300 | 0 (100000) |
| 3 | -4 | 1 | 2 | 2.25515 | 39.94556 | 1 (87) |
| 0 | -4 | 3 | 2 | 2.25513 | 39.94584 | 0 (94000) |
| 3 | 0 | -4 | 2 | 2.25086 | 40.02481 | 0.0 (68) |
| 2 | -1 | -5 | 2 | 2.25005 | 40.04000 | 0 (280) |
| 0 | 6 | 2 | 2 | 2.24640 | 40.10771 | 0 (90000) |
| 2 | -2 | 5 | 2 | 2.24484 | 40.13693 | 0 (84) |
| 2 | -5 | -1 | 2 | 2.23865 | 40.25256 | 0.0 (31) |
| 5 | 2 | -1 | 2 | 2.23814 | 40.26222 | 0 (270) |
| 1 | -5 | -4 | 2 | 2.23575 | 40.30702 | 0 (3800) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|-------------|
| 0 | 0 | 6 | 2 | 2.23532 | 40.31526 | 1.4 (46) |
| 2 | -3 | 4 | 2 | 2.23440 | 40.33252 | 1.7 (27) |
| 4 | -3 | -1 | 2 | 2.23390 | 40.34196 | 2 (5000) |
| 1 | -4 | 3 | 2 | 2.23267 | 40.36510 | 0 (3900) |
| 2 | -2 | -5 | 2 | 2.22932 | 40.42838 | 0.8 (86) |
| 3 | -4 | -2 | 2 | 2.22104 | 40.58569 | 0 (47) |
| 0 | -2 | 5 | 2 | 2.21807 | 40.64252 | 0 (55000) |
| 2 | -4 | -4 | 2 | 2.21736 | 40.65600 | 1 (20) |
| 4 | -3 | 2 | 2 | 2.21641 | 40.67430 | 0 (18) |
| 4 | 4 | -1 | 2 | 2.21397 | 40.72118 | 0 (450) |
| 2 | -5 | -2 | 2 | 2.21050 | 40.78785 | 0 (83) |
| 4 | 0 | -3 | 2 | 2.21041 | 40.78954 | 0.58 (34) |
| 4 | -2 | 4 | 2 | 2.20948 | 40.80758 | 0 (30) |
| 3 | -2 | -4 | 2 | 2.20830 | 40.83039 | 2.3 (58) |
| 0 | 6 | 1 | 2 | 2.20774 | 40.84121 | 1 (5300) |
| 5 | -1 | -1 | 2 | 2.20701 | 40.85515 | 0 (51) |
| 2 | -5 | 0 | 2 | 2.20572 | 40.88026 | 0 (2600) |
| 1 | 4 | -3 | 2 | 2.20402 | 40.91309 | 0 (150000) |
| 2 | 0 | -5 | 2 | 2.20199 | 40.95254 | 1.0 (43) |
| 5 | -2 | 1 | 2 | 2.19828 | 41.02468 | 0 (73) |
| 1 | 3 | -4 | 2 | 2.19344 | 41.11939 | 0 (2300) |
| 3 | 4 | -2 | 2 | 2.19225 | 41.14265 | 1.7 (14) |
| 4 | -1 | -3 | 2 | 2.18916 | 41.20348 | 0.0 (16) |
| 5 | -2 | 2 | 2 | 2.17659 | 41.45222 | 0.0 (13) |
| 4 | 3 | -2 | 2 | 2.17628 | 41.45848 | 0 (210000) |
| 3 | 1 | -4 | 2 | 2.17112 | 41.56157 | 0.0 (43) |
| 2 | -1 | 6 | 2 | 2.17077 | 41.56853 | 0 (98) |
| 4 | 1 | -3 | 2 | 2.16635 | 41.65740 | 0 (310) |
| 1 | -2 | -6 | 2 | 2.16416 | 41.70149 | 4.7 (13) |
| 5 | -2 | 0 | 2 | 2.16215 | 41.74194 | 3 (32) |
| 1 | -1 | 6 | 2 | 2.15910 | 41.80383 | 0 (5900) |
| 1 | 6 | 0 | 2 | 2.15445 | 41.89827 | 2.5 (36) |
| 3 | -2 | 5 | 2 | 2.15248 | 41.93828 | 1 (130000) |
| 3 | 3 | -3 | 2 | 2.15226 | 41.94294 | 0.28 (35) |
| 3 | 5 | -1 | 2 | 2.15216 | 41.94486 | 0.0 (40) |
| 1 | -1 | -6 | 2 | 2.15078 | 41.97316 | 1.7 (76) |
| 0 | -5 | 2 | 2 | 2.14786 | 42.03288 | 0 (950) |
| 3 | -4 | 2 | 2 | 2.14749 | 42.04042 | 0.0 (22) |
| 2 | -3 | -5 | 2 | 2.14518 | 42.08787 | 0 (35) |
| 2 | -4 | 3 | 2 | 2.14281 | 42.13659 | 0 (37000) |
| 1 | 5 | -2 | 2 | 2.13445 | 42.30959 | 0 (52) |
| 2 | 6 | 0 | 2 | 2.12816 | 42.44068 | 2.7 (11) |
| 2 | -5 | -3 | 2 | 2.12772 | 42.44979 | 7 (490) |
| 4 | -3 | -2 | 2 | 2.12445 | 42.51834 | 0 (14) |
| 5 | 3 | -1 | 2 | 2.11976 | 42.61707 | 0 (66) |
| 2 | -5 | 1 | 2 | 2.11921 | 42.62856 | 1.4 (29) |
| 1 | -3 | -6 | 2 | 2.11642 | 42.68750 | 0 (49000) |
| 0 | 6 | 0 | 2 | 2.11626 | 42.69106 | 0 (80) |
| 3 | -3 | 4 | 2 | 2.11201 | 42.78104 | 5 (36) |
| 4 | -2 | -3 | 2 | 2.10790 | 42.86871 | 0.6 (21) |
| 1 | 2 | -5 | 2 | 2.10598 | 42.90956 | 0 (11) |
| 1 | 1 | 7 | 2 | 2.10084 | 43.01994 | 0 (90000) |
| 4 | -3 | 3 | 2 | 2.09953 | 43.04805 | 0 (26) |
| 3 | -4 | -3 | 2 | 2.09897 | 43.06014 | 1.1 (34) |
| 1 | -5 | 2 | 2 | 2.09780 | 43.08539 | 0 (150) |
| 2 | 1 | -5 | 2 | 2.09722 | 43.09777 | 0 (48) |
| 1 | -6 | -2 | 2 | 2.09711 | 43.10013 | 0.3 (16) |
| 3 | -3 | -4 | 2 | 2.09652 | 43.11294 | 0.9 (17) |
| 5 | 0 | -2 | 2 | 2.09377 | 43.17247 | 0 (2000000) |
| 2 | 4 | -3 | 2 | 2.09296 | 43.18989 | 0.7 (11) |
| 0 | -1 | 6 | 2 | 2.08507 | 43.36171 | 0 (8700) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 5 | 1 | -2 | 2 | 2.08439 | 43.37647 | 0 (51) |
| 1 | -6 | -1 | 2 | 2.08379 | 43.38963 | 0 (220) |
| 1 | 0 | -6 | 2 | 2.07951 | 43.48336 | 0 (220) |
| 5 | -2 | -1 | 2 | 2.07614 | 43.55771 | 1 (19) |
| 4 | 2 | -3 | 2 | 2.06770 | 43.74455 | 0 (780) |
| 2 | 5 | -2 | 2 | 2.06096 | 43.89518 | 0 (160000) |
| 1 | -6 | -3 | 2 | 2.06029 | 43.91019 | 2 (11) |
| 2 | 3 | -4 | 2 | 2.05512 | 44.02629 | 2.3 (29) |
| 5 | -1 | -2 | 2 | 2.04783 | 44.19125 | 0 (12) |
| 3 | 2 | -4 | 2 | 2.04416 | 44.27484 | 0.4 (32) |
| 0 | 2 | 7 | 2 | 2.03295 | 44.53195 | 0.0 (16) |
| 4 | -4 | 0 | 2 | 2.02703 | 44.66902 | 0 (1600) |
| 1 | -6 | 0 | 2 | 2.02305 | 44.76162 | 1.1 (32) |
| 5 | 2 | -2 | 2 | 2.02184 | 44.78989 | 0 (79000) |
| 2 | -4 | -5 | 2 | 2.01699 | 44.90345 | 2 (410) |
| 1 | -3 | 5 | 2 | 2.01047 | 45.05707 | 0 (1100) |
| 3 | -4 | 3 | 2 | 2.00737 | 45.13040 | 0 (110000) |
| 2 | -5 | -4 | 2 | 2.00708 | 45.13734 | 0 (35) |
| 4 | -4 | 1 | 2 | 2.00650 | 45.15105 | 0.2 (22) |
| 3 | -5 | -1 | 2 | 2.00535 | 45.17838 | 0 (440) |
| 1 | 6 | -1 | 2 | 2.00496 | 45.18786 | 0.6 (96) |
| 4 | -4 | -1 | 2 | 2.00204 | 45.25727 | 0 (140) |
| 1 | 0 | 7 | 2 | 1.99836 | 45.34518 | 0 (610) |
| 3 | -5 | 0 | 2 | 1.99766 | 45.36198 | 2.3 (42) |
| 2 | -5 | 2 | 2 | 1.99639 | 45.39255 | 0 (31) |
| 0 | 1 | 7 | 2 | 1.99609 | 45.39979 | 0 (200000) |
| 1 | -4 | 4 | 2 | 1.99512 | 45.42316 | 1 (140) |
| 0 | -4 | 4 | 2 | 1.99468 | 45.43356 | 0.7 (16) |
| 0 | -6 | 1 | 2 | 1.98997 | 45.54721 | 0.0 (59) |
| 4 | 4 | -2 | 2 | 1.98882 | 45.57505 | 0 (8900) |
| 3 | -1 | -5 | 2 | 1.98669 | 45.62663 | 0 (350000) |
| 4 | -3 | -3 | 2 | 1.98472 | 45.67456 | 1 (12) |
| 5 | -3 | 1 | 2 | 1.98445 | 45.68093 | 0 (420) |
| 2 | -3 | 5 | 2 | 1.98418 | 45.68758 | 0.2 (16) |
| 0 | -3 | 5 | 2 | 1.98417 | 45.68783 | 0 (12) |
| 4 | 5 | -1 | 2 | 1.98360 | 45.70167 | 3.1 (56) |
| 5 | -3 | 0 | 2 | 1.97273 | 45.96790 | 0.0 (16) |
| 3 | -5 | -2 | 2 | 1.96926 | 46.05370 | 0 (940) |
| 2 | 6 | -1 | 2 | 1.96796 | 46.08574 | 2.3 (16) |
| 6 | -1 | 0 | 2 | 1.96769 | 46.09250 | 1 (27) |
| 1 | 1 | -6 | 2 | 1.96600 | 46.13438 | 0 (140000) |
| 1 | -2 | 6 | 2 | 1.96415 | 46.18036 | 0 (91000) |
| 2 | -2 | 6 | 2 | 1.96375 | 46.19038 | 1 (2700) |
| 3 | -2 | -5 | 2 | 1.96321 | 46.20379 | 0 (3200) |
| 3 | 0 | -5 | 2 | 1.96241 | 46.22360 | 0.0 (21) |
| 4 | 0 | -4 | 2 | 1.96144 | 46.24781 | 0 (130000) |
| 4 | -1 | -4 | 2 | 1.96126 | 46.25223 | 1.1 (83) |
| 2 | 2 | -5 | 2 | 1.95784 | 46.33791 | 2.0 (33) |
| 5 | -2 | -2 | 2 | 1.95661 | 46.36866 | 0 (74000) |
| 4 | -3 | 4 | 2 | 1.95638 | 46.37452 | 0 (95000) |
| 5 | -3 | 2 | 2 | 1.95357 | 46.44497 | 5.2 (67) |
| 3 | -4 | -4 | 2 | 1.95230 | 46.47694 | 0 (43000) |
| 2 | -2 | -6 | 2 | 1.95127 | 46.50291 | 0 (27) |
| 2 | -1 | -6 | 2 | 1.95032 | 46.52703 | 1 (93) |
| 6 | 1 | -1 | 2 | 1.94846 | 46.57410 | 1 (170) |
| 3 | -5 | 1 | 2 | 1.94764 | 46.59475 | 0 (33) |
| 3 | 4 | -3 | 2 | 1.94657 | 46.62200 | 0 (7900) |
| 0 | -5 | 3 | 2 | 1.94516 | 46.65767 | 1.8 (34) |
| 2 | -4 | 4 | 2 | 1.94508 | 46.65987 | 0 (100000) |
| 4 | -4 | 2 | 2 | 1.94439 | 46.67735 | 0 (510) |
| 3 | 5 | -2 | 2 | 1.94416 | 46.68302 | 2 (12) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|-------------|
| 1 | 4 | -4 | 2 | 1.94387 | 46.69043 | 1 (2000) |
| 4 | -4 | -2 | 2 | 1.93629 | 46.88422 | 0 (71000) |
| 4 | 3 | -3 | 2 | 1.93486 | 46.92102 | 0 (20) |
| 6 | 0 | -1 | 2 | 1.93275 | 46.97515 | 2 (18) |
| 2 | -6 | -1 | 2 | 1.92939 | 47.06201 | 0 (13) |
| 1 | -6 | 1 | 2 | 1.92632 | 47.14139 | 0 (360) |
| 2 | -6 | -2 | 2 | 1.92521 | 47.17041 | 0.0 (16) |
| 1 | -5 | 3 | 2 | 1.92209 | 47.25164 | 3.1 (30) |
| 5 | -3 | -1 | 2 | 1.92058 | 47.29105 | 1 (13) |
| 1 | 5 | -3 | 2 | 1.92055 | 47.29175 | 0 (19000) |
| 5 | 3 | -2 | 2 | 1.91920 | 47.32709 | 0 (190) |
| 4 | 1 | -4 | 2 | 1.91641 | 47.40005 | 0 (120000) |
| 0 | -2 | 6 | 2 | 1.91634 | 47.40200 | 1.6 (21) |
| 0 | 0 | 7 | 2 | 1.91599 | 47.41130 | 0.0 (16) |
| 4 | -2 | -4 | 2 | 1.91592 | 47.41306 | 0.0 (16) |
| 3 | -2 | 6 | 2 | 1.91522 | 47.43148 | 0 (490) |
| 3 | -3 | 5 | 2 | 1.91109 | 47.54026 | 0.0 (22) |
| 1 | 3 | -5 | 2 | 1.91107 | 47.54073 | 3 (57) |
| 2 | -3 | -6 | 2 | 1.90766 | 47.63107 | 0.26 (81) |
| 2 | 0 | -6 | 2 | 1.90498 | 47.70206 | 3.9 (44) |
| 5 | 0 | -3 | 2 | 1.90232 | 47.77294 | 1.8 (16) |
| 3 | -3 | -5 | 2 | 1.89674 | 47.92223 | 0 (350000) |
| 3 | -5 | -3 | 2 | 1.89597 | 47.94288 | 0 (1000000) |
| 3 | 1 | -5 | 2 | 1.89531 | 47.96076 | 0 (490000) |
| 2 | -6 | 0 | 2 | 1.89462 | 47.97937 | 0 (480) |
| 3 | 3 | -4 | 2 | 1.89358 | 48.00742 | 1 (1700) |
| 2 | -1 | 7 | 2 | 1.88895 | 48.13253 | 0 (160) |
| 3 | 6 | -1 | 2 | 1.88697 | 48.18627 | 4.59 (25) |
| 1 | -2 | -7 | 2 | 1.88319 | 48.28892 | 0 (170000) |
| 2 | -6 | -3 | 2 | 1.88281 | 48.29933 | 2 (2100) |
| 5 | 1 | -3 | 2 | 1.88199 | 48.32181 | 0.3 (16) |
| 5 | -1 | -3 | 2 | 1.88066 | 48.35805 | 0.2 (16) |
| 6 | -1 | -1 | 2 | 1.87514 | 48.50964 | 0.6 (59) |
| 1 | -1 | 7 | 2 | 1.86778 | 48.71304 | 1 (12) |
| 3 | -5 | 2 | 2 | 1.86411 | 48.81533 | 0 (230) |
| 1 | -1 | -7 | 2 | 1.86150 | 48.88836 | 0 (16) |
| 2 | -5 | 3 | 2 | 1.85611 | 49.03962 | 2 (29000) |
| 3 | -4 | 4 | 2 | 1.85500 | 49.07095 | 6 (37) |
| 2 | 5 | -3 | 2 | 1.85334 | 49.11761 | 0 (86000) |
| 2 | 4 | -4 | 2 | 1.85326 | 49.11996 | 0 (80) |
| 6 | -2 | 0 | 2 | 1.85270 | 49.13568 | 0.45 (19) |
| 4 | -4 | 3 | 2 | 1.85138 | 49.17302 | 0 (4100) |
| 0 | -6 | 2 | 2 | 1.84779 | 49.27512 | 0 (79000) |
| 1 | 6 | -2 | 2 | 1.84676 | 49.30422 | 0.0 (37) |
| 1 | 7 | 0 | 2 | 1.84533 | 49.34505 | 1.1 (12) |
| 4 | -4 | -3 | 2 | 1.84092 | 49.47119 | 3.8 (56) |
| 5 | -3 | -2 | 2 | 1.83689 | 49.58698 | 0 (130000) |
| 4 | 2 | -4 | 2 | 1.83480 | 49.64746 | 0 (71000) |
| 4 | -3 | -4 | 2 | 1.83407 | 49.66840 | 0 (20) |
| 1 | 2 | -6 | 2 | 1.83001 | 49.78607 | 0.0 (63) |
| 2 | -4 | -6 | 2 | 1.82775 | 49.85194 | 0.0 (41) |
| 2 | -6 | 1 | 2 | 1.82680 | 49.87966 | 0.1 (16) |
| 2 | 1 | -6 | 2 | 1.82383 | 49.96627 | 2 (25) |
| 5 | 2 | -3 | 2 | 1.82348 | 49.97658 | 1 (17) |
| 5 | -2 | -3 | 2 | 1.82107 | 50.04725 | 0 (18) |
| 0 | 7 | 0 | 2 | 1.81393 | 50.25787 | 0 (120) |
| 1 | -6 | 2 | 2 | 1.80846 | 50.42068 | 4 (110) |
| 0 | -1 | 7 | 2 | 1.80706 | 50.46238 | 2 (4900) |
| 2 | 6 | -2 | 2 | 1.80559 | 50.50647 | 2.9 (58) |
| 2 | 3 | -5 | 2 | 1.80536 | 50.51339 | 1 (82) |
| 4 | 5 | -2 | 2 | 1.80509 | 50.52126 | 0.7 (16) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 1 | 0 | -7 | 2 | 1.80304 | 50.58292 | 0 (1000) |
| 6 | 1 | -2 | 2 | 1.80030 | 50.66513 | 0.0 (12) |
| 4 | -5 | 0 | 2 | 1.79945 | 50.69080 | 2 (4000) |
| 3 | -4 | -5 | 2 | 1.79934 | 50.69409 | 0 (230000) |
| 6 | 0 | -2 | 2 | 1.79928 | 50.69599 | 2 (91) |
| 1 | -7 | -1 | 2 | 1.79782 | 50.74017 | 3.1 (38) |
| 3 | 2 | -5 | 2 | 1.79751 | 50.74952 | 1.8 (16) |
| 3 | -5 | -4 | 2 | 1.79715 | 50.76047 | 0 (3400) |
| 5 | 4 | -2 | 2 | 1.79384 | 50.86068 | 1 (960) |
| 4 | -5 | -1 | 2 | 1.79317 | 50.88096 | 1 (730) |
| 5 | -4 | 0 | 2 | 1.78910 | 51.00517 | 0 (91) |
| 4 | 4 | -3 | 2 | 1.78816 | 51.03387 | 3 (20) |
| 1 | -4 | 5 | 2 | 1.78754 | 51.05289 | 5.0 (31) |
| 5 | -4 | 1 | 2 | 1.78647 | 51.08558 | 0.0 (94) |
| 6 | -2 | -1 | 2 | 1.78597 | 51.10086 | 0 (38) |
| 1 | -3 | 6 | 2 | 1.77805 | 51.34506 | 0 (56000) |
| 0 | -4 | 5 | 2 | 1.77568 | 51.41864 | 0 (110000) |
| 4 | -5 | 1 | 2 | 1.77393 | 51.47311 | 0.0 (16) |
| 2 | -3 | 6 | 2 | 1.77102 | 51.56364 | 0.0 (93) |
| 3 | -6 | -1 | 2 | 1.76730 | 51.68041 | 0.0 (87) |
| 6 | 2 | -2 | 2 | 1.76614 | 51.71691 | 0.1 (16) |
| 6 | -1 | -2 | 2 | 1.76324 | 51.80811 | 2.8 (16) |
| 2 | -4 | 5 | 2 | 1.76236 | 51.83607 | 0 (23) |
| 4 | -1 | -5 | 2 | 1.76117 | 51.87346 | 0.0 (16) |
| 5 | -4 | -1 | 2 | 1.76059 | 51.89190 | 3.9 (34) |
| 3 | -1 | -6 | 2 | 1.76002 | 51.90990 | 0.4 (16) |
| 0 | -5 | 4 | 2 | 1.75969 | 51.92035 | 0 (210000) |
| 3 | -5 | 3 | 2 | 1.75940 | 51.92973 | 1.4 (16) |
| 4 | -5 | -2 | 2 | 1.75606 | 52.03591 | 0 (4300) |
| 3 | 5 | -3 | 2 | 1.75587 | 52.04191 | 1.9 (16) |
| 3 | -2 | -6 | 2 | 1.75419 | 52.09545 | 0.0 (36) |
| 1 | -5 | 4 | 2 | 1.75346 | 52.11865 | 0 (480) |
| 5 | -4 | 2 | 2 | 1.75311 | 52.12994 | 0 (2100) |
| 3 | -6 | -2 | 2 | 1.75297 | 52.13429 | 0 (68000) |
| 3 | -6 | 0 | 2 | 1.75133 | 52.18695 | 0.0 (79) |
| 4 | 0 | -5 | 2 | 1.75062 | 52.20977 | 0 (78000) |
| 0 | -3 | 6 | 2 | 1.74875 | 52.26967 | 0.0 (16) |
| 1 | -7 | 0 | 2 | 1.74774 | 52.30210 | 1.4 (10) |
| 4 | -4 | 4 | 2 | 1.74049 | 52.53667 | 1 (70) |
| 3 | 4 | -4 | 2 | 1.73848 | 52.60199 | 0.0 (16) |
| 4 | -2 | -5 | 2 | 1.73839 | 52.60496 | 0 (33) |
| 1 | 7 | -1 | 2 | 1.73831 | 52.60754 | 1 (360) |
| 2 | -2 | 7 | 2 | 1.73733 | 52.63951 | 0 (67) |
| 5 | 3 | -3 | 2 | 1.73668 | 52.66068 | 0.1 (16) |
| 2 | -6 | 2 | 2 | 1.73594 | 52.68494 | 0 (130000) |
| 5 | -3 | -3 | 2 | 1.73356 | 52.76276 | 0 (87000) |
| 3 | 0 | -6 | 2 | 1.73272 | 52.79052 | 0 (190000) |
| 3 | 6 | -2 | 2 | 1.73172 | 52.82345 | 4.6 (27) |
| 1 | 5 | -4 | 2 | 1.73072 | 52.85617 | 1.5 (19) |
| 4 | 3 | -4 | 2 | 1.72977 | 52.88755 | 0 (390000) |
| 3 | -3 | 6 | 2 | 1.72893 | 52.91532 | 1.0 (55) |
| 4 | -4 | -4 | 2 | 1.72892 | 52.91557 | 0 (250) |
| 1 | 4 | -5 | 2 | 1.72890 | 52.91628 | 0 (180) |
| 2 | -2 | -7 | 2 | 1.72725 | 52.97069 | 0 (200) |
| 1 | -2 | 7 | 2 | 1.72699 | 52.97911 | 0 (71) |
| 5 | 0 | -4 | 2 | 1.72600 | 53.01194 | 0 (17000) |
| 0 | -7 | 1 | 2 | 1.72233 | 53.13364 | 0 (410) |
| 4 | -5 | 2 | 2 | 1.72043 | 53.19711 | 0 (710) |
| 2 | 7 | -1 | 2 | 1.72013 | 53.20704 | 0 (230) |
| 2 | 2 | -6 | 2 | 1.71980 | 53.21815 | 0.0 (48) |
| 5 | -1 | -4 | 2 | 1.71972 | 53.22061 | 1.5 (74) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|-------------|
| 1 | 1 | -7 | 2 | 1.71745 | 53.29663 | 0 (1400) |
| 2 | -1 | -7 | 2 | 1.71652 | 53.32791 | 0 (370000) |
| 3 | -3 | -6 | 2 | 1.71618 | 53.33933 | 0 (16) |
| 2 | -5 | 4 | 2 | 1.71312 | 53.44219 | 2.0 (18) |
| 3 | -6 | -3 | 2 | 1.71047 | 53.53128 | 0 (240) |
| 4 | 1 | -5 | 2 | 1.70845 | 53.59968 | 0.5 (16) |
| 3 | -6 | 1 | 2 | 1.70742 | 53.63464 | 0 (1100) |
| 2 | -3 | -7 | 2 | 1.70650 | 53.66600 | 1 (26) |
| 5 | -4 | -2 | 2 | 1.70516 | 53.71165 | 2 (410) |
| 3 | -4 | 5 | 2 | 1.70455 | 53.73237 | 0 (66) |
| 0 | -6 | 3 | 2 | 1.70409 | 53.74791 | 0.8 (16) |
| 5 | 1 | -4 | 2 | 1.70098 | 53.85429 | 0 (6900) |
| 6 | -2 | -2 | 2 | 1.69807 | 53.95374 | 0 (150) |
| 4 | -5 | -3 | 2 | 1.69349 | 54.11172 | 0 (17) |
| 1 | 6 | -3 | 2 | 1.69328 | 54.11883 | 1.7 (16) |
| 2 | -7 | -1 | 2 | 1.68998 | 54.23316 | 0 (14) |
| 1 | 3 | -6 | 2 | 1.68817 | 54.29612 | 0 (5800) |
| 4 | -3 | -5 | 2 | 1.68594 | 54.37393 | 2 (2700) |
| 0 | -2 | 7 | 2 | 1.68438 | 54.42855 | 0 (17) |
| 5 | -2 | -4 | 2 | 1.68314 | 54.47196 | 4 (770) |
| 3 | 3 | -5 | 2 | 1.68306 | 54.47464 | 0 (6600) |
| 1 | -6 | 3 | 2 | 1.68274 | 54.48575 | 4 (16) |
| 6 | -3 | -1 | 2 | 1.67831 | 54.64170 | 0 (110000) |
| 3 | 1 | -6 | 2 | 1.67663 | 54.70118 | 0 (4100) |
| 0 | 0 | 8 | 2 | 1.67649 | 54.70609 | 0 (370) |
| 2 | 0 | -7 | 2 | 1.67600 | 54.72338 | 0.8 (16) |
| 1 | -7 | 1 | 2 | 1.67489 | 54.76275 | 0 (2100000) |
| 2 | 5 | -4 | 2 | 1.67143 | 54.88546 | 1.2 (16) |
| 6 | 0 | -3 | 2 | 1.66390 | 55.15489 | 0.2 (16) |
| 2 | -7 | 0 | 2 | 1.65741 | 55.38939 | 6.8 (35) |
| 6 | 1 | -3 | 2 | 1.65568 | 55.45224 | 1.6 (29) |
| 2 | 4 | -5 | 2 | 1.65488 | 55.48161 | 0 (480) |
| 2 | 6 | -3 | 2 | 1.65209 | 55.58337 | 1.2 (24) |
| 3 | -4 | -6 | 2 | 1.65185 | 55.59213 | 0.7 (16) |
| 5 | 2 | -4 | 2 | 1.64850 | 55.71487 | 6.1 (69) |
| 4 | -5 | 3 | 2 | 1.64613 | 55.80220 | 1 (210) |
| 3 | -5 | 4 | 2 | 1.64523 | 55.83540 | 0 (1900) |
| 1 | -1 | 8 | 2 | 1.64422 | 55.87259 | 0.0 (42) |
| 6 | -1 | -3 | 2 | 1.64398 | 55.88155 | 2.2 (36) |
| 4 | 5 | -3 | 2 | 1.64227 | 55.94456 | 0.3 (16) |
| 3 | -6 | 2 | 2 | 1.64150 | 55.97306 | 0.0 (81) |
| 4 | 2 | -5 | 2 | 1.64108 | 55.98892 | 1.7 (96) |
| 1 | -1 | -8 | 2 | 1.63931 | 56.05450 | 0.7 (16) |
| 5 | 4 | -3 | 2 | 1.63348 | 56.27230 | 0.0 (16) |
| 2 | -6 | 3 | 2 | 1.63267 | 56.30270 | 0 (240000) |
| 5 | -4 | -3 | 2 | 1.63002 | 56.40239 | 4 (21) |
| 1 | 7 | -2 | 2 | 1.62365 | 56.64357 | 1.8 (95) |
| 5 | -3 | -4 | 2 | 1.62167 | 56.71898 | 1.1 (42) |
| 5 | -5 | 0 | 2 | 1.62163 | 56.72087 | 5 (55) |
| 6 | 2 | -3 | 2 | 1.62052 | 56.76289 | 1 (4600) |
| 0 | -7 | 2 | 2 | 1.61921 | 56.81301 | 0.0 (16) |
| 1 | 2 | -7 | 2 | 1.61616 | 56.93004 | 3 (24) |
| 4 | 4 | -4 | 2 | 1.61419 | 57.00590 | 0.0 (16) |
| 4 | -5 | -4 | 2 | 1.61330 | 57.04015 | 0.0 (16) |
| 6 | -3 | -2 | 2 | 1.61296 | 57.05333 | 0 (77000) |
| 4 | -6 | -1 | 2 | 1.61184 | 57.09678 | 0 (690) |
| 2 | 1 | -7 | 2 | 1.61161 | 57.10554 | 0.0 (16) |
| 4 | -4 | -5 | 2 | 1.61137 | 57.11480 | 0.0 (52) |
| 5 | -5 | 1 | 2 | 1.61135 | 57.11578 | 0 (180) |
| 1 | -4 | 6 | 2 | 1.60994 | 57.17018 | 1 (4500) |
| 5 | -5 | -1 | 2 | 1.60846 | 57.22791 | 1.2 (56) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 4 | -6 | 0 | 2 | 1.60812 | 57.24081 | 2.8 (16) |
| 2 | 3 | -6 | 2 | 1.60545 | 57.34494 | 0 (140000) |
| 2 | -7 | 1 | 2 | 1.60324 | 57.43136 | 0 (8600) |
| 2 | 7 | -2 | 2 | 1.60037 | 57.54401 | 0 (7200) |
| 2 | -4 | 6 | 2 | 1.59977 | 57.56758 | 0 (12000) |
| 3 | 2 | -6 | 2 | 1.59964 | 57.57265 | 1.0 (16) |
| 1 | -5 | 5 | 2 | 1.59939 | 57.58266 | 0 (140000) |
| 6 | -2 | -3 | 2 | 1.59878 | 57.60654 | 0.0 (93) |
| 0 | -5 | 5 | 2 | 1.59575 | 57.72644 | 0 (33) |
| 0 | -1 | 8 | 2 | 1.59400 | 57.79560 | 3 (150) |
| 0 | -4 | 6 | 2 | 1.59294 | 57.83765 | 0.1 (16) |
| 4 | -6 | -2 | 2 | 1.59263 | 57.84990 | 1.7 (16) |
| 2 | -3 | 7 | 2 | 1.59159 | 57.89145 | 0.3 (52) |
| 1 | 0 | -8 | 2 | 1.59096 | 57.91662 | 0 (22) |
| 3 | 5 | -4 | 2 | 1.59060 | 57.93093 | 0 (46000) |
| 4 | -1 | -6 | 2 | 1.58921 | 57.98637 | 0 (11) |
| 1 | -3 | 7 | 2 | 1.58843 | 58.01748 | 0 (8800) |
| 1 | -7 | 2 | 2 | 1.58771 | 58.04628 | 0 (55) |
| 3 | 6 | -3 | 2 | 1.58671 | 58.08637 | 0 (100000) |
| 4 | -6 | 1 | 2 | 1.58196 | 58.27771 | 1 (2800) |
| 4 | -2 | -6 | 2 | 1.58014 | 58.35118 | 2 (480) |
| 3 | -2 | -7 | 2 | 1.57797 | 58.43903 | 2.1 (16) |
| 2 | -5 | 5 | 2 | 1.57654 | 58.49751 | 1.8 (16) |
| 5 | 3 | -4 | 2 | 1.57575 | 58.52936 | 0 (39) |
| 3 | -1 | -7 | 2 | 1.57446 | 58.58225 | 2 (51) |
| 4 | 0 | -6 | 2 | 1.57369 | 58.61344 | 0.1 (16) |
| 5 | -5 | -2 | 2 | 1.57349 | 58.62182 | 1.5 (72) |
| 5 | -1 | -5 | 2 | 1.57204 | 58.68098 | 1 (45) |
| 5 | 0 | -5 | 2 | 1.56915 | 58.79965 | 2 (890) |
| 0 | -6 | 4 | 2 | 1.56757 | 58.86502 | 0.7 (16) |
| 1 | 5 | -5 | 2 | 1.56614 | 58.92393 | 0 (1700) |
| 3 | -4 | 6 | 2 | 1.56391 | 59.01613 | 2 (130) |
| 3 | 4 | -5 | 2 | 1.56375 | 59.02303 | 1.3 (16) |
| 3 | -6 | 3 | 2 | 1.56109 | 59.13357 | 0.0 (16) |
| 0 | -3 | 7 | 2 | 1.55963 | 59.19422 | 0 (99000) |
| 4 | -5 | 4 | 2 | 1.55918 | 59.21324 | 0 (180) |
| 1 | -6 | 4 | 2 | 1.55858 | 59.23818 | 5 (56) |
| 3 | -3 | -7 | 2 | 1.55754 | 59.28180 | 0.5 (59) |
| 4 | 3 | -5 | 2 | 1.55713 | 59.29873 | 0.0 (16) |
| 3 | -7 | 0 | 2 | 1.55438 | 59.41422 | 0 (78) |
| 1 | 6 | -4 | 2 | 1.55146 | 59.53746 | 1.3 (16) |
| 5 | -2 | -5 | 2 | 1.55126 | 59.54562 | 4 (640) |
| 1 | 4 | -6 | 2 | 1.55123 | 59.54722 | 0 (41) |
| 4 | -3 | -6 | 2 | 1.54770 | 59.69647 | 0.4 (16) |
| 3 | 0 | -7 | 2 | 1.54746 | 59.70705 | 0 (23) |
| 2 | -2 | -8 | 2 | 1.54514 | 59.80566 | 0.0 (16) |
| 5 | -4 | -4 | 2 | 1.54318 | 59.88948 | 0 (140000) |
| 5 | 1 | -5 | 2 | 1.54298 | 59.89802 | 0 (180000) |
| 1 | -2 | 8 | 2 | 1.53849 | 60.09080 | 0 (190000) |
| 4 | -6 | 2 | 2 | 1.53646 | 60.17840 | 0 (570000) |
| 4 | 1 | -6 | 2 | 1.53566 | 60.21302 | 0 (200000) |
| 6 | 0 | -4 | 2 | 1.53461 | 60.25835 | 0 (73000) |
| 6 | -3 | -3 | 2 | 1.53422 | 60.27524 | 0 (210000) |
| 2 | -7 | 2 | 2 | 1.53360 | 60.30200 | 2.5 (30) |
| 2 | 2 | -7 | 2 | 1.53135 | 60.40005 | 0 (57) |
| 3 | -5 | 5 | 2 | 1.53041 | 60.44081 | 0 (160) |
| 2 | -1 | -8 | 2 | 1.53032 | 60.44479 | 0 (280) |
| 6 | -1 | -4 | 2 | 1.52590 | 60.63842 | 0 (39) |
| 2 | -6 | 4 | 2 | 1.52575 | 60.64507 | 3.6 (27) |
| 1 | 1 | -8 | 2 | 1.52420 | 60.71326 | 0.0 (16) |
| 6 | 1 | -4 | 2 | 1.52116 | 60.84726 | 1.8 (16) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 3 | -7 | 1 | 2 | 1.51651 | 61.05373 | 0 (6900) |
| 2 | 5 | -5 | 2 | 1.51465 | 61.13663 | 1 (18) |
| 0 | -7 | 3 | 2 | 1.51301 | 61.20998 | 2 (150) |
| 2 | 6 | -4 | 2 | 1.51247 | 61.23442 | 1.2 (16) |
| 3 | 3 | -6 | 2 | 1.51053 | 61.32129 | 0 (300) |
| 1 | 7 | -3 | 2 | 1.50956 | 61.36517 | 0 (440) |
| 5 | -3 | -5 | 2 | 1.50949 | 61.36811 | 2.5 (28) |
| 1 | 3 | -7 | 2 | 1.50913 | 61.38433 | 0.1 (16) |
| 4 | 6 | -3 | 2 | 1.50549 | 61.54897 | 1.3 (80) |
| 0 | -2 | 8 | 2 | 1.50117 | 61.74540 | 0.0 (16) |
| 3 | 1 | -7 | 2 | 1.50040 | 61.78069 | 2.4 (64) |
| 4 | 5 | -4 | 2 | 1.49778 | 61.90058 | 1.4 (16) |
| 5 | 2 | -5 | 2 | 1.49682 | 61.94441 | 0.4 (16) |
| 6 | -2 | -4 | 2 | 1.49612 | 61.97688 | 0 (230000) |
| 2 | 0 | -8 | 2 | 1.49477 | 62.03914 | 0.2 (16) |
| 1 | -7 | 3 | 2 | 1.49398 | 62.07535 | 2 (32) |
| 5 | 4 | -4 | 2 | 1.49087 | 62.21919 | 0.0 (16) |
| 2 | 4 | -6 | 2 | 1.49028 | 62.24645 | 0 (72) |
| 6 | 2 | -4 | 2 | 1.48722 | 62.38889 | 0 (430) |
| 2 | 7 | -3 | 2 | 1.48407 | 62.53651 | 0 (3200) |
| 4 | 2 | -6 | 2 | 1.47973 | 62.74039 | 0 (23) |
| 4 | -6 | 3 | 2 | 1.47644 | 62.89613 | 1 (9600) |
| 3 | -6 | 4 | 2 | 1.47333 | 63.04443 | 1.1 (32) |
| 4 | 4 | -5 | 2 | 1.46498 | 63.44544 | 0 (990) |
| 3 | -7 | 2 | 2 | 1.46353 | 63.51548 | 0 (100000) |
| 1 | -5 | 6 | 2 | 1.46219 | 63.58041 | 0.5 (16) |
| 1 | -4 | 7 | 2 | 1.45898 | 63.73689 | 0 (160) |
| 2 | -4 | 7 | 2 | 1.45768 | 63.80032 | 0.0 (16) |
| 3 | 6 | -4 | 2 | 1.45549 | 63.90805 | 4.1 (34) |
| 2 | -7 | 3 | 2 | 1.45489 | 63.93743 | 0.3 (16) |
| 0 | -5 | 6 | 2 | 1.45310 | 64.02535 | 0 (160000) |
| 2 | -5 | 6 | 2 | 1.45087 | 64.13559 | 1.0 (16) |
| 6 | -3 | -4 | 2 | 1.44878 | 64.23920 | 0 (17000) |
| 3 | 5 | -5 | 2 | 1.44748 | 64.30358 | 0 (90000) |
| 1 | 2 | -8 | 2 | 1.44606 | 64.37448 | 0 (2200) |
| 2 | 3 | -7 | 2 | 1.44299 | 64.52814 | 0.8 (16) |
| 2 | 1 | -8 | 2 | 1.44259 | 64.54808 | 0 (130000) |
| 4 | -1 | -7 | 2 | 1.44246 | 64.55484 | 2 (15) |
| 0 | -6 | 5 | 2 | 1.44237 | 64.55921 | 0 (450000) |
| 4 | -2 | -7 | 2 | 1.44154 | 64.60089 | 0.0 (16) |
| 1 | -6 | 5 | 2 | 1.44144 | 64.60600 | 0 (160) |
| 0 | -4 | 7 | 2 | 1.44015 | 64.67069 | 0 (200) |
| 5 | -1 | -6 | 2 | 1.43997 | 64.67988 | 1 (280000) |
| 0 | -8 | 2 | 2 | 1.43987 | 64.68480 | 0 (57) |
| 3 | 7 | -3 | 2 | 1.43972 | 64.69260 | 0 (140) |
| 3 | 2 | -7 | 2 | 1.43856 | 64.75101 | 0.0 (66) |
| 6 | 3 | -4 | 2 | 1.43671 | 64.84457 | 1 (880) |
| 5 | 3 | -5 | 2 | 1.43586 | 64.88767 | 0 (32) |
| 1 | -3 | 8 | 2 | 1.43226 | 65.07082 | 2.1 (35) |
| 5 | 0 | -6 | 2 | 1.43192 | 65.08829 | 2 (2500) |
| 5 | -2 | -6 | 2 | 1.42968 | 65.20276 | 0 (90000) |
| 3 | -2 | -8 | 2 | 1.42951 | 65.21158 | 7.1 (16) |
| 4 | 0 | -7 | 2 | 1.42508 | 65.43964 | 0 (86) |
| 1 | 5 | -6 | 2 | 1.42470 | 65.45934 | 0 (110000) |
| 1 | 6 | -5 | 2 | 1.42386 | 65.50278 | 0 (140000) |
| 4 | -3 | -7 | 2 | 1.42243 | 65.57674 | 0 (170000) |
| 3 | -1 | -8 | 2 | 1.42119 | 65.64095 | 0 (13) |
| 2 | -6 | 5 | 2 | 1.42117 | 65.64201 | 0 (110000) |
| 3 | -5 | 6 | 2 | 1.42050 | 65.67715 | 3 (17) |
| 3 | 4 | -6 | 2 | 1.41685 | 65.86775 | 0.0 (16) |
| 6 | 0 | -5 | 2 | 1.41539 | 65.94424 | 0 (11) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|--------------|
| 1 | -8 | 2 | 2 | 1.41417 | 66.00849 | 4.8 (16) |
| 6 | -1 | -5 | 2 | 1.41409 | 66.01242 | 0 (66) |
| 4 | 3 | -6 | 2 | 1.41173 | 66.13718 | 2.5 (16) |
| 0 | -7 | 4 | 2 | 1.40946 | 66.25703 | 4.4 (19) |
| 5 | 1 | -6 | 2 | 1.40642 | 66.41895 | 0 (280000) |
| 0 | -3 | 8 | 2 | 1.40534 | 66.47691 | 0 (110) |
| 1 | 4 | -7 | 2 | 1.40342 | 66.57925 | 1 (2700) |
| 5 | -3 | -6 | 2 | 1.40219 | 66.64542 | 0 (170) |
| 1 | 7 | -4 | 2 | 1.40102 | 66.70841 | 1 (2500) |
| 5 | 5 | -4 | 2 | 1.40100 | 66.70920 | 4 (420) |
| 3 | -7 | 3 | 2 | 1.40023 | 66.75098 | 1 (1600) |
| 1 | -7 | 4 | 2 | 1.39961 | 66.78445 | 0 (250) |
| 6 | 1 | -5 | 2 | 1.39938 | 66.79691 | 0 (150) |
| 3 | 0 | -8 | 2 | 1.39584 | 66.98842 | 0 (150) |
| 6 | -2 | -5 | 2 | 1.39563 | 67.00003 | 2.1 (16) |
| 4 | 1 | -7 | 2 | 1.39130 | 67.23605 | 0.0 (16) |
| 2 | 6 | -5 | 2 | 1.38804 | 67.41502 | 1.2 (10) |
| 4 | 6 | -4 | 2 | 1.38656 | 67.49698 | 0.0 (16) |
| 3 | -6 | 5 | 2 | 1.38391 | 67.64365 | 0 (210000) |
| 2 | 5 | -6 | 2 | 1.38020 | 67.84970 | 0.1 (16) |
| 2 | 2 | -8 | 2 | 1.37897 | 67.91895 | 4 (18) |
| 2 | 7 | -4 | 2 | 1.37523 | 68.12885 | 0.9 (16) |
| 2 | -7 | 4 | 2 | 1.37256 | 68.27934 | 1.2 (16) |
| 4 | 5 | -5 | 2 | 1.37119 | 68.35736 | 0 (760) |
| 1 | 1 | -9 | 2 | 1.36975 | 68.43884 | 0.0 (16) |
| 6 | 2 | -5 | 2 | 1.36775 | 68.55326 | 0 (29) |
| 3 | 3 | -7 | 2 | 1.36764 | 68.55936 | 0.0 (16) |
| 5 | 2 | -6 | 2 | 1.36615 | 68.64474 | 0 (94) |
| 5 | 4 | -5 | 2 | 1.36570 | 68.66998 | 0 (1400000) |
| 1 | 3 | -8 | 2 | 1.36285 | 68.83389 | 0.0 (16) |
| 1 | 8 | -3 | 2 | 1.35919 | 69.04565 | 0.3 (16) |
| 0 | -8 | 3 | 2 | 1.35868 | 69.07522 | 0 (700) |
| 3 | 1 | -8 | 2 | 1.35606 | 69.22740 | 3 (10) |
| 0 | -2 | 9 | 2 | 1.35314 | 69.39835 | 0 (1200) |
| 2 | 4 | -7 | 2 | 1.35273 | 69.42254 | 0 (120) |
| 2 | 0 | -9 | 2 | 1.34810 | 69.69500 | 2 (30) |
| 4 | 2 | -7 | 2 | 1.34449 | 69.90986 | 0 (1100) |
| 1 | -8 | 3 | 2 | 1.34193 | 70.06258 | 0.0 (16) |
| 1 | -5 | 7 | 2 | 1.34153 | 70.08620 | 4 (64) |
| 3 | 6 | -5 | 2 | 1.33868 | 70.25766 | 0 (69000) |
| 2 | -5 | 7 | 2 | 1.33763 | 70.32067 | 0.0 (16) |
| 4 | 4 | -6 | 2 | 1.33723 | 70.34521 | 0.5 (16) |
| 3 | 7 | -4 | 2 | 1.33483 | 70.49047 | 0.0 (16) |
| 1 | -6 | 6 | 2 | 1.33388 | 70.54805 | 0 (460) |
| 1 | -4 | 8 | 2 | 1.33052 | 70.75262 | 0.0 (16) |
| 0 | -6 | 6 | 2 | 1.32979 | 70.79763 | 0.0 (16) |
| 0 | -5 | 7 | 2 | 1.32967 | 70.80465 | 2.0 (16) |
| 3 | 5 | -6 | 2 | 1.32404 | 71.15133 | 2 (65) |
| 6 | 3 | -5 | 2 | 1.32355 | 71.18220 | 0 (110000) |
| 5 | -1 | -7 | 2 | 1.32334 | 71.19470 | 0.2 (37) |
| 2 | -6 | 6 | 2 | 1.32247 | 71.24874 | 0 (11000000) |
| 5 | -2 | -7 | 2 | 1.31986 | 71.41145 | 0 (870000) |
| 4 | -1 | -8 | 2 | 1.31716 | 71.58012 | 0.0 (16) |
| 5 | 3 | -6 | 2 | 1.31481 | 71.72777 | 0.0 (16) |
| 5 | 0 | -7 | 2 | 1.31260 | 71.86750 | 0.0 (16) |
| 0 | -7 | 5 | 2 | 1.31189 | 71.91227 | 0 (29) |
| 0 | -4 | 8 | 2 | 1.31156 | 71.93319 | 0.0 (16) |
| 6 | -1 | -6 | 2 | 1.31103 | 71.96709 | 0 (1800) |
| 1 | 6 | -6 | 2 | 1.31062 | 71.99329 | 0 (45) |
| 2 | 3 | -8 | 2 | 1.30894 | 72.09975 | 0.8 (16) |
| 1 | -7 | 5 | 2 | 1.30849 | 72.12881 | 5 (13) |

| | | | | | | |
|---|----|----|---|---------|----------|------------|
| 1 | 2 | -9 | 2 | 1.30777 | 72.17460 | 0 (440) |
| 6 | 0 | -6 | 2 | 1.30763 | 72.18369 | 0.0 (16) |
| 3 | 2 | -8 | 2 | 1.30548 | 72.32114 | 0 (8800) |
| 2 | 1 | -9 | 2 | 1.30505 | 72.34895 | 0 (770000) |
| 1 | 5 | -7 | 2 | 1.30326 | 72.46387 | 0.0 (16) |
| 1 | 7 | -5 | 2 | 1.30056 | 72.63840 | 3.6 (16) |
| 4 | 0 | -8 | 2 | 1.29954 | 72.70453 | 0.2 (16) |
| 3 | 4 | -7 | 2 | 1.29266 | 73.15401 | 0 (190000) |
| 5 | 5 | -5 | 2 | 1.29135 | 73.24000 | 0 (50000) |
| 6 | 1 | -6 | 2 | 1.29071 | 73.28276 | 0.0 (16) |
| 2 | -7 | 5 | 2 | 1.29068 | 73.28468 | 0 (20) |
| 5 | 1 | -7 | 2 | 1.28863 | 73.41983 | 0 (62) |
| 4 | 3 | -7 | 2 | 1.28862 | 73.42085 | 0.0 (16) |
| 4 | 6 | -5 | 2 | 1.28016 | 73.98661 | 0 (64000) |
| 1 | 4 | -8 | 2 | 1.27934 | 74.04171 | 3.0 (16) |
| 2 | 6 | -6 | 2 | 1.27824 | 74.11636 | 0 (23) |
| 0 | -8 | 4 | 2 | 1.27807 | 74.12785 | 0 (210000) |
| 0 | -3 | 9 | 2 | 1.27756 | 74.16231 | 0 (180000) |
| 2 | 7 | -5 | 2 | 1.27559 | 74.29629 | 4.6 (17) |
| 1 | 8 | -4 | 2 | 1.27424 | 74.38777 | 0.0 (16) |
| 3 | 0 | -9 | 2 | 1.26999 | 74.67949 | 0 (380000) |
| 4 | 1 | -8 | 2 | 1.26971 | 74.69843 | 1.8 (92) |
| 1 | -8 | 4 | 2 | 1.26824 | 74.79988 | 0 (1300) |
| 2 | 5 | -7 | 2 | 1.26479 | 75.03922 | 0 (82000) |
| 6 | 2 | -6 | 2 | 1.26178 | 75.24953 | 0 (540000) |
| 4 | 5 | -6 | 2 | 1.26078 | 75.31911 | 0.0 (16) |
| 5 | 4 | -6 | 2 | 1.25638 | 75.62934 | 0 (1100) |
| 5 | 2 | -7 | 2 | 1.25354 | 75.83136 | 0.0 (16) |
| 2 | 2 | -9 | 2 | 1.25347 | 75.83591 | 1.7 (16) |
| 3 | 3 | -8 | 2 | 1.24793 | 76.23254 | 0 (210000) |
| 1 | 3 | -9 | 2 | 1.24146 | 76.70179 | 0.0 (16) |
| 3 | 7 | -5 | 2 | 1.23924 | 76.86431 | 0.0 (16) |
| 2 | 4 | -8 | 2 | 1.23671 | 77.05106 | 0 (8900) |
| 1 | -6 | 7 | 2 | 1.23664 | 77.05608 | 1.1 (16) |
| 3 | 1 | -9 | 2 | 1.23607 | 77.09840 | 0 (890000) |
| 1 | -5 | 8 | 2 | 1.23590 | 77.11023 | 0.0 (16) |
| 3 | 6 | -6 | 2 | 1.23551 | 77.13972 | 0 (230000) |
| 4 | 2 | -8 | 2 | 1.23014 | 77.53880 | 0 (88000) |
| 0 | -6 | 7 | 2 | 1.22956 | 77.58221 | 0 (95) |
| 4 | 4 | -7 | 2 | 1.22755 | 77.73344 | 0 (93000) |
| 6 | 3 | -6 | 2 | 1.22320 | 78.06219 | 0 (14) |
| 0 | -5 | 8 | 2 | 1.22286 | 78.08784 | 0.0 (16) |
| 1 | -7 | 6 | 2 | 1.22283 | 78.09029 | 0.0 (16) |
| 0 | -7 | 6 | 2 | 1.22186 | 78.16367 | 0 (210) |
| 5 | -1 | -8 | 2 | 1.22088 | 78.23860 | 0.0 (16) |
| 3 | 5 | -7 | 2 | 1.21745 | 78.50152 | 0.0 (16) |
| 6 | 0 | -7 | 2 | 1.21124 | 78.98228 | 0.3 (16) |
| 1 | 6 | -7 | 2 | 1.21072 | 79.02310 | 1 (66) |
| 5 | 3 | -7 | 2 | 1.21002 | 79.07781 | 0 (76000) |
| 1 | 7 | -6 | 2 | 1.20906 | 79.15242 | 2 (490) |
| 5 | 0 | -8 | 2 | 1.20893 | 79.16302 | 0.0 (16) |
| 0 | -4 | 9 | 2 | 1.20245 | 79.67471 | 0 (19) |
| 0 | -8 | 5 | 2 | 1.20055 | 79.82551 | 0.0 (16) |
| 1 | 5 | -8 | 2 | 1.19869 | 79.97482 | 1 (6100) |
| 2 | 3 | -9 | 2 | 1.19679 | 80.12733 | 0 (470) |
| 1 | -8 | 5 | 2 | 1.19588 | 80.20089 | 0 (140000) |
| 5 | 5 | -6 | 2 | 1.19439 | 80.32064 | 0 (99) |
| 6 | 1 | -7 | 2 | 1.19438 | 80.32198 | 0 (96000) |
| 3 | 2 | -9 | 2 | 1.19402 | 80.35081 | 0.0 (16) |
| 1 | 8 | -5 | 2 | 1.19389 | 80.36144 | 0.0 (16) |
| 4 | 0 | -9 | 2 | 1.19269 | 80.45905 | 0.0 (16) |

| | | | | | | |
|---|----|-----|---|---------|----------|-----------|
| 3 | 4 | -8 | 2 | 1.18688 | 80.93462 | 0.6(16) |
| 5 | 1 | -8 | 2 | 1.18681 | 80.93977 | 0(120000) |
| 4 | 6 | -6 | 2 | 1.18563 | 81.03696 | 0(900) |
| 2 | 7 | -6 | 2 | 1.18550 | 81.04779 | 0.0(16) |
| 4 | 3 | -8 | 2 | 1.18363 | 81.20287 | 0(250) |
| 2 | 6 | -7 | 2 | 1.18167 | 81.36604 | 0.0(16) |
| 1 | 4 | -9 | 2 | 1.17415 | 81.99843 | 0(460) |
| 6 | 2 | -7 | 2 | 1.16819 | 82.50794 | 0(43) |
| 4 | 1 | -9 | 2 | 1.16636 | 82.66509 | 0.0(16) |
| 2 | 5 | -8 | 2 | 1.16530 | 82.75666 | 0(130) |
| 4 | 5 | -7 | 2 | 1.16449 | 82.82736 | 0.0(16) |
| 5 | 4 | -7 | 2 | 1.16091 | 83.13943 | 0.7(16) |
| 5 | 2 | -8 | 2 | 1.15616 | 83.55733 | 0(100000) |
| 3 | 7 | -6 | 2 | 1.15302 | 83.83698 | 0(130) |
| 1 | -6 | 8 | 2 | 1.14943 | 84.15812 | 0(180000) |
| 2 | 2 | -10 | 2 | 1.14848 | 84.24431 | 1(11) |
| 3 | 3 | -9 | 2 | 1.14653 | 84.42020 | 0.0(16) |
| 3 | 6 | -7 | 2 | 1.14459 | 84.59686 | 0.0(16) |
| 1 | -7 | 7 | 2 | 1.14364 | 84.68292 | 0(230000) |
| 0 | -6 | 8 | 2 | 1.14070 | 84.95277 | 0.0(16) |
| 0 | -7 | 7 | 2 | 1.13982 | 85.03391 | 2.6(94) |
| 2 | 4 | -9 | 2 | 1.13791 | 85.21037 | 0(51000) |
| 6 | 3 | -7 | 2 | 1.13448 | 85.52954 | 0(82) |
| 4 | 4 | -8 | 2 | 1.13290 | 85.67733 | 0.0(16) |
| 4 | 2 | -9 | 2 | 1.13259 | 85.70657 | 0.0(16) |
| 0 | -5 | 9 | 2 | 1.13013 | 85.93782 | 0.0(16) |
| 0 | -8 | 6 | 2 | 1.12757 | 86.18089 | 0.0(16) |
| 1 | 7 | -7 | 2 | 1.12648 | 86.28474 | 0.0(16) |
| 3 | 5 | -8 | 2 | 1.12505 | 86.42130 | 0(11000) |
| 1 | 6 | -8 | 2 | 1.12270 | 86.64609 | 0.0(16) |
| 1 | 8 | -6 | 2 | 1.11917 | 86.98804 | 0(390) |
| 5 | 3 | -8 | 2 | 1.11898 | 87.00640 | 0.0(16) |
| 6 | 1 | -8 | 2 | 1.10916 | 87.97250 | 0.0(16) |
| 5 | 5 | -7 | 2 | 1.10878 | 88.01084 | 0(360000) |
| 1 | 5 | -9 | 2 | 1.10818 | 88.07105 | 0.0(16) |
| 2 | 7 | -7 | 2 | 1.10458 | 88.43198 | 0(82000) |
| 4 | 6 | -7 | 2 | 1.10185 | 88.70857 | 2.8(16) |
| 2 | 3 | -10 | 2 | 1.10176 | 88.71861 | 0(110000) |
| 3 | 2 | -10 | 2 | 1.09950 | 88.94831 | 0(120000) |
| 5 | 1 | -9 | 2 | 1.09841 | 89.06065 | 0.0(16) |
| 2 | 6 | -8 | 2 | 1.09672 | 89.23431 | 0(67000) |
| 3 | 4 | -9 | 2 | 1.09603 | 89.30511 | 0.0(16) |
| 4 | 3 | -9 | 2 | 1.09339 | 89.57953 | 0(370) |
| 6 | 2 | -8 | 2 | 1.08556 | 90.40262 | 0.0(16) |
| 4 | 5 | -8 | 2 | 1.08027 | 90.96897 | 0.0(16) |
| 2 | 5 | -9 | 2 | 1.07907 | 91.09930 | 0.0(16) |
| 5 | 4 | -8 | 2 | 1.07732 | 91.28819 | 0(120000) |
| 3 | 7 | -7 | 2 | 1.07561 | 91.47481 | 0.0(16) |
| 5 | 2 | -9 | 2 | 1.07154 | 91.92282 | 0.0(16) |
| 0 | -7 | 8 | 2 | 1.06556 | 92.58947 | 0(100) |
| 3 | 6 | -8 | 2 | 1.06441 | 92.71931 | 0.0(90) |
| 3 | 3 | -10 | 2 | 1.05973 | 93.25112 | 0(800) |
| 2 | 4 | -10 | 2 | 1.05299 | 94.03022 | 0.0(16) |
| 1 | 7 | -8 | 2 | 1.05225 | 94.11711 | 0(47) |
| 4 | 4 | -9 | 2 | 1.05072 | 94.29595 | 0(110) |
| 4 | 2 | -10 | 2 | 1.04861 | 94.54514 | 0(51000) |
| 1 | 6 | -9 | 2 | 1.04506 | 94.96810 | 0.0(16) |
| 3 | 5 | -9 | 2 | 1.04453 | 95.03116 | 0(210000) |
| 5 | 3 | -9 | 2 | 1.03951 | 95.63676 | 0(100000) |
| 5 | 5 | -8 | 2 | 1.03309 | 96.42532 | 0.0(16) |
| 2 | 7 | -8 | 2 | 1.03209 | 96.55044 | 0.0(16) |

| | | | | | | |
|---|---|-----|---|---------|-----------|-----------|
| 4 | 6 | -8 | 2 | 1.02756 | 97.11818 | 0 (590) |
| 2 | 6 | -9 | 2 | 1.02182 | 97.85052 | 0.0 (16) |
| 3 | 4 | -10 | 2 | 1.01739 | 98.42416 | 0.0 (16) |
| 4 | 3 | -10 | 2 | 1.01520 | 98.71119 | 0.0 (16) |
| 4 | 5 | -9 | 2 | 1.00631 | 99.89692 | 0.0 (16) |
| 3 | 7 | -8 | 2 | 1.00625 | 99.90569 | 0 (80000) |
| 5 | 4 | -9 | 2 | 1.00386 | 100.23063 | 0.0 (16) |
| 2 | 5 | -10 | 2 | 1.00384 | 100.23285 | 0.0 (16) |
| 3 | 6 | -9 | 2 | 0.99352 | 101.66821 | 0.0 (16) |
| 4 | 4 | -10 | 2 | 0.97892 | 103.79121 | 0.0 (16) |
| 3 | 5 | -10 | 2 | 0.97397 | 104.53724 | 0.0 (16) |

Peaks Phase 1

Phase name Peaks Phase:0

| Type | Position | I |
|------|----------|---|
|------|----------|---|

9.6. Ativação dos compostos

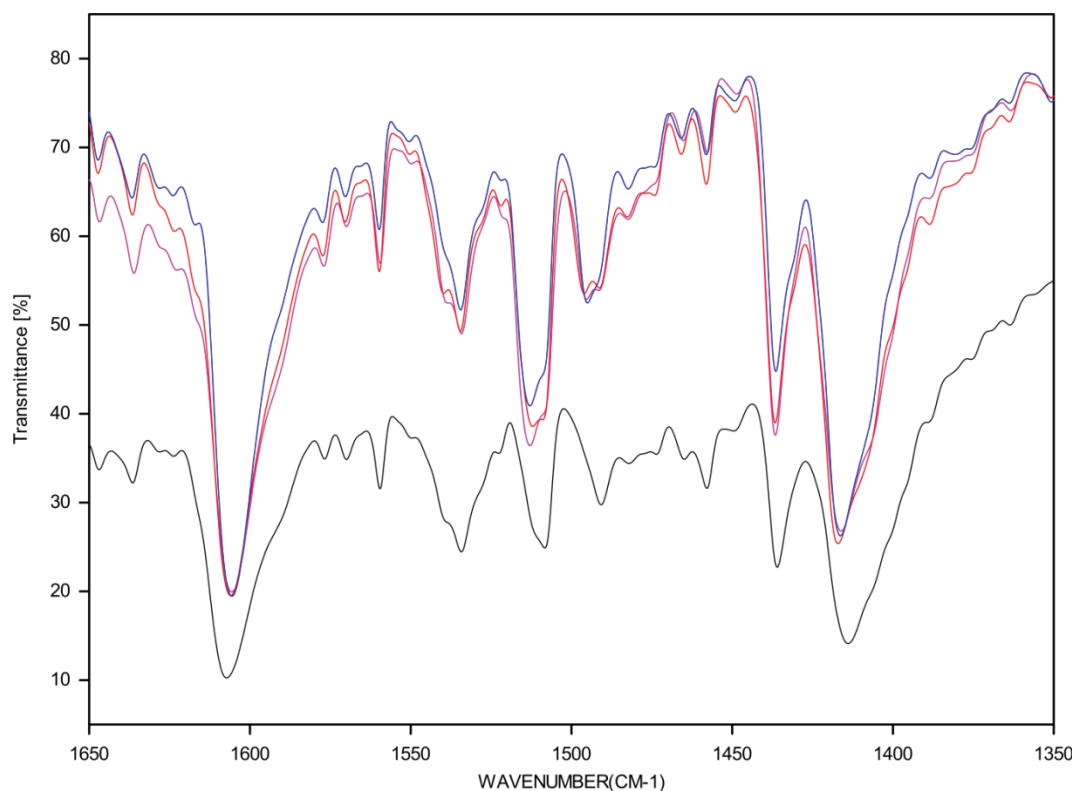


Figura S42. Infravermelho da lavagem de **4-mC** com metanol entre 1650 e 1350 cm^{-1} , por tempo, mostrando o pico referente a biperidina em $\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$. (preto) original; (azul) 8h ; (vermelho) 24h; (rosa) 48h. As demais lavagens foram omitidas para clareza.

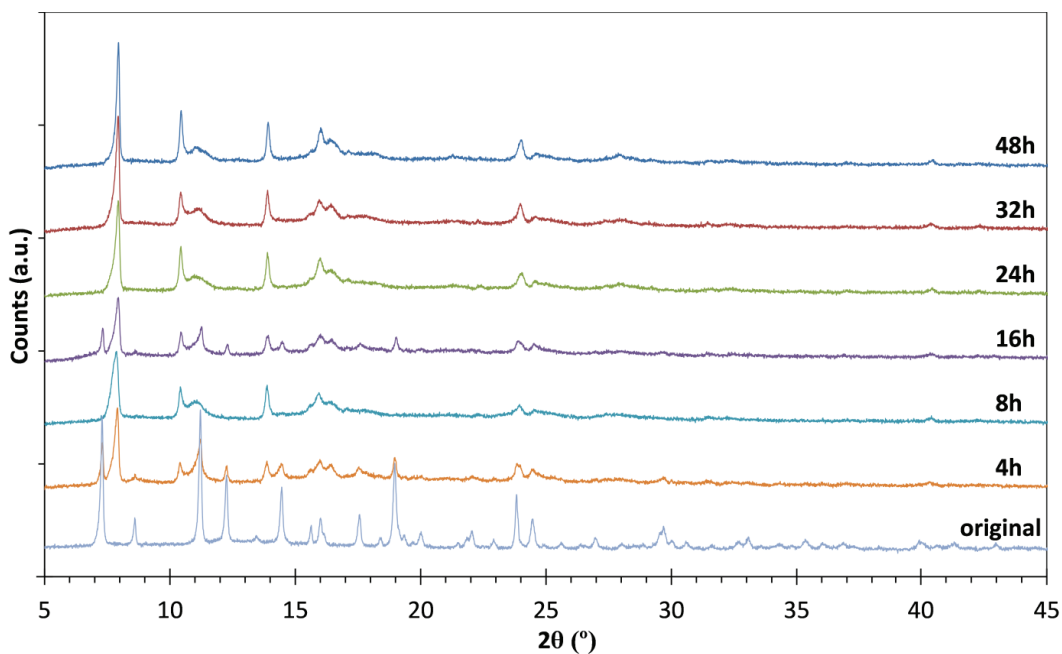


Figura S43. PXRD de **4-mC** lavado com 5 mL de metanol em chapa de aquecimento a 50 °C, com diferença de tempo. A quantidade de biperidina que saiu foi equivalente para todos os tempos de reação.

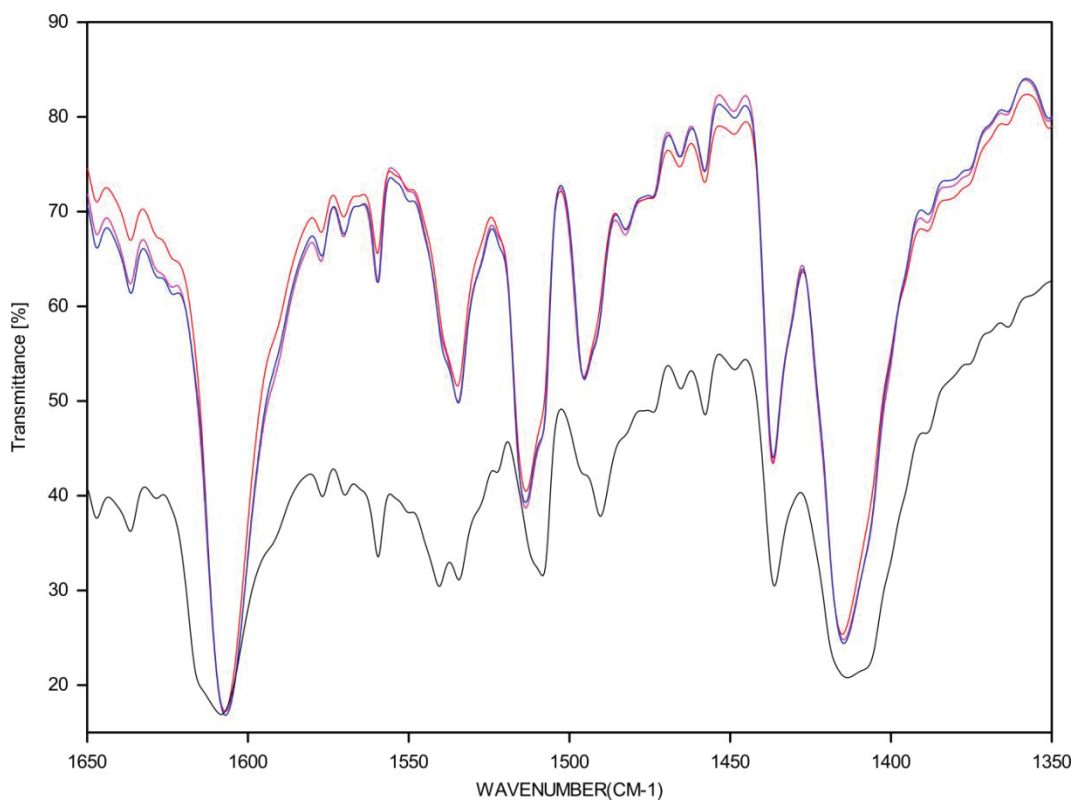


Figura S44. Espectro na região do infravermelho da lavagem de **5-aP** com metanol por tempo entre 1650 e 1350 cm^{-1} , mostrando a permanência do pico referente a biperidina em $\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$. (preto) original; (azul) 8h; (vermelho) 24h; (rosa) 48h. As demais lavagens foram omitidas para clareza.

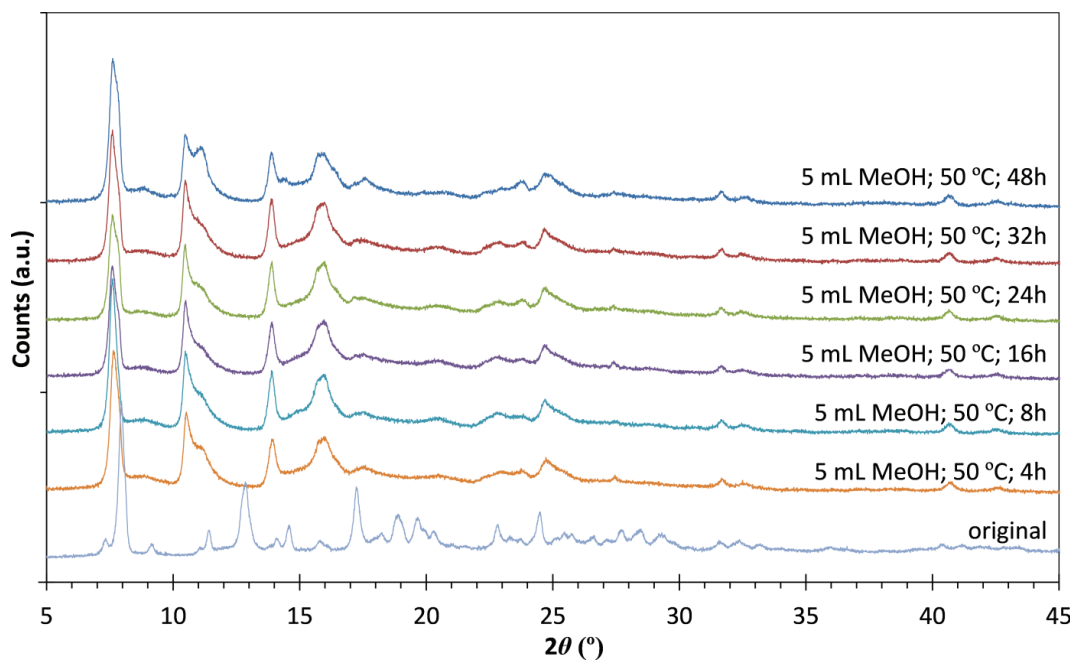


Figura S45. PXRD de **5-aP** lavado com 5 mL de metanol em chapa de aquecimento a 50 °C, com diferença de tempo. A quantidade de biperidina que saiu foi equivalente para todos os tempos de reação.

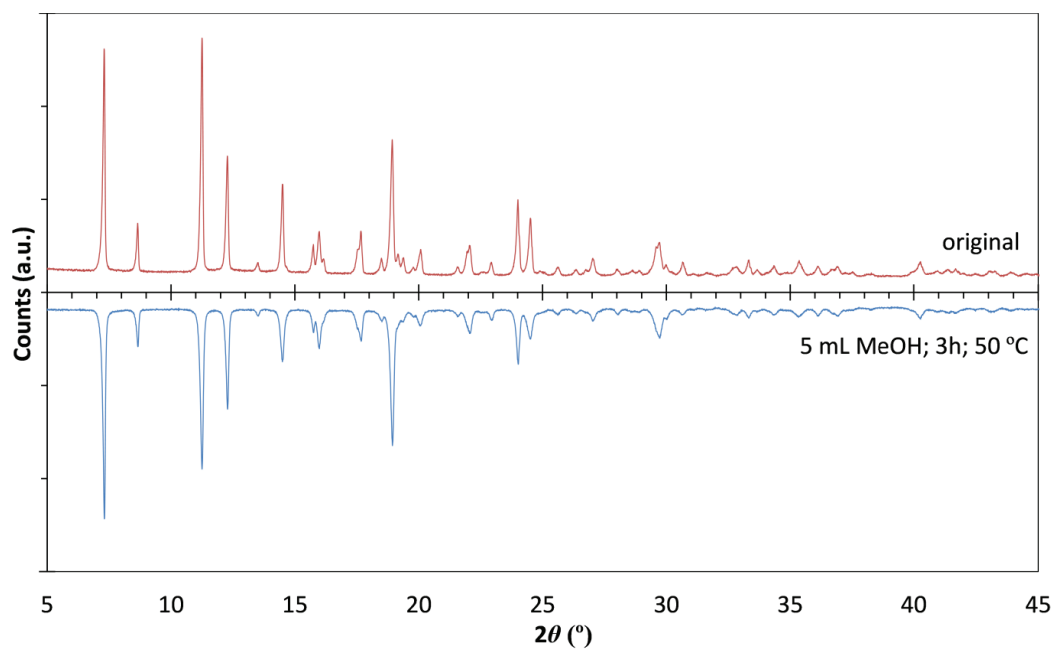


Figura S46. Lavagem de **5-mC** com metanol. Após 3h, nenhuma mudança foi notada e não foi recuperada nenhuma massa de biperidina do filtrado da reação.

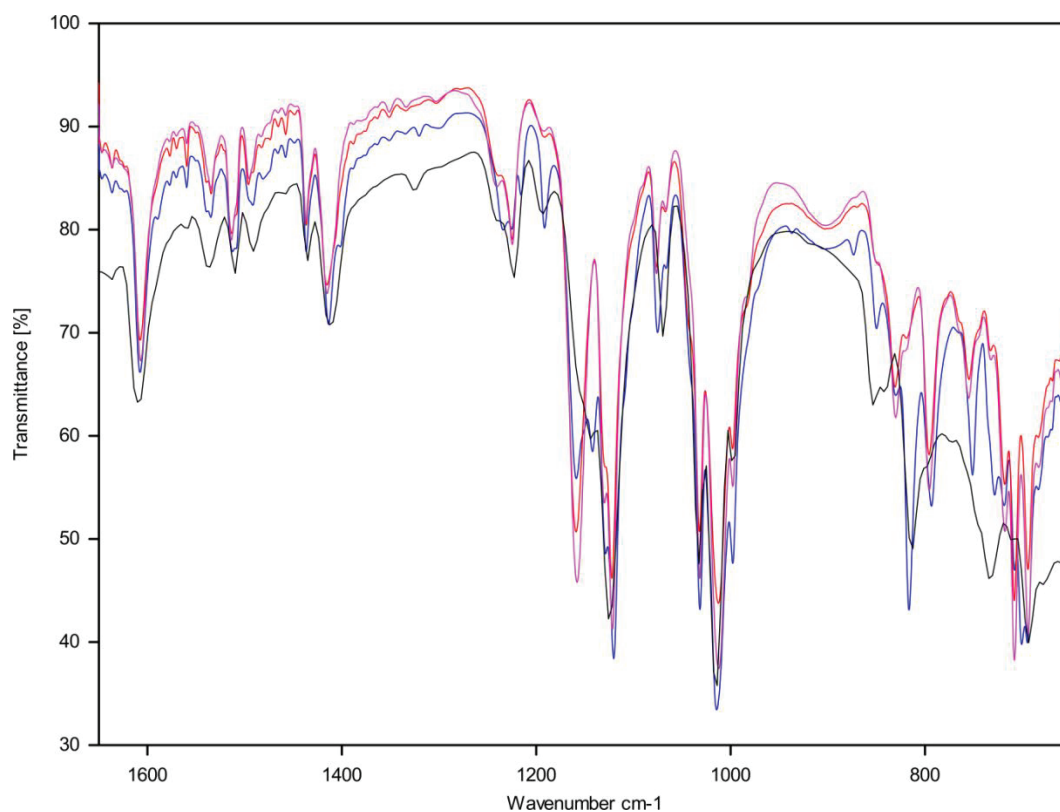


Figura S47. Infravermelho da lavagem de **5-aP** com metanol na mesma amostra, entre 1650 e 1350 cm^{-1} , mostrando a permanência do pico referente a biperidina em $\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$. (preto) original; (azul) primeira lavagem; (vermelho) segunda lavagem; (rosa) terceira lavagem.

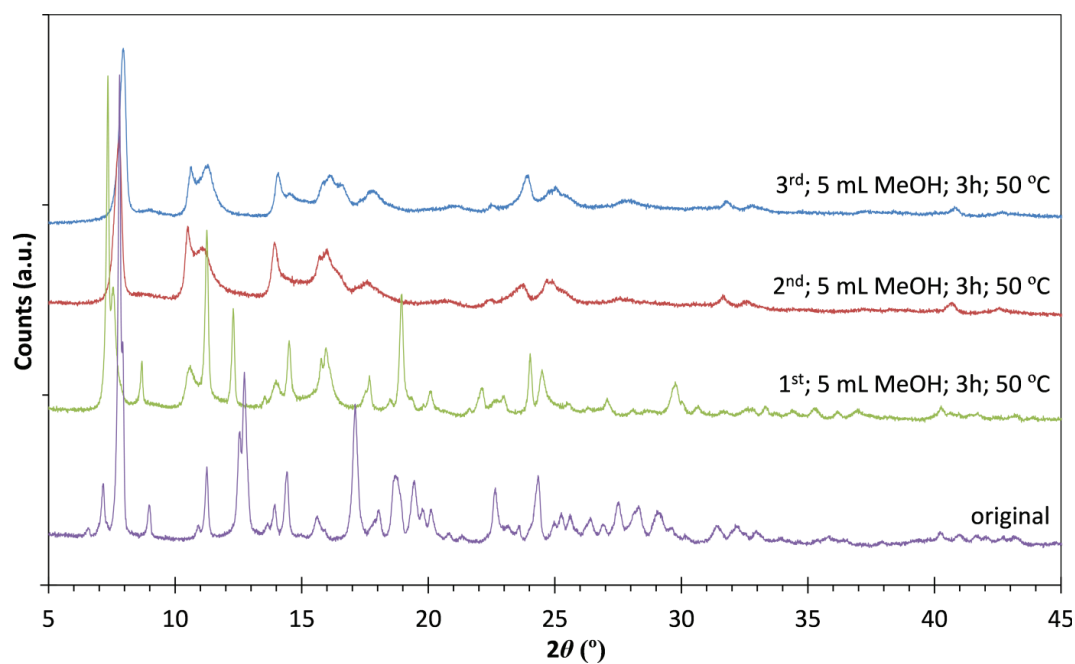


Figura S48. Lavagem com metanol em **5-aP**. Cada lavagem foi realizada na mesma amostra, usando 5 mL de metanol, por três horas em chapa de aquecimento a 50 °C. A partir da terceira lavagem nenhuma massa de biperidina foi recuperada.

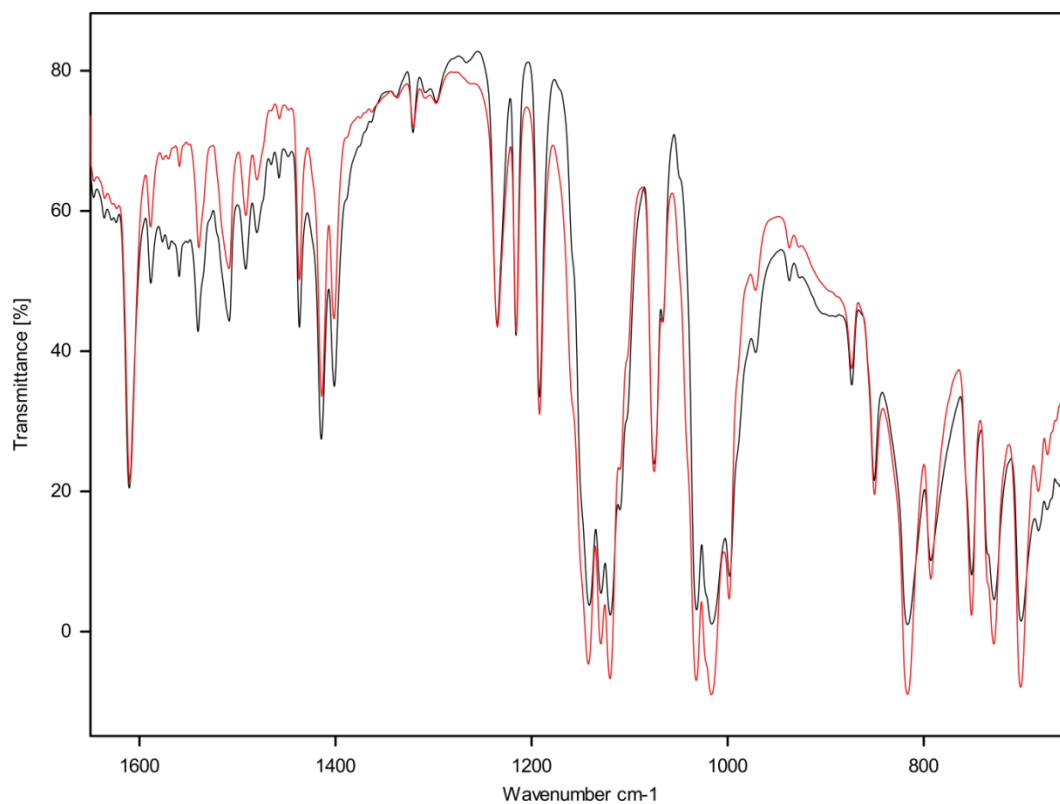


Figura S49. Espectro na região do infravermelho de **5-mC** lavado com metanol na mesma amostra.

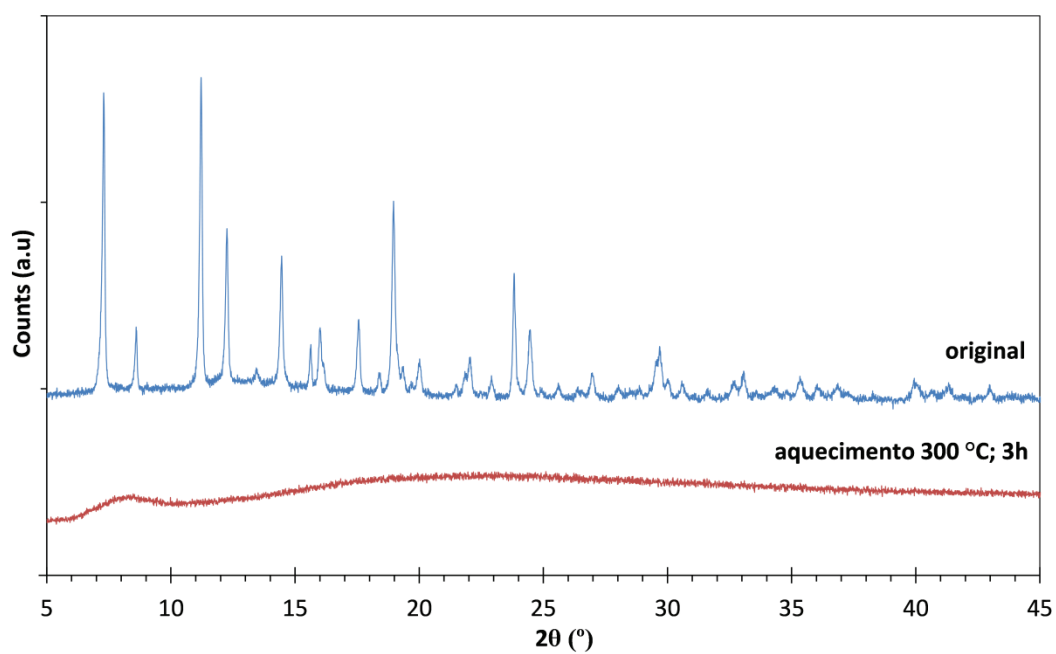


Figura S50. Aquecimento de **4-mC** em forno em atmosfera de Ar para ativação (**6-APA**).

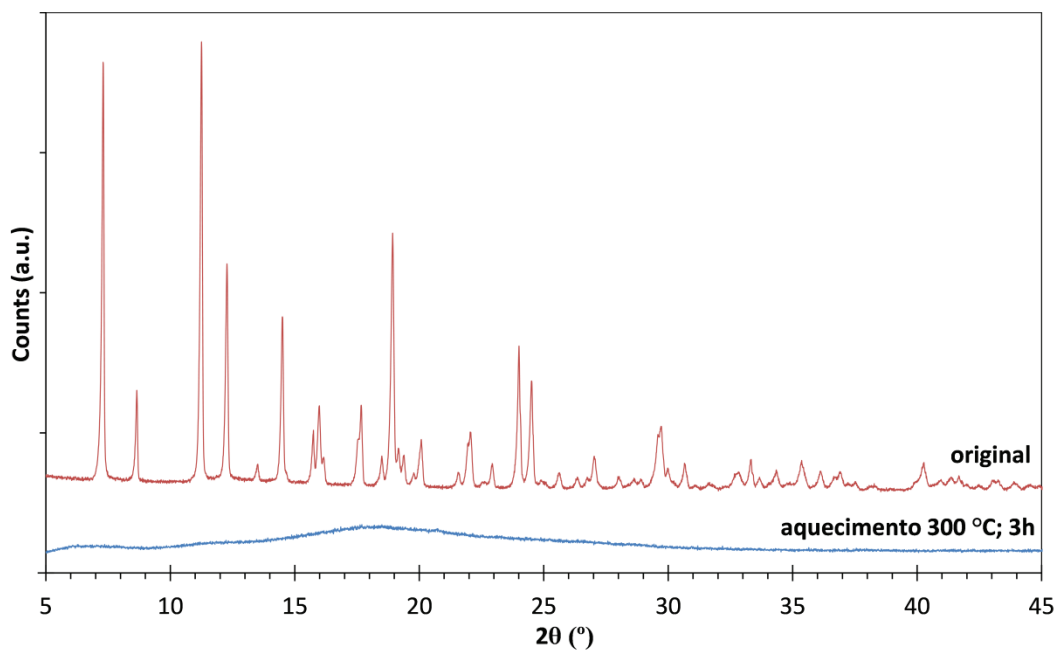


Figura S51. Aquecimento de **5-mC** em forno em atmosfera de Ar para ativação (**7-APA**).