

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

**DINAMISMO ESTRUTURAL E TRANSFORMAÇÃO
MONOCRISTAL PARA MONOCRISTAL DE NOVAS
ESTRUTURAS ESTENDIDAS DE CHUMBO(II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bryan Brummelhaus de Menezes

Santa Maria, RS, Brasil

**DINAMISMO ESTRUTURAL E TRANSFORMAÇÃO MONOCRISTAL
PARA MONOCRISTAL DE NOVAS ESTRUTURAS ESTENDIDAS DE
CHUMBO(II)**

Por

BRYAN BRUMMELHAUS DE MENEZES

Dissertação 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 **Mestre em Química**.

SANTA MARIA, RS – BRASIL

Agosto de 2016

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

Dissertação de Mestrado

**DINAMISMO ESTRUTURAL E TRANSFORMAÇÃO
MONOCRISTAL PARA MONOCRISTAL DE NOVAS
ESTRUTURAS ESTENDIDAS DE CHUMBO(II)**

elaborada por:

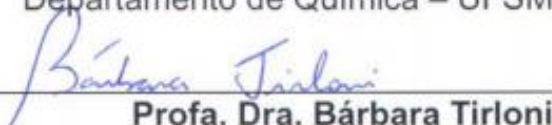
Bryan Brummelhaus de Menezes

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

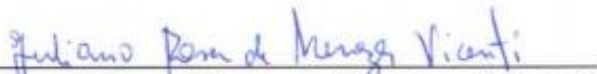
Comissão Examinadora:



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



Profa. Dra. Bárbara Tirloni
Departamento de Química – UFSM



Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti
Departamento de Química – FURG

Santa Maria, 09 de setembro de 2016

Agradecimentos

- A minha mãe, Oudite, por tudo;
- Aos meus colegas e amigos que conheci no laboratório 1441: Giancarlo, Rafael, Alice, Darcson, Jaqueline e Bhanudas;
- Ao Professor Robert Burrow pela orientação e ajuda deste trabalho;
- Aos Professores Membros da Banca Examinadora: Bárbara Tirloni, Roberta Cargnelutti e Juliano Rosa de Menezes Vicenti, pelas contribuições;
- Aos demais professores do departamento: Davi Back, Cristiano Giacomelli, Manfredo Hörner e Ernesto Lang, pelos conhecimentos transmitidos;
- Aos alunos do Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM) da UFSM pelo auxílio na operação do difratômetro de raios-X do pó;
- As funcionárias, Maria de Fátima e Rosângela, do Departamento de Química e aos funcionários, Ademir e Valéria, da Secretaria da Pós-Graduação da Química;
- Aos órgãos financiadores: CAPES e CNPq.

RESUMO

Título: Dinamismo Estrutural E Transformação Monocristal Para Monocristal De Novas Estruturas estendidas De Chumbo(II).

Autor: Bryan Brummelhaus de Menezes

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

A reação do 1,4- α,α' -xilenodilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP) com Pb^{II} leva a formação de duas estruturas estendidas $[Pb_3(XBPP)_3(H_2O)]$ (**1**) e $[Pb_5(\mu_3-O)(XBPP)_4(H_2O)]$ (**5**) de acordo com o pH empregado na reação. Onde **5** diferencia-se de **1** pela presença de uma ponte μ_3 oxo. Através de modificações estruturais pós sintéticas a estrutura **1** origina quatro novas estruturas. Três destas ($[Pb_4(XBPP)_4(H_2O)]$ (**2**), $[Pb(XBPP)]$ (**3**) e $[Pb_2(XBPP)_2(H_2O)]$ (**4**)) são pseudopolimorfos obtidos através de processos de desidratação/reidratação reversíveis, que são observadas tanto no material policristalino, como em monocristal. A estrutura $[Pb(HXBPP)_2]$ (**7**) é formada a partir da recristalização da estrutura **1** em reação hidrotermal em pH 2. A estrutura **5** apresenta apenas um pseudopolimorfo $[Pb_5(\mu_3-O)(XBPP)_4]$ (**6**) decorrente de desidratação. Com exceção **7** que é uma estrutura estendida bidimensional e apresenta uma topologia planar **sql**, todas as outras seis estruturas têm um arranjo tridimensional bastante similar e apresentam a mesma topologia (**pcu**). As estruturas sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas por análise elementar, espectroscopia de infravermelho, difração de raios-x do pó e em monocristal, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear. Foi realizado também um estudo cinético dos processos de entrada e saída de água, bem como cálculos de DFT e um estudo de adsorção de gases como N_2 , CO_2 e vapor de água.

Palavras chave: Estruturas estendidas, desidratação/reidratação, cálculos de DFT e adsorção de gases.

ABSTRACT

Title: Structural Dynamism and Single Crystal to Single Crystal transformation of Novel Chumbo(II) Extended Structure Compounds.

Author: Bryan Brummelhaus de Menezes

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

The reaction of 1,4- α,α' -xylenediylbis(phenylphosphinic acid) (H_2XBPP) with lead(II) generated two different extended structures: $[Pb_3(XBPP)_3(H_2O)]$ **1** and $[Pb_5(\mu_3-O)(XBPP)_4(H_2O)]$ **5** depending on the pH employed in the reaction. The difference between the structures of **1** and **5** is the presence of a μ_3 -oxo bridge between three lead atoms. Through post synthetic structure modifications of **1**, four new compounds with extended structures were synthesized. Three of these – $[Pb_4(XBPP)_4(H_2O)]$ **2**, $[Pb(XBPP)]$ **3** and $[Pb_2(XBPP)_2(H_2O)]$ **4** – are pseudo-polymorphs obtained by a reversible dehydration/rehydration process. These transformations were observed in the polycrystalline powder as well as in single crystal. The hydrothermal reaction of **1** at pH 2 gave $[Pb(HXBPP)_2]$ **7**. One pseudo-polymorph, $[Pb_5(\mu_3-O)(XBPP)_4]$ **6**, was obtained from the dehydration of **5**. Six structures, **1** – **6**, showed a very similar three-dimensional arrangement with the same **pcu** topology. Compound **7** had a two-dimensional extended structure with **sql** planar topology. The compounds synthesized in this work were characterized by elemental analysis, infrared and Raman spectroscopy, powder and single crystal X ray diffraction, thermogravimetric analysis and ^{31}P solid state nuclear magnetic resonance. A kinetic study of the water loss and water uptake reactions, DFT calculations, and a gas adsorption study with N_2 , CO_2 and water vapor were performed.

Keywords: Extended structures, dehydration/rehydration, DFT calculations and gas adsorption.

LISTA DE ABREVIATURAS

IV	Infravermelho
v_s	Estiramento simétrico
v_{as}	Estiramento assimétrico
F	Forte
m	Média
f	Fraca
δ (IV)	Deformação angular
TGA	Análise Termogravimétrica
α, β, γ	Ângulos cristalográficos: alfa, beta, gama, respectivamente
θ	Ângulo teta
λ	Comprimento de onda
μ	Ligação de um mesmo átomos 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
CSD	Cambridge Structural Database
Å	Angstrom
T	Temperatura
K	Kelvin
°C	Graus Célsius
atm	Atmosfera
mmHg	Milímetros de mercúrio
RMN	Ressonância magnética nuclear
CP-MAS	Polarização cruzada com rotação no ângulo mágico
δ (RMN)	Deslocamento químico
σ	Blindagem química
κ (RMN)	Skew
Ω	Span
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do funcional de densidade)
H°	Entalpia padrão
S°	Entropia padrão
G	Energia livre de Gibbs

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura estendida conhecida como MOF-5; carbonos em cinza, oxigênios em vermelho e zínco em azul. (a) Cluster de quatro átomos de zinco com uma ponte μ_4 -oxo no centro. (b) Representação do crescimento tridimensional da rede; os poliedros azuis representam os centros de zinco. ¹⁴	16
Figura 2. (a) a topologia do diamante (dia); (b) a topologia cúbica de corpo centrado estendida (bcu-x); (c) a topologia da sodalita (sod). ⁵²	20
Figura 3. Rotas de obtenção das sete novas estruturas estendidas de chumbo. i) Síntese em refluxo à 100 °C em pH 6. ii) Síntese em refluxo à 100 °C em pH 8. iii) Desidratação por aquecimento à 250 °C. iv) Reidratação durante dois dias em hexano tratado. v) Reidratação em umidade controlada (43% de umidade relativa). vi) Hidratação em umidade controlada (75% de umidade relativa). vii) Desidratação por aquecimento à 100 °C durante 10 min. viii) Reidratação em condição ambiente. ix) Síntese em hidrotermal com pH 2 à 180 °C durante 36 h.	32
Figura 4. Refinamento de Rietveld para os produtos das reações de síntese do composto 7 em diferentes pH. Fase referente à estrutura 1 mostrada em azul e fase da estrutura 7 em preto. Reações realizadas em pH 2; 3; 4 e 5 mostradas em a), b), c) e d), respectivamente.	35
Figura 5. Curva de titulação experimental (círculos azuis) e calculada (linha vermelha).	36
Figura 6. Distribuição das espécies de acordo com o pH para a dissociação do H ₂ XBPP.	36
Figura 7. Representação da estrutura 1. Elipsóides com 75% de probabilidade. Simetria ^a -1+x, y, 1+z, ^b 1-x, 2-y, -z.	39
Figura 8. (a) Ambiente de coordenação de Pb ₃ , mostrando a geometria vCTP, onde o prisma trigonal vacante é mostrado em roxo e a pirâmide encapuzando uma face está em verde. (b) Densidade eletrônica do par isolado 6s ² do átomo Pb ₃ , calculada com o programa Gaussian ⁷⁶ utilizando NBO. ⁷⁷	40
Figura 9. Representação da estrutura 2. Elipsóides com 75% de probabilidade.	42
Figura 10. Representação da estrutura cristalina 3. Elipsóides com 75% de probabilidade. Simetria ^a 2-x, 1-y, 2-z, ^b 1-x, 2-y, 1-z.	43
Figura 11. Representação da estrutura cristalina 4. Elipsóides com 75% de probabilidade. Simetria ^a 1-x, 1-y, 2-z, ^b 1-x, 2-y, -z.	44
Figura 12. Representação da estrutura cristalina 5. Elipsóides com 75% de probabilidade.	46
Figura 13. Representação da estrutura cristalina 6. Elipsóides com 50% de probabilidade.	47
Figura 14. Desordem nos átomos de chumbo Pb ₁ , Pb ₂ e Pb ₃ , ocupando quatro posições diferentes por meio de rotação. Partes 1, 2, 3 e 4 estão representadas nas cores cinza, verde, laranja e azul, respectivamente.	48
Figura 15. Representação ORTEP da estrutura 7. Elipsóides com 75% de probabilidade.	49
Figura 16. Crescimento bidimensional da estrutura 7. a) Crescimento da estrutura na direção do eixo cristalográfico a. b) Crescimento da estrutura na direção do eixo cristalográfico c. c) Rede bidimensional vista na direção do eixo cristalográfico b, ambiente de coordenação dos átomos de chumbo representado por quadrados roxos.	50

Figura 17. Comparação das estruturas 1 – 6 ((a) – (f), respectivamente), vistas na direção do eixo cristalográfico <i>a</i> . É observada a semelhança topológica das estruturas.	52
Figura 18. Histograma com a distribuição das distâncias das ligações Pb–O, encontradas no banco de dados de estruturas de Cambridge (CSD), ¹⁵ em 71 estruturas contendo 593 ocorrências do fragmento Pb–O–P, limitadas pela soma dos raios de van der Waals.	52
Figura 19. Modos de coordenação adotados pelo ligante XBPP nas estruturas 1–7. a) ponte μ_4 com cada fosfinato na configuração $\mu_2-\kappa O$. b) ponte μ_4 com cada fosfinato na configuração $\mu_2-\kappa O, O'$. c) ponte μ_6 com cada fosfinato adotando uma configuração $\mu_3-\kappa O, O, O'$. d) ponte μ_2 com cada fosfinato se coordenando de modo simples (um dos grupamentos fosfinatos encontra-se protonado).	53
Figura 20. a) Rede topológica pcu representando as estruturas 1 – 6, esferas roxas representam os centros das cadeias de átomos de chumbo e os bastões amarelos representam as moléculas do ligante XBPP ²⁻ ligadas em ponte. b) Rede topológica sql, representando a estrutura 7.	54
Figura 21. Unidades que constituem as SBUs nas cadeias de átomos de chumbo das estruturas 1 – 4. a) Composto anidro 3 onde as cadeias são formadas por repetições de átomos de chumbo. b) Composto 2 com cadeias formadas por unidades contendo um par de átomos de chumbo hidratados, seguidos por três pares anidros. c) Composto 1, unidades formadas por um par hidratado e dois pares anidros. d) Composto 4, unidades formadas por um par hidratado e um par anidro.	56
Figura 22. Processo de reorganização das cadeias de átomos de chumbo com a remoção de moléculas de água coordenadas. i) Saída das moléculas de água. ii) Coordenação do átomo de oxigênio não ligado ao átomo de chumbo próximo. iii) Rotação do par de átomos de chumbo após a perda das moléculas de água, de modo a ficar paralelo aos demais pares de átomos.	57
Figura 23. Refinamentos de Rietveld dos compostos sintetizados com as respectivas estruturas medidas por SCXRD. (a) Composto 1; (b) Composto 3; (c) Mistura dos compostos 1 e 4; (d) Composto 5; (e) Composto 6 e (f) Composto 7.	59
Figura 24. (a) Difrátogramas de raios X mostrando o acompanhamento da hidratação do composto 3 até o composto 1. (b) Difrátogramas de raios X mostrando o acompanhamento da hidratação do composto 1 até o composto 4.	63
Figura 25. Refinamento do progresso de reação empregando a equação de Avrami-Erofe'ev. (a) Etapa de hidratação de 3 para 1. (b) hidratação de 1 para 4 em 6 °C (círculos azuis) e 25 °C (quadrados vermelhos).	63
Figura 26. Refinamento do progresso de reação empregando a equação de Sharp-Hancock. (a) Etapa de hidratação de 3 para 1. (b) hidratação de 1 para 4 em 6 °C (círculos azuis) e 25 °C (quadrados vermelhos).	64
Figura 27. (a) Reação de pseudo-primeira ordem, $3 + 1/3 H_2O \rightleftharpoons 1$ apresentando o coeficiente de velocidade $k_1 = 1,68 \times 10^{-4} s^{-1}$. (b) Representação do consumo de 1 (círculos azul-claros em 6 °C e quadrados rosa em 25 °C) e formação de 4 (círculos azuis em 6 °C e quadrados vermelhos em 25 °C).	64
Figura 28. Isotermas de adsorção de vapor de H ₂ O à 288 K ($P_0 = 1,7056$ kPa) para os compostos 3 (círculos vermelhos e verdes) e 6 (quadrados azuis). As linhas somente conectam os pontos.	66
Figura 29. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ à 77 K ($P_0 = 101,32$ kPa) para os compostos 3 (círculos vermelhos) e 6 (quadrados azuis).	66
Figura 30. Espectros de RMN CPMAS de ³¹ P: (a) composto 7, (b) composto 5, (c) composto 3, (d) composto 1; adagas (†) indicam os picos isotrópicos.	70

Figura 31. Deconvolução dos picos isotrópicos dos espectros de RMN CPMAS de ^{31}P . Cada cor representa um deslocamento químico independente de ^{31}P . Linha vermelha: soma das áreas dos picos individuais; linha pontilhada azul: experimental. (a) composto 1. (b) composto 3. (c) composto 5. (d) composto 7.....	71
Figura 32. Tensores anisotrópicos (σ) calculados <i>versus</i> tensores anisotrópicos (δ) experimentais.....	72
Figura 33. Comparação entre os valores de deslocamento calculados (corrigidos a partir dos tensores σ obtidos com o GIPAW) e os valores obtidos experimentalmente. Os Círculos azuis, quadrados vermelhos, triângulos verdes e losangos roxos, representam os deslocamentos químicos dos compostos 1, 5, 3 e 7, respectivamente.	72
Figura 34. Espectros de RMN de ^{31}P calculados: (a) composto 7, (b) composto 5, (c) composto 3, (d) composto 1; adagas (†) indicam os picos isotrópicos.	73
Figura 35. Análise termogravimétrica para os compostos 1 (vermelho), 5 (preto) e 7 (azul), representando a perda de massa em função do aumento da temperatura.	75
Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos a) 1, b) 3 e c) 5.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos das estruturas 1 – 7	25
Tabela 2. Dependência do pH na síntese hidrotermal de 7	30
Tabela 3. Fração molar (α) de cada espécie em diferentes pH.....	36
Tabela 4. Ligações de hidrogênio presentes nos compostos 1, 2, 4, 5 e 7	58
Tabela 5. Propriedades de Ligações de Hidrogênio, classificadas em forte, moderada e fraca. ^{78,85}	58
Tabela 6. Parâmetros cinéticos do processo de hidratação de 3 para 1, obtidos a partir dos diferentes modelos cinéticos testados.	63
Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de hidratação de 1 para 4, obtidos a partir dos diferentes modelos cinéticos testados.	63
Tabela 8. Entalpia calculada para os compostos e entropia padrão de vaporização dos gases utilizados nos cálculos.	68
Tabela 9. Pressões mínimas favoráveis para adsorção de CO ₂ a 25 °C, calculadas utilizando o software Quantum ESPRESSO.	68
Tabela 10. Parâmetros de ³¹ P SSNMR para os compostos 1, 3, 5 e 7 , obtidos experimentalmente, observados com o auxílio do programa SOLA. ¹⁰¹	74
Tabela 11. Parâmetros de ³¹ P SSNMR para os compostos 1, 3, 5 e 7, calculados com o programa GIPAW. ⁹⁸	74

SUMÁRIO

Agradecimentos	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Estruturas estendidas	Erro! Indicador não definido.
3.2. Transformações em estruturas estendidas no estado sólido	17
3.3. Emprego de ligantes flexíveis na obtenção de estruturas estendidas.....	17
3.5. Geometrias de coordenação.....	18
3.6. Topologia de redes cristalinas	19
4. MATEIRAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. Solventes e reagentes	21
4.2. Espectroscopia de infravermelho (IV) e Raman	21
4.3. Análise termogravimétrica.....	21
4.4. Análise elementar	21
4.5. Ressonância magnética nuclear no estado sólido	21
4.6. Adsorção de gases.....	22
4.7. Cálculos de Teoria do funcional de densidade (DFT)	22
4.8. Difração de raios X do pó.....	23
4.9. Difração de raios X em monocristal	24
4.10. Procedimentos experimentais	26
4.10.1. Síntese de 1,4- α,α' -xilenodilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP) ⁶²	26
4.10.2. Síntese do complexo $[Pb_3(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_3(H_2O)]$ (1).....	26
4.10.3. Cristalização do complexo $[Pb_3(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_3(H_2O)]$ (1).	27
4.10.4. Síntese do complexo $[Pb_4(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_4(H_2O)]$ (2).....	27
4.10.5. Síntese do complexo $[Pb(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)]$ (3).	27
4.10.6. Síntese do complexo $[Pb_2(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_2(H_2O)]$ (4).....	28
4.10.7. Síntese do complexo $[Pb_5(\mu_3-O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_4(H_2O)]$ (5). ...	28
4.10.8. Cristalização do complexo $[Pb_5(\mu_3-O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_4(H_2O)]$ (5). 29	
4.10.9. Síntese do complexo $[Pb_5(\mu_3-O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_4]$ (6).	29
4.10.10. Síntese do complexo $[Pb(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2H)_2] \cdot \frac{3}{8}H_2O$ (7).....	29
4.10.10.1. Síntese do complexo $[Pb(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2H)_2] \cdot \frac{3}{8}H_2O$ (7) em solução de HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31

5.1. Síntese	31
5.1.1. Influência do pH na formação da estrutura	32
5.2. Alterações estruturais pós-sintéticas por controle de pH	33
5.3. Alterações estruturais pós-sintéticas por desidratação/hidratação	37
5.4. Descrição das estruturas cristalinas	38
5.4.2. Estrutura cristalina do composto $[Pb_3(H_2O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_3]$ (1).	38
5.4.3. Estrutura cristalina do composto $[Pb_4(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_4(H_2O)]$ (2).	41
5.4.4. Estrutura cristalina do composto $[Pb(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)]$ (3).....	42
5.4.5. Estrutura cristalina do composto $[Pb_2(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_2(H_2O)]$ (4).	43
5.4.6. Estrutura cristalina do composto $[Pb_5(\mu_3-O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2H)_4(H_2O)]$ (5).....	45
5.4.7. Estrutura cristalina do composto $[Pb_5(\mu_3-O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2H)_4]$ (6).	46
5.4.8. Estrutura cristalina do composto $[Pb(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2H)_2] \cdot \frac{3}{8}H_2O$ (7).	48
5.4.9. Discussão geral das estruturas cristalinas	50
5.4.10. Modificações estruturais nos processos de hidratação e desidratação das estruturas 1 – 4.....	55
5.5. Difração de Raios X do Pó	58
5.5.1. Desidratação e reidratação: composto $[Pb_5(\mu_3-O)(H_2O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_4]$ (5).	60
5.5.2. Desidratação e reidratação: composto $[Pb_3(H_2O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_3]$ (1).....	60
5.6. Análises de adsorção de gases	64
5.7. Cálculos teóricos (Teoria do funcional da densidade – DFT)	67
5.7.1. Adsorção de gases:	67
5.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	69
5.9. Análise Termogravimétrica	75
5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura	76
6. CONCLUSÕES	77
7. REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

As estruturas estendidas, tem recebido bastante atenção recentemente na comunidade científica devido as suas potenciais aplicações.¹⁻³ Destas estruturas estendidas, também conhecidas como *metal-organic frameworks* (MOFs), destacam-se as que possuem alta flexibilidade, que constituem a “terceira geração” das estruturas estendidas.⁴ A síntese destas estruturas estendidas é altamente influenciada pelas condições reacionais como solventes empregados, pH, temperatura, proporção metal-ligante, entre outros.^{5,6} Esta terceira geração de estruturas também tem potencial para sofrerem modificações estruturais reversíveis após a síntese de acordo com as condições que são submetidas como temperatura, pressão e umidade.⁴ Estas características dinâmicas trazem grande potencial para uso em adsorção e separação de gases e solventes, condutividade protônica, transporte e estocagem de materiais, entre outros. Obter estruturas estendidas com estabilidade térmica e frente a solventes é um dos maiores desafios atualmente.^{4,7} No caso das estruturas estendidas flexíveis outra grande dificuldade é alcançar uma reversibilidade total das transformações estruturais, para otimizar a recuperação dos gases/solventes armazenados na estrutura.⁸

O emprego de metais do bloco *p* em estruturas estendidas ainda não tem ganhado tanta atenção quanto os metais dos blocos *d* e *f*. Dentre os metais do bloco *p*, o chumbo(II) é de grande interesse devido às potenciais propriedades fotoquímicas e topológicas adquiridas por Pb-MOFs, estas propriedades decorrem da presença de elétrons $6s^2$ no centro metálico, grande raio atômico e ambiente de coordenação flexível.⁹⁻¹²

Neste trabalho são apresentadas novas estruturas estendidas de chumbo(II) baseadas no ligante flexível 1,4- α,α' -xilenodilabis(fenilfosfinato), que apresentam alta estabilidade térmica, bem como são inertes frente a solventes comuns como água, metanol, etanol, acetona, diclorometano, hexano e tolueno. Estes compostos possuem uma alta dimensionalidade e flexibilidade, apresentando transformações estruturais reversíveis em fase policristalina e em monocristal, de acordo com a hidratação dos centros metálicos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de novas estruturas estendidas, empregando chumbo(II) como centro metálico e um ligante fosfinato flexível.

São objetivos específicos deste trabalho:

I – Sintetizar novas estruturas estendidas de chumbo(II) com alta dimensionalidade;

II – Avaliar a flexibilidade e o dinamismo estrutural dos compostos sintetizados, a partir da análise estrutural por difração de raios X em monocristal;

III – Investigar o processo de entrada e saída de água nos compostos sintetizados, utilizando a técnica de difração de raios X em policristais;

IV – Avaliar a possibilidade de emprego destas estruturas em armazenamento e separação de gases, através de análises de adsorção de N_2 , CO_2 e H_2O , bem como através de cálculos de DFT.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Estruturas estendidas

Estruturas estendidas, também conhecidas como polímeros de coordenação ou redes metal-orgânicas (MOFs), se caracterizam por possuírem centros metálicos que são ligados por moléculas orgânicas para formar uma rede tridimensional. Estes centros metálicos podem se apresentar em clusters ou cadeias, formando assim unidades secundárias de construção (USCs ou SBUs).¹³ O interesse nas estruturas estendidas vem crescendo exponencialmente desde a publicação da estrutura estendida conhecida como MOF-5 por Yaghi e colaboradores.¹⁴ Atualmente existem mais de 10 mil estruturas estendidas publicadas no banco de dados de estruturas de Cambridge (CSD).¹⁵ As estruturas estendidas são muito versáteis, pois podem ser amplamente modificadas através de mudanças nas condições reacionais, uso de outros metais, variação e funcionalização dos ligantes, bem como modificações pós-sintéticas.^{1,16,17} Esta versatilidade permite a obtenção de estruturas estendidas com propriedades químicas e físicas muito diversificadas com aplicação em magnetismo, catálise, luminescência e adsorção de gases.^{2,3} Dentre as diversas aplicações para as estruturas estendidas, destaca-se interesse na possibilidade de obter grandes áreas superficiais decorrentes da formação de estruturas com alta porosidade, com foco em adsorção, separação e armazenamento de gases.¹⁸ Já foram reportadas estruturas com área superficial superior a 3000 m²/g.¹⁹ Recentemente vem crescendo o interesse no emprego de ligantes flexíveis para a construção de estruturas com alta dimensionalidade, capazes de apresentar uma maior seletividade na adsorção e separação de gases bem como robustez na recuperação dos mesmos.^{18,20}

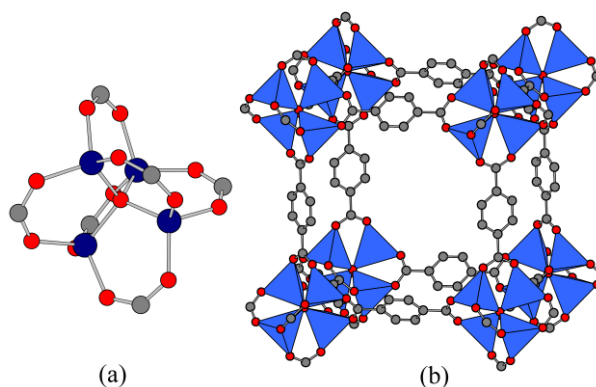


Figura 1. Estrutura estendida conhecida como MOF-5; carbonos em cinza, oxigênios em vermelho e zínco em azul. (a) Cluster de quatro átomos de zinco com uma ponte μ_4 -oxo no centro. (b) Representação do crescimento tridimensional da rede; os poliedros azuis representam os centros de zinco.¹⁴

3.2. Transformações em estruturas estendidas no estado sólido

As transformações no estado sólido envolvem a movimentação dos átomos, que a consiste na quebra e a formação de novas ligações químicas, na alteração na esfera de coordenação, e na entrada ou saída de solventes do retículo cristalino.^{21,22} A capacidade de sofrer transformações estruturais no estado sólido de forma reversível pode ser chamada de dinamismo estrutural.²³ Um grande interesse nas estruturas estendidas que apresentam dinamismo vem sendo observado, pois elas apresentam uma alta seletividade na adsorção e separação de moléculas.^{24,25} Dentre as transformações no estado sólido destacam-se os processos de hidratação/desidratação, pois muitas propriedades podem ser alteradas pela presença de água na estrutura.^{26,27} Os processos de hidratação/desidratação podem acontecer por diversos caminhos.²⁸ Após a desidratação a estrutura pode ainda manter sua cristalinidade, bem como a estrutura pode perdê-la, e assim, formar sólidos amorfos.²⁹ Os sólidos desidratados podem ser submetidos a um processo de reidratação, podendo ocorrer modificações estruturais e dar origem a uma estrutura nova (formas polimórficas) ou podendo voltar à estrutura original.³⁰ A manutenção da cristalinidade da estrutura durante os processos de transformação é essencial para uma boa caracterização dos compostos.⁴

3.3. Emprego de ligantes flexíveis na obtenção de estruturas estendidas.

Com o emprego de ligantes flexíveis na síntese de estruturas estendidas, torna-se difícil realizar uma previsão precisa da estrutura tridimensional formada, devido a capacidade do ligante de adotar configurações distintas.²⁹ Entretanto, esses ligantes vem recebendo uma maior atenção devido às interessantes estruturas e topologias formadas.^{20,24,29,31–33} Uma das propriedades mais interessantes mostradas pelas estruturas estendidas flexíveis é a reversibilidade dos processos de adsorção, ocasionada pelas mudanças na rede induzidas pela interação com as moléculas adsorvidas.^{29,31}

3.4. Uso de ligantes fosfinatos e fosfonatos na síntese de estruturas estendidas.

A classe de ligantes bifuncionais mais empregada na síntese de estruturas estendidas é classe dos bis(carboxilatos), entretanto estes ligantes geralmente produzem estruturas com uma estabilidade térmica limitada e sofrem hidrólise com bastante

facilidade.^{6,34} Em alternativa a esta classe de ligantes tem-se os ligantes bis(fosfinatos). Na literatura, foram encontradas poucas ocorrências do emprego desta classe de ligantes na síntese de estruturas estendidas.^{35,36} Entretanto já existem estudos envolvendo ligantes do tipo bis(fosfonato) que mostram bons resultados, principalmente na área de adsorção de gases com maior estabilidade em comparação com os ligantes tradicionais do tipo bis(carboxilato).³⁷⁻⁴⁰

3.5. Geometrias de coordenação

Centros metálicos tetracoordenados podem adotar principalmente três geometrias: a tetraédrica, quadrática plana e a geometria de gangorra, outras geometrias tetracoordenadas são distorções ou intermediárias destas três.^{41,42} A geometria de gangorra pode ser derivada de: a) um octaedro com duas posições *cis* vacantes, b) uma bipirâmide trigonal com uma vacância equatorial, ou c) um intermediário na transformação de um tetraedro para um quadrado plano.⁴² A geometria de gangorra caracteriza-se por um ângulo de ligação próximo de 180° entre os ligantes transoides, ângulo cisoide de 90°, 120° ou 109,47° para os casos a) b) e c), respectivamente, e 90° para o ângulo entre os dois planos ML_2 adotando uma simetria local C_{2v} .⁴²

As duas geometrias ideais adotadas por centros pentacoordenados são a piramidal de base quadrada e a bipirâmide de base trigonal, que podem se interconverter de acordo com a pseudo-rotação de Berry.^{43,44} Para definir onde um composto pentacoordenado se encontra dentro da pseudo-rotação de Berry, Addison-Reedijk e colaboradores⁴⁵ definiram o parâmetro angular τ como $\tau = (\sigma - \varphi)/60$, de modo que σ é o maior e φ é o segundo maior ângulo de ligação ao redor do centro. Então, uma geometria piramidal quadrática ideal apresenta $\tau = 0$, enquanto a bipirâmide de base trigonal tem $\tau = 1$.^{41,45}

Centros hexacoordenados apresentam geometria octaédrica ou trigonal prismática, relacionadas pela rotação de Bailar.⁴⁶ Com ângulos L–M–L de 90° para um octaedro e 81,8° para um prisma trigonal.^{41,46} Compostos heptacoordenados podem adotar um número maior de geometrias, as mais comuns sendo o octaedro encapuzado, o prisma trigonal encapuzado e a bipirâmide pentagonal.⁴¹

O chumbo(II) possui um par de elétrons $6s^2$ que pode ser estereoquimicamente ativo quando hibridizado com orbitais p , distorcendo a geometria do centro metálico e abrindo uma vacância na esfera de coordenação.⁴⁷⁻⁴⁹ Átomos centrais com par eletrônico isolado podem ser classificados como *holodirecionados* ou *hemidirecionados*,

no primeiro caso os elétrons estão em um orbital puramente *s* e não apresentam atividade estereoquímica, no segundo caso há uma hibridização com um orbital *p* vazio tornando os elétrons estereoquimicamente ativos e o átomo não-centrossimétrico.⁵⁰ Além da vacância observável, compostos hemidirecionados apresentam uma maior amplitude na variação distâncias de ligação ao redor do centro metálico devido a essa distribuição eletrônica desigual, enquanto compostos holodirecionados tem grande homogeneidade nas distâncias de ligação.⁴⁸

O emprego de metais do bloco *p* em estruturas estendidas ainda não tem ganhado tanta atenção quanto os metais dos blocos *d* e *f*. Dentre os metais do bloco *p*, o chumbo(II) é de grande interesse devido às potencias propriedades fotoquímicas e topológicas adquiridas por Pb-MOFs, estas propriedades decorrem da presença de elétrons $6s^2$ no centro metálico, grande raio atômico e ambiente de coordenação flexível.⁹⁻¹² Compostos de chumbo(II) pentacoordenados ou de menor número de coordenação, geralmente apresentam geometria hemidirecionada, compostos hexacoordenados e octacoordenados comumente apresentam ambas as geometrias hemidirecionadas e holodirecionadas.^{48,51,52}

3.6. Topologia de redes cristalinas

Com o crescimento do interesse pelas estruturas estendidas e o surgimento de diversas estruturas, faz-se necessário um sistema de nomenclatura, classificação e identificação universal para a topologia destas estruturas.⁵³ Uma abordagem para a classificação das redes bidimensionais e tridimensionais baseia-se na ideia de simplificar as redes trocando, por exemplo, centros metálicos e ligantes em ponte, por unidades mais simples como pontos unidos por espaçadores. A estas unidades mais simples é conferida uma conectividade demonstrando assim a topologia da rede.⁵⁴ O banco de dados *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR) apresenta um sistema de símbolos para identificação de redes cristalinas baseados nas topologias definidas para materiais mais simples, como o diamante (**dia**), o arranjo cúbico de corpo centrado (**bcu**) ou a sodalita (**sod**) (Figura 2 a, b e c) aplicando os mesmos símbolos para outras estruturas que apresentem o mesmo tipo de topologia.⁵³

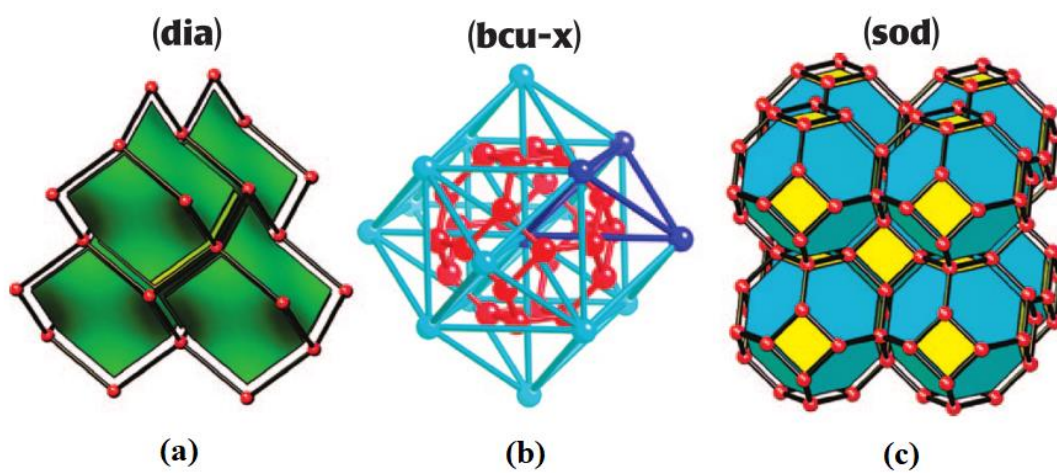


Figura 2. (a) a topologia do diamante (**dia**); (b) a topologia cúbica de corpo centrado estendida (**bcu-x**); (c) a topologia da sodalita (**sod**).⁵³

4. MATEIRAIS E MÉTODOS

4.1. Solventes e reagentes

Todos os reagentes foram comprados da Sigma Aldrich do Brasil Ltda. Polibutenos usados na difração de raios X foram adquiridos da Sigma Aldrich e possuem em média $M_n \sim 920$ com isobutileno > 90%. Os solventes foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. e tratados conforme técnicas descritas na literatura.⁵⁵ A água foi tratada com resina deionizadora e passada através de um sistema de osmose reversa (Purific Ltda., Brasil) com condutividade < 0.02 μS .

4.2. Espectroscopia de infravermelho (IV) e Raman

Os espectros de infravermelho foram 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. As análises de Raman foram realizadas em um Bruker FT-Raman MultiRAM na região de 4000–50 cm^{-1} com excitação em 1064 nm; as amostras foram utilizadas puras e empacotadas dentro de porta amostras de alumínio. Os espectros encontram-se dispostos no Anexo A.

4.3. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA/DTA) dos compostos **1**, **5** e **7** foram realizadas em uma Termobalança modelo STA i1500 – (ISI) Instrument Specialists Incorporated, utilizando-se uma elevação de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto, até 900 $^{\circ}\text{C}$ no IQ-USP, São Paulo, Brasil.

4.4. 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.

4.5. Ressonância magnética nuclear no estado sólido

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance III HD 600 MHz, com magneto de 14,1 T e excitação de 600,132 MHz para ^1H e 242,942 MHz para ^{31}P . As medidas de CP-MAS no estado

sólido foram feitas em um rotor de alumina de 4 mm com as amostras diluídas em sílica na proporção de 1:1 v/v; as amostras foram giradas a 5 kHz e a 7 kHz no ângulo mágico. A sequência de pulsos padrão de polarização cruzada foi usada com a sequência de pulsos Spinal64 ^1H centralizada em 4,5 ppm com pulsos de 2,5 μs e 135 W e um pulso para ^{31}P de 97,5 W com 5 ms de tempo de mistura usando uma rampa de 100% para 50%. O tempo de aquisição foi de 60 ms e o *recycle delay* foi de 15 s. Foram coletados 300 – 500 FIDs por amostra.

4.6. Adsorção de gases

As isotermas de adsorção de gases N_2 , CO_2 e vapor de água foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer, a 77 K, 273 K e 288 K, respectivamente. As análises foram realizadas a até 760 mmHg de pressão. O tratamento das amostras antes de medição foi realizado sob alto vácuo ($< 10 \mu\text{mHg}$) 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)⁵⁶ 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): 273,15 K e 760 mmHg.

4.7. Cálculos de Teoria do funcional de densidade (DFT)

Os cálculos teóricos no estado sólido foram realizados no programa Quantum ESPRESSO v.5.1.1⁵⁷ a partir dos dados cristalográficos obtidos por difração de raios X em monocristal, com as distâncias C—H e O—H previamente normalizadas com o programa Mercury.⁵⁸ Os cálculos de energia no estado fundamental e otimização de estrutura foram realizados com o pacote pw.x, empregando os pseudopotenciais *Optimized norm-conserving Vanderbilt* (SG15 ONCV)⁵⁹ com um *cutoff* de energia de 80 Ry, no ponto gama da zona de Brillouin. Nos cálculos de adsorção de gases, a otimização completa da estrutura (coordenados fracionais dos átomos e parâmetros da cela) foi realizada. Para os cálculos de energia de hidratação foram otimizados os parâmetros da cela e as posições dos hidrogênios, enquanto mantendo os outros átomos nas mesmas coordenadas fracionais cristalográficas da estrutura. Na otimização da estrutura para os cálculos de RMN, apenas os coordenados dos átomos foram relaxados enquanto os parâmetros da cela foram mantidos fixos. Os cálculos de blin-

dagem química na RMN procederam com o pacote *gauge including projector augmented wave* (QE-GIPAW v.5.1.1) presente no Quantum ESPRESSO, usando pseudopotenciais Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation,⁶⁰ com reconstrução para GIPAW e um *cutoff* de energia de 60 Ry e apenas um k-point foi usado para a zona de Brillouin.

4.8. Difração de raios X do pó

Os dados do padrão de difração de raios X das amostras foram coletados em um equipamento Bruker D8 Advance equipado com um detector LynxEye, nas seguintes condições: radiação de cobre ($K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$) e filtro de níquel de 0,5 mm; incremento de $0,01^\circ$; tempo de contagem de 600 ms por passo e coletados de 4 a $60^\circ 2\theta$ com geometria $\theta-\theta$ em temperatura ambiente. Para análise cinética os difratogramas foram coletados de 5 a $30^\circ 2\theta$ com tempo de contagem de 100 ms por passo, para evitar o aquecimento das amostras devido a exposição prolongada aos raios X. O difratograma do pó do composto **6** foi medido em um equipamento Bruker D8 Venture com uma pequena quantidade de pó aderida a um loop MiTeGen® de $300 \mu\text{m}$; a medida foi realizada a 400 K devido a reidratação extremamente rápida em condições ambiente. Os dados foram tratados para a forma de gráficos utilizando-se o programa Microsoft Excel 2013.⁶¹ As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões das estruturas cristalinas. Os refinamentos pelo método de Rietveld⁶² foram executados no programa Bruker-AXS Topas V4.2.⁶³

Para a análise dos dados foi utilizado o método de Rietveld⁶² 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.

4.9. Difração de raios X em monocristal

As difrações de raios X em monocristal foram coletadas 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 I μ S alto brilho ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e uma fonte Ag microfoco Incoatec I 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**, **5** e **7**, medidas no Bruker X8 Kappa; para as demais estruturas medidas com o equipamento Bruker D8 Venture e fonte de raios X de microfoco, 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. Todos os hidrogênios ligados a carbonos foram posicionados em locais geometricamente calculados, com distancias de 0,95 \AA para hidrogênios aromáticos medidos à 100 K, 0,93 \AA para hidrogênios aromáticos medidos à 400 K, 0,99 \AA para CH₂ à 100 K e 0,97 \AA para CH₂ à 400 K e ângulos de 120° para hidrogênios de anéis aromáticos, para CH₂ secundários os ângulos H-C-H foram determinados pelo ângulo entre os substituintes, aproximando o carbono da geometria tetraédrica. Os parâmetros térmicos isotrópicos dos hidrogênios foram fixados em 1,2 vezes o parâmetro térmico do átomo de carbono ao qual está ligado ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$). Os hidrogênios das moléculas de água foram refinados empregando restrições de 0,84 \AA de distância de ligação ao átomo de oxigênio e angulo de 109° entre os hidrogênios. Os dados cristalográficos das estruturas **1** – **7** estão listados na Tabela 1. As densidades eletrônicas provenientes de moléculas de água desordenadas dentro das pequenas vacâncias da estrutura **7** foram removidas utilizando o programa SQUEEZE,⁶⁴ cada unidade assimétrica apresentou uma vacância de 27 \AA^3 com densidade residual de três elétrons e uma vacância de 9 \AA^3 com um elétron (Figura A1); a densidade eletrônica na vacância com 27 \AA^3 é compatível com $\frac{3}{8}$ moléculas de água. A estrutura **2** apresenta regiões com alta densidade eletrônica residual (cerca de 7 elétrons) que se encontram entre as cadeias de átomos de chumbo. Por esta estrutura ser um intermediário no processo de reidratação há bastante movimentação dos átomos de chumbo ocasionando esta desordem no monocristal. As celas unitárias das estruturas

Tabela 1. Dados cristalográficos das estruturas 1 – 7.

	1	2	3	4	5	6	7
Fórmula empírica	$C_{60}H_{56}O_{13}P_6Pb_3$	$C_{80}H_{74}O_{17}P_8Pb_4$	$C_{20}H_{18}O_4P_2Pb$	$C_{40}H_{38}O_8P_4Pb_2$	$C_{60}H_{74}O_{18}P_8Pb_5$	$C_{80}H_{74}O_{17}P_8Pb_5$	$C_{40}H_{38}O_8P_4Pb_{\frac{3}{2}}H_2O$
Peso molecular	1792,43	2383,91	591,47	1201,02	2607,10	2589,08	986,83
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	400(2)	100(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,56086	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/h$
a (Å)	18,6172(5)	13,8526(6)	6,0777(3)	12,7646(7)	11,2496(4)	11,3497(7)	10,1120(7)
b (Å)	13,8956(4)	16,8317(6)	12,2725(7)	12,7152(6)	13,4923(5)	28,0494(16)	36,954(3)
c (Å)	13,7512(4)	19,1125(6)	12,6514(7)	13,9385(6)	26,8144(9)	20,2290(15)	10,1187(7)
α (°)	99,133(1)	93,031(2)	85,139(2)	93,575(2)	93,235(2)	41,797(3)	90
β (°)	69,797(2)	109,527(2)	87,976(2)	116,7560(10)	97,338(2)	77,591(2)	90,058(2)
γ (°)	117,211(2)	107,979(2)	88,220(2)	83,629(2)	91,218(2)	74,114(2)	90
V (Å ³)	2969,0(2)	3933,9(3)	929,30(9)	2007,39(17)	4028,5(2)	4127,7(5)	3781,1(5)
Z	2	2	2	2	2	2	4
$\rho_{\text{cálc}} \text{ (Mg/m}^3\text{)}$	2,005	2,013	2,091	1,987	2,149	2,083	1,718
$\mu \text{ (mm}^{-1}\text{)}$	8,710	8,765	9,175	4,694	10,641	10,383	4,685
F (000)	1712	2276	564	1148	2456	2436	1936
Tamanho do cristal (mm ³)	0,490 x 0,308 x 0,122	0,114 x 0,056 x 0,050	0,408 x 0,238 x 0,030	0,092 x 0,067 x 0,040	0,163 x 0,128 x 0,043	0,122 x 0,121 x 0,051	0,308 x 0,174 x 0,056
Faixa em theta para coleta de dados	1,58 a 30,61°	2,30 a 30,56°	1,66 a 33,11°	2,92 a 26,58°	1,83 a 30,58°	3,28 a 27,00°	2,09 a 30,56°
Faixa de h, k, l	-26/26, -19/19, -19/19	-19/19, -24/24, -27/27	-7/8, -17/17, -17/18	-19/19, -19/19, -21/21	-16/16, -19/19, -38/38	-15/15, -37/37, -14/19	-14/13, -52/52, -14/19
Reflexões coletadas	264611	96465	31595	63368	156921	109861	55257
Reflexões independentes	$R_{\sigma} = 0,0145$	$R_{\sigma} = 0,0480$	$R_{\sigma} = 0,0229$	$R_{\sigma} = 0,0606$	$R_{\sigma} = 0,0522$	$R_{\sigma} = 0,0779$	$R_{\sigma} = 0,0460$
Completude até theta = 30,58°	18212	23981	5728	15257	24641	20486	11505
Correção de absorção	$R_{\text{int}} = 0,0354$	$R_{\text{int}} = 0,0484$	$R_{\text{int}} = 0,0312$	$R_{\text{int}} = 0,0711$	$R_{\text{int}} = 0,0553$	$R_{\text{int}} = 0,0847$	$R_{\text{int}} = 0,0379$
Transmissão Max, e min,	99,6 %	99,9 %	99,5 %	99,7 %	99,5 %	99,8 %	99,0 %
Dados / restrições / parâmetros	Numérica	Multi-Scan	Multi-Scan	Multi-Scan	Numérica	Multi-Scan	Numérica
Goodness-of-fit em F ²	0,45 e 0,07	0,67 e 0,53	0,47 e 0,77	0,74 e 0,83	0,66 e 0,31	0,45 e 0,62	0,68 e 0,31
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	18212 / 3 / 745	23981 / 3 / 988	5728 / 0 / 244	15262 / 0 / 502	24641 / 5 / 1006	20486 / 0 / 1072	11505 / 2 / 484
Índices R (todos os dados)	1,064	1,078	1,138	1,046	1,017	1,035	1,099
Resíduos (e, Å ⁻³)	$R_1 = 0,0208$ $wR_2 = 0,0510$ $R_1 = 0,0241$ $wR_2 = 0,0521$ 3,34 e -1,27	$R_1 = 0,0445$ $wR_2 = 0,1013$ $R_1 = 0,0663$ $wR_2 = 0,1088$ 7,42 e -3,26	$R_1 = 0,0166$ $wR_2 = 0,0439$ $R_1 = 0,0176$ $wR_2 = 0,0442$ 0,89 e -1,32	$R_1 = 0,0334$ $wR_2 = 0,0591$ $R_1 = 0,0608$ $wR_2 = 0,0692$ 2,22 e -2,14	$R_1 = 0,0287$ $wR_2 = 0,0433$ $R_1 = 0,0464$ $wR_2 = 0,0465$ 2,26 e -1,29	$R_1 = 0,0400$ $wR_2 = 0,0770$ $R_1 = 0,0847$ $wR_2 = 0,0916$ 1,37 e -1,45	$R_1 = 0,0361$ $wR_2 = 0,0644$ $R_1 = 0,0473$ $wR_2 = 0,0670$ 1,66 e -3,10

1 – 6 foram reorientadas para manter o crescimento das estruturas estendidas na mesma direção, facilitando a comparação entre as estruturas.

4.10. Procedimentos experimentais

4.10.1. Síntese de 1,4- α,α' -xilenodiilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP)⁶⁵

Em um balão de 250 mL, com três bocas, equipado com agitador magnético e funil de adição de sólidos contendo 1,86 g de 1,4-dibromoxileno, foi adicionado 2,00 g (14,1 mmols) de ácido fenilfosfínico. O balão foi fechado e o meio reacional foi evacuado e rapidamente teve sua atmosfera preenchida com argônio. Em seguida, 30 mL de diclorometano - destilado em atmosfera inerte - foram transferidos para dentro do balão, com auxílio de uma seringa e agulha. O balão foi agitado até dissolver completamente o ácido fenilfosfínico. O balão foi resfriado em banho de gelo (5 – 10 °C) e foram adicionados com uma seringa graduada 5,18 mL (29,6 mmols) de diisopropiletilamina, em seguida foram adicionados com uma seringa graduada 3,87 mL (29,6 mmols) de clorometilsilano. A mistura reacional foi agitada por três horas a temperatura ambiente. Posteriormente o balão foi resfriado em banho de gelo (5 – 10 °C) e foram adicionados lentamente 1,86 g (7,04 mmols) de 1,4-dibromoxileno, contidos no funil de adição de sólidos, na reação. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por aproximadamente 48 h. Terminado o tempo de reação, os voláteis foram removidos com auxílio de bomba de vácuo e o produto branco resultante foi lavado com HCl 2M, para dissolução de sais. O produto restante se mostrou insolúvel em HCl e foi filtrado em um funil de placa porosa e lavado com acetona e seco em um dessecador a temperatura ambiente. Rendimento com base no ácido fenilfosfínico utilizado: 2,63 g (6,81 mmols) (93%).

4.10.2. Síntese do complexo $[Pb_3(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_3(H_2O)]$ (1).

Em um béquer de 25 mL, 341,1 mg (0,8829 mmol) do ligante H_2XBPP foi suspenso em 10 mL de água e foram adicionadas seis gotas de $NH_{3(aq)}$ (28%) para formar o sal de amônio do ligante. A mistura foi agitada e aquecida a 75 °C até a remoção completa do excesso de $NH_{3(aq)}$, cerca de 1 h e 30 min. A solução foi borbulhada com argônio durante 15 min para redução do oxigênio dissolvido. Uma solução aquosa de acetato de chumbo triidratado foi preparada com 436,8 mg (1,1515 mmol) e 10 mL de água purificada e foi borbulhada com argônio por cerca de 15 minutos. O pH das duas soluções foi ajustado para 6 com ácido acético. A solução do metal e do ligante foram adicionadas à um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador. A reação foi mantida em refluxo sob atmosfera de argônio durante 3 h. O pó branco microcristalino

resultante foi filtrado, lavado com acetona e seco em dessecador. Rendimento 444,9 mg (0,2482 mmol) (84% baseado no ligante H₂XBPP). Análise elementar (%) calculada para C₆₀H₅₆O₁₃P₆Pb₃: C: 40,20, H: 3,15; experimental C: 40,34, H: 3,08. TGA (perda de massa %): 0,8 iniciando em 80 °C, 41,7 iniciando em 420 °C. IV (ATR cm⁻¹): 3050 f (ν C(Ph)–H), 1512 f (ν C–C (anel p-substituído)), 1435 m (ν C–C (Ph)), 1404 f (δ P–CH₂), 1133 F (ν_{as} O–P–O), 1115 F (ν_{as} O–P–O), 1068 f (ν P–Ph), 1005 F (ν_s O–P–O), 993 F (ν_s O–P–O), 844 m (δ C–H (anel p-substituído)), 745 m (δ C(Ph)–H), 695 m (δ C(Ph)–H). Raman (cm⁻¹): 3059 F (ν C(Ph)–H), 1573 m (ν C–C (anel p-substituído)), 1407 f (δ P–CH₂), 1140 m (ν_{as} O–P–O), 1118 m (ν_{as} O–P–O), 1046 f (ν_s O–P–O), 1027 f (ν_s O–P–O), 1000 F (respiração (Ph)), 845 m (δ C–H (anel p-substituído)), 777 m (δ C(Ph)–H), 691 F (δ C(Ph)–H).

4.10.3. Cristalização do complexo [Pb₃(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)₃(H₂O)] (1).

Uma mistura de 6 mL de água purificada e 10,1 mg (0,0056 mmol) do composto **1** (pó microcristalino) foi adicionada a uma cápsula de PTFE. A cápsula foi selada em um reator de aço inoxidável e mantida a 180 °C durante 24 h. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente em uma taxa de resfriamento de 3,5 °C/h. Após o processo, foram obtidos cristais incolores em formato de bloco, misturados com pó microcristalino utilizado originalmente. Rendimento 9,5 mg (0,0053 mmol, 94%).

4.10.4. Síntese do complexo [Pb₄(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)₄(H₂O)] (2).

Alguns cristais do composto **3** foram mantidos imersos em hexano tratado, dentro de um dessecador, durante 2 dias. Após isto, através de análise de difração de raios X em monocristal, foi observada a transformação da estrutura do monocristal na estrutura **2**.

4.10.5. Síntese do complexo [Pb(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)] (3).

Foram pesados 62,3 mg (0,0348 mmol) do composto **1** e aquecidos em forno tubular sob fluxo de argônio e mantido à 250 °C por 3 h. A perda de massa do composto foi de 1,1 mg (1,8%), resultando na estrutura anidra **3**. O mesmo processo foi realizado com alguns cristais do composto **1** para análise de difração de raios X em monocristal. IV (ATR cm⁻¹): 3050 f (ν C(Ph)–H), 1512 f (ν C–C (anel p-substituído)), 1435 m (ν C–C (Ph)), 1404 f (δ P–CH₂), 1133 F (ν_{as} O–P–O), 1115 F (ν_{as} O–P–O),

1068 f (ν P–Ph), 1005 F (ν_s O–P–O), 993 F (ν_s O–P–O), 844 m (δ C–H (anel p-substituído)), 745 m (δ C(Ph)–H), 695 m (δ C(Ph)–H). Raman (cm^{-1}): 3059 F (ν C(Ph)–H), 1573 m (ν C–C (anel p-substituído)), 1407 f (δ P–CH₂), 1140 m (ν_{as} O–P–O), 1118 m (ν_{as} O–P–O), 1046 f (ν_s O–P–O), 1027 f (ν_s O–P–O), 1000 F (respiração (Ph)), 845 m (δ C–H (anel p-substituído)), 777 m (δ C(Ph)–H), 691 F (δ C(Ph)–H).

4.10.6. Síntese do complexo [Pb₂(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)₂(H₂O)] (4).

O composto **1** foi mantido em um dessecador contendo uma solução saturada de cloreto de sódio (75% de umidade relativa) à 25 °C durante 90 dias. Hidratando aproximadamente 46% da amostra inicial (Medido através de difração de raios X do pó), formando o composto de maior nível de hidratação **4**. IV (ATR cm^{-1}): 3048 f (ν C(Ph)–H), 1521 f (ν C–C (anel p-substituído)), 1435 m (ν C–C (Ph)), 1405 f (δ P–CH₂), 1133 F (ν_{as} O–P–O), 1120 F (ν_{as} O–P–O), 1067 f (ν P–Ph), 1005 F (ν_s O–P–O), 993 F (ν_s O–P–O), 843 m (δ C–H (anel p-substituído)), 744 m (δ C(Ph)–H), 694 m (δ C(Ph)–H).

4.10.7. Síntese do complexo [Pb₅(μ_3 -O)(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)₄(H₂O)] (5).

Em um béquer de 25 mL, 312,5 mg (0,8089 mmol) do ligante H₂XBPP foi suspenso em 10 mL de água e foram adicionadas seis gotas de NH_{3(aq)} (28%) para formar o sal de amônio do ligante. A mistura foi agitada e aquecida a 75 °C para remoção do excesso de NH_{3(aq)}, até o pH 8, cerca de 1 h. Uma solução aquosa de acetato de chumbo triidratado foi preparada com 436,8 mg (1,1515 mmol) e 10 mL de água purificada. A solução do metal e do ligante foram adicionadas a um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador. A reação foi mantida em refluxo durante 3 h. O pó branco microcristalino resultante foi filtrado, lavado com acetona e seco em dessecador. Rendimento 446,5 mg (0,1712 mmol) (85% baseado no ligante H₂XBPP). Análise elementar (%) calculado para C₈₀H₇₃O₁₈P₈Pb₅ C: 36,85, H: 2,86; Experimental C: 37,16, H: 2,93. TGA (perda de massa %): 0,8 iniciando em 80 °C, 32,0 iniciando em 420 °C. IV (ATR cm^{-1}): 3052 f (ν C(Ph)–H), 1513 f (ν C–C (anel p-substituído)), 1435 m (ν C–C (Ph)), 1401 f (δ P–CH₂), 1136 F (ν_{as} O–P–O), 1115 F (ν_{as} O–P–O), 1069 f (ν P–Ph), 1005 F (ν_s O–P–O), 994 F (ν_s O–P–O), 848 m (δ C–H (anel p-substituído)), 746 m (δ C(Ph)–H), 696 m (δ C(Ph)–H). Raman (cm^{-1}): 3056 F (ν C(Ph)–H), 1574 m (ν C–C (anel p-substituído)), 1403 f (δ P–CH₂), 1141 m (ν_{as} O–P–O), 1121 m (ν_{as} O–P–O),

1048 f (ν_s O–P–O), 1030 f (ν_s O–P–O), 1000 F (respiração (Ph)), 847 m (δ C–H (anel p-substituído)), 777 m (δ C(Ph)–H), 690 F (δ C(Ph)–H).

4.10.8. Cristalização do complexo $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**).

Uma mistura de 9 mL de água deionizada e 40,2 mg (0,0154 mmol) do composto **5** (pó microcristalino) foi adicionada a um frasco de vidro, fechado com uma tampa revestida internamente com PTFE. O frasco foi mantido a 180 °C durante 24 h. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente em uma taxa de resfriamento de 3,5 °C/h. Após o processo, foram obtidos cristais incolores em formato de bloco, misturados com pó microcristalino utilizado originalmente. Rendimento 37,3 mg (0,0143 mmol, 92%).

4.10.9. Síntese do complexo $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ (**6**).

Devido a reidratação extremamente rápida do composto **6**, para a obtenção da estrutura através de difração de raios X em monocristal, um cristal do composto **5** foi montado em um pino Mitegen® e desidratado utilizando o fluxo de ar seco do difratômetro à 400 K durante 2 h. Após a desidratação, o cristal foi medido à 400 K e mantido sob fluxo de ar seco. O cristal não foi medido à 100 K pois a estrutura começa a exibir modulação ao ser resfriada.

4.10.10. Síntese do complexo $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\text{H})_2] \cdot \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Um estudo de dependência do pH nas reações hidrotermais com **1** foi realizado com cerca de 20 mg do composto **1** suspensas em 6 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico com cinco diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) chamadas de soluções 1, 2, 3, 4, e 5, respectivamente. Quando em condições hidrotermais, espera-se que o ligante se dissocie completamente, promovendo um novo equilíbrio protônico. O cálculo do pH no processo hidrotermal considerando a dissociação total de **1** foi realizado com o programa CurTiPot⁶⁶ para o Microsoft Excel,⁶¹ resultando nos valores de pH 1,2, 2,8, 5,0, 6,0 e 7,0 para as soluções 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. As reações foram feitas em cápsulas de PTFE de 7 mL de volume. Cada uma das cinco reações em condições de pH diferentes foi realizada em duplicata a fim de obter uma quantidade maior de amostra. As cápsulas foram seladas e mantidas à 180 °C durante 36 h. Após isto, as cápsulas

foram resfriadas até a temperatura ambiente em uma taxa de resfriamento de 2,5 °C/h. As porcentagens de cada fase cristalina foram determinadas através de difração de raios X do pó e estão apresentadas na Tabela 1, juntamente com os rendimentos totais. A hidrotermal realizada em pH 1 resultou na decomposição do produto.

Tabela 2. Dependência do pH na síntese hidrotermal de **7**.

	[HNO ₃]			
	10 ⁻² mol L ⁻¹	10 ⁻³ mol L ⁻¹	10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	10 ⁻⁵ mol L ⁻¹
pH calculado da reação hidrotermal	2,8	5,0	6,0	7,0
Massa inicial de 1 (mg)	40,2	44,7	47,4	45,9
Massa total obtida (mg)	30,3	42,1	46,8	44,9
Massa final de 1 * (mg)	–	37,9	45,9	44,9
Massa final de 7 * (mg)	30,3	4,2	0,9	–
Massa final esperada** (mg)	33,2	43,3	46,9	45,8
Rendimento total	91%	97%	100%	98%
Rendimento relativo de 7 (m/m)	100%	10%	2%	0%

*Porcentagem em massa determinada por análise de Rietveld dos difratogramas de PXRD.

**Massa final esperada de acordo com as porcentagens de cada componente.

4.10.10.1. Síntese do complexo [Pb(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂H)₂] \cdot $\frac{3}{8}$ H₂O (**7**) em solução de HNO₃ 1,0 \times 10⁻² mol L⁻¹.

Para obter uma fase cristalina pura do composto **7**, uma mistura de 40,2 mg (0,0224 mmol) do composto **1** e 12 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico 1,0 \times 10⁻² mol L⁻¹ foi dividida em duas cápsulas de PTFE de 7 mL de volume e submetidas ao processo hidrotermal. Após a reação foram obtidos cristais incolores em formato de placa. Rendimento (cristais): 30,3 mg (0,0307 mmol) (89%). Análise elementar (%) calculado para C₄₀H_{38,75}O_{8,375}P₄Pb: C 48,80, H 3,97; experimental C: 48,61, H 4,16. TGA (perda de massa %): 53,2 iniciando em 190 °C, 27,5 iniciando em 420 °C. IV (ATR cm⁻¹): 3062 f (ν C(Ph)–H), 1512 f (ν C–C (anel p-substituído)), 1436 m (ν C–C (Ph)), 1402 f (δ P–CH₂), 1127 F (ν_{as} O–P–O), 1068 f (ν P–Ph), 1034 F (ν_s O–P–O), 1023 F (ν_s O–P–O), 850 m (δ C–H (anel p-substituído)), 746 m (δ C(Ph)–H), 695 m (δ C(Ph)–H). Raman (cm⁻¹): 3064 F (ν C(Ph)–H), 1573 m (ν C–C (anel p-substituído)), 1405 f (δ P–CH₂), 1140 m (ν_{as} O–P–O), 1056 f (ν_s O–P–O), 1026 f (ν_s O–P–O), 998 F (respiração (Ph)), 842 m (δ C–H (anel p-substituído)), 782 m (δ C(Ph)–H), 705 F (δ C(Ph)–H).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese

Controlando a acidez ou a basicidade do meio reacional, diferentes estruturas estendidas $[\text{Pb}(\text{HXBPP})_2] \cdot \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O}$ **7** em $\text{pH} \approx 3$, $[\text{Pb}_3(\text{XBPP})_3(\text{H}_2\text{O})]$ **1** em $\text{pH} \approx 6$ e $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{XBPP})_4(\text{H}_2\text{O})]$ **5** em $\text{pH} \approx 8$ são formados. Os dois últimos são formados pela reação de Pb^{II} com o sal de amônio do ligante 1,4- α, α' -xilenodilabis(fenilfosfina), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-}\{\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2^-\}_2$, abreviado como XBPP^{2-} , através do ajuste do pH do meio reacional com ácido acético ou hidróxido de amônio, respectivamente. Cristais de **7** são formados pela modificação pós-sintética de **1** por reação hidrotermal. É possível determinar o resultado sintético controlando os dois equilíbrios: (a) entre o ligante desprotonado, XBPP^{2-} e o ligante parcialmente protonado, HXBPP e (b) a formação parcial de óxido de chumbo em solução levemente básica, que é suprimida em solução levemente ácida.^{67,68} No equilíbrio do óxido de chumbo em meio levemente básico, a formação das unidades $\text{Pb}_3(\mu_3\text{-O})$ pode acontecer pela aglomeração do óxido de chumbo com íons Pb^{2+} e guia a formação da estrutura estendida, da mesma forma que óxidos metálicos guiam a formação de estruturas MOF.^{1,3,69} Um esquema resumindo as reações envolvidas nas sínteses destas sete estruturas estendidas de chumbo pode ser visto na Figura 3. O refinamento de Rietveld realizado no programa TOPAS 4.2⁶³ para os produtos da reação de **7** são mostrados na Figura 4.

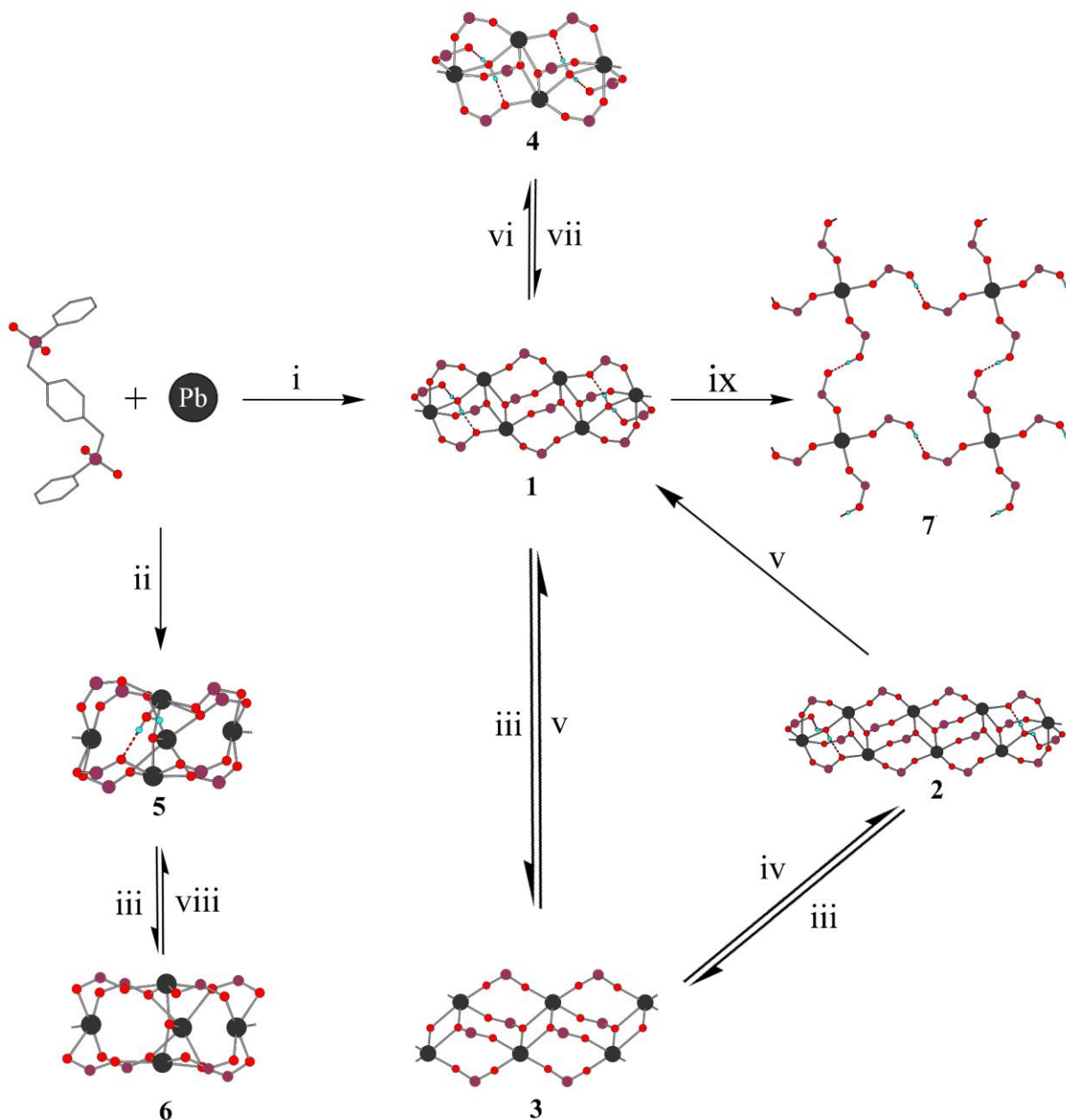
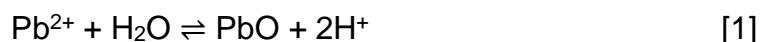


Figura 3. Rotas de obtenção das sete novas estruturas estendidas de chumbo. i) Síntese em refluxo à 100 °C em pH 6. ii) Síntese em refluxo à 100 °C em pH 8. iii) Desidratação por aquecimento à 250 °C. iv) Reidratação durante dois dias em hexano tratado. v) Reidratação em umidade controlada (43% de umidade relativa). vi) Hidratação em umidade controlada (75% de umidade relativa). vii) Desidratação por aquecimento à 100 °C durante 10 min. viii) Reidratação em condição ambiente. ix) Síntese em hidrotermal com pH 2 à 180 °C durante 36 h.

5.1.1. Influência do pH na formação da estrutura

Os compostos $[\text{Pb}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_3]$ (**1**) e $[\text{Pb}_5(\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ (**5**) são obtidas por síntese em refluxo através da reação de uma solução aquosa do sal de amônio do ligante $(\text{NH}_4)_2\text{XBPP}$

$((\text{NH}_4)_2(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_2)$ e de uma solução aquosa de acetato de chumbo. O controle da estrutura tridimensional formada na reação se dá com o controle do pH do meio reacional. A estrutura **1** é formada com a reação em pH 6 (ácido acético), enquanto a estrutura **5** ocorre em pH 8 (hidróxido de amônio). A formação da estrutura **5** se deve a presença de hidróxido e óxido de chumbo em solução na síntese realizada em meio alcalino, de acordo com as reações:⁶⁸



A disponibilidade destas espécies no meio leva a formação de uma ponte oxo ($\mu_3\text{-O}$) coordenada a três átomos de chumbo. O pH levemente ácido desloca o equilíbrio para a formação de Pb^{2+} , coibindo o surgimento da ponte oxo levando à formação da estrutura **1**.⁷⁰ Os monocristais aptos a difração das estruturas **1** e **5** foram obtidos por meio de recristalização em reação hidrotermal, devido à baixa solubilidade destas estruturas estendidas em condições ambiente.

5.2. Alterações estruturais pós-sintéticas por controle de pH

A determinação da constante de acidez do 1,4- α,α' -xilenodilabis(ácido fenilfosfínico), H_2XBPP possibilita a determinação das concentrações de equilíbrio de cada espécie em cada pH, Tabela 3. Em pH baixo, a espécie parcialmente protonada HXBPP^- é a espécie majoritária, enquanto em pH neutro, a espécie totalmente desprotonada XBPP^{2-} é predominante. Os valores de $pK_{a(1)}$ e $pK_{a(2)}$ foram calculados usando o pacote Solver do Microsoft Excel 2013⁶¹, empregando o método descrito por Levie.⁷¹ A determinação experimental dos $pK_{a(1)}$ e $pK_{a(2)}$ foi 2.30(12) e 4.23(3), respectivamente. O pK_a para a primeira dissociação é similar ao pK_a do ácido difenilfosfínico, que é 2.32.⁷² A curva de titulação pode ser vista na Figura 5 e todos os dados das três titulações estão na Tabela A1.

A reação hidrotermal preliminar de **1** teve uma pequena quantidade do novo composto, *phyllo-sql*-poly[$\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_2] \cdot \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O}$ **7**. Para um estudo mais aprofundado sobre o composto **7**, a dependência do pH do meio reacional na reação hidrotermal de **1** para formar **7** foi investigada com ácido nítrico nas concentrações de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹, nomeadas como soluções 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Como **1** é insolúvel em condições ambientes, o pH das cinco reações hidrotermais não pode ser medido diretamente, mas pode ser calculado com base nos valores de pK_a do H_2XBPP , considerando a completa solubilização de **1** nas

condições hidrotermais. Esses valores de pH calculados são 1,2, 2,8, 5,0, 6,0 e 7,0 para as soluções 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente (Tabela 3). O produto de reação foi caracterizado por PXRD e as porcentagens de massa foram determinadas por análise de Rietveld⁶² usando a análise de fases quantitativa do programa Bruker TOPAS 4.2⁶³ baseado nas estruturas de monocristal.⁶³ Com exceção da solução 1, os rendimentos gerais foram de cerca de 90%, mostrando que os produtos foram bem recuperados. Para a solução 1 nenhum sólido foi obtido; apenas uma solução amarelada se formou, que pode ser atribuída a completa protonação do ligante. Na solução 2, **7** é o único produto enquanto em condições menos ácidas, apenas uma pequena quantidade ou nada de **7** é formado. Para que a reação produza puramente o **7**, é necessário que o ligante esteja apenas parcialmente protonado. Entre pH 2 – 4, a espécie predominante é o $HXBPP^-$. A análise de distribuição de espécies (Figura 6) bem como a estimativa do pH durante o a reação hidrotermal, foram feitos com o programa CurTiPot⁶⁶ para o Microsoft Excel.⁶¹

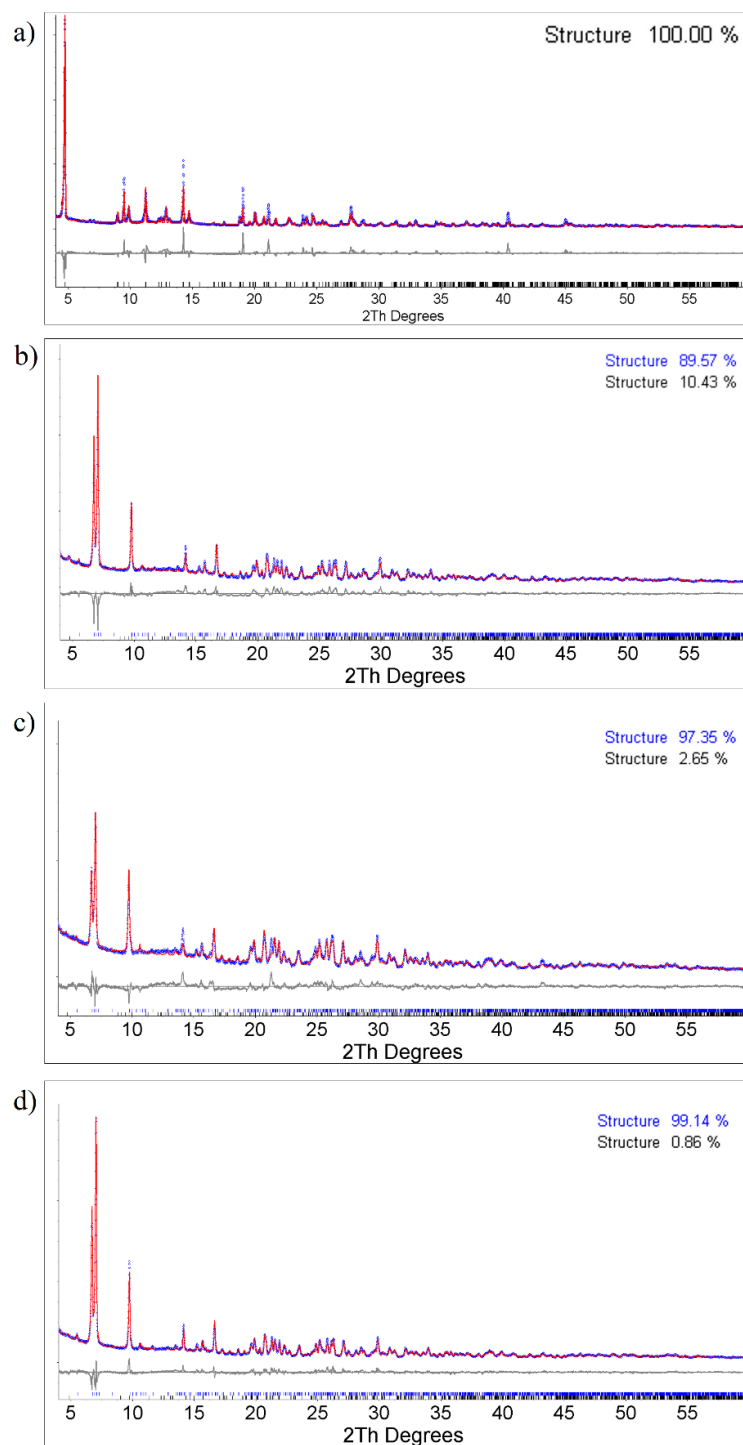


Figura 4. Refinamento de Rietveld para os produtos das reações de síntese do composto **7** em diferentes pH. Fase referente à estrutura **1** mostrada em azul e fase da estrutura **7** em preto. Reações realizadas em pH 2; 3; 4 e 5 mostradas em a), b), c) e d), respectivamente.

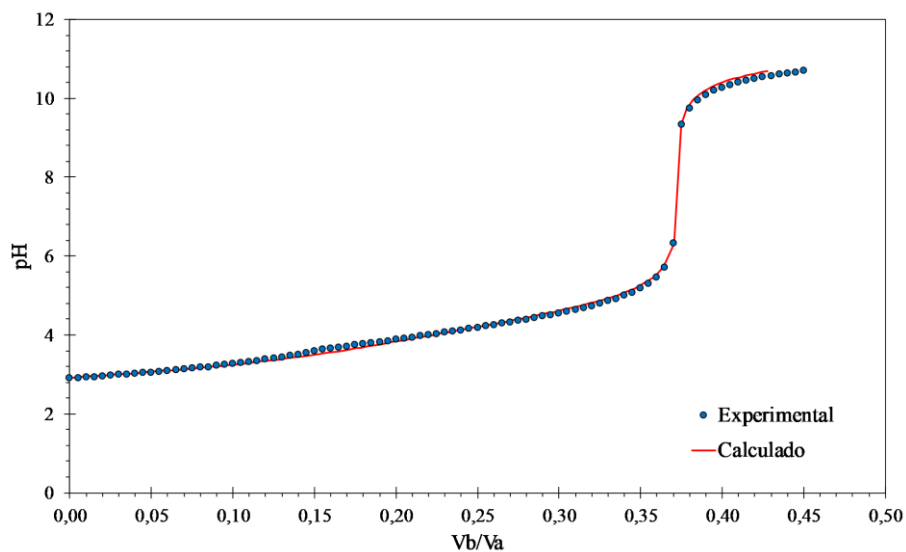


Figura 5. Curva de titulação experimental (círculos azuis) e calculada (linha vermelha).

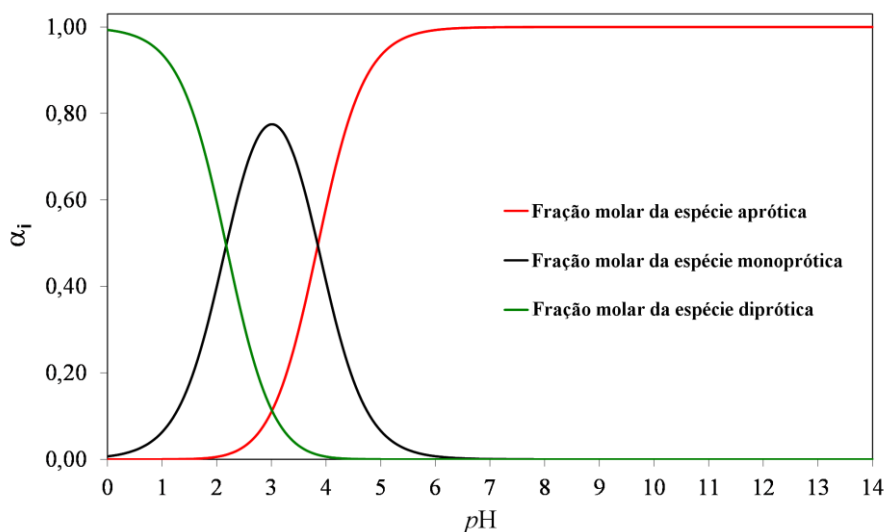


Figura 6. Distribuição das espécies de acordo com o pH para a dissociação do H_2XBPP .

Tabela 3. Fração molar (α) de cada espécie em diferentes pH.

	Soluções de HNO_3				
	1	2	3	4	5
pH calculado da reação hidrotermal	1,2	2,8	5,0	6,0	7,0
α de $XBPP^{2-}$	0,00	0,06	0,93	0,99	1,00
α de $HXBPP^-$	0,09	0,75	0,07	0,01	0,00
α de H_2XBPP	0,91	0,19	0,00	0,00	0,00

5.3. Alterações estruturais pós-sintéticas por desidratação/hidratação.

A desidratação de monocristais de **1** por aquecimento a 250 °C resulta em monocristais da estrutura estendida $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)]$ **3**. A estrutura estendida $[\text{Pb}_4(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]$ **2** com uma proporção Pb:H₂O de 4:1 foi isolada a partir de cristais de **3** tratados em hexano seco por dois dias. Os monocristais de **2** continuam a hidratar em ambiente úmido (43 % RH) de volta para **1** com uma proporção Pb:H₂O de 3:1. Em ambiente mais úmido (75 % RH) em temperatura ambiente, monocristais de **1** hidratam para monocristais da estrutura estendida $[\text{Pb}_2(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ **4** com uma proporção Pb:H₂O de 2:1. Estes podem ser convertidos novamente em monocristais de **1** por aquecimento a 100 °C sob fluxo de argônio. Monocristais de $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ **5** podem reversivelmente ser transformados em monocristais da estrutura estendida anidra $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ **6** por aquecimento a 250 °C sob fluxo de argônio, que quando exposta ao ar rapidamente converte novamente em **5**. Estes processos de hidratação/desidratação são fáceis em **1** – **6**, devido as cadeias inorgânicas Pb(O₂P). Os monocristais de **7** não perdem suas moléculas de água solvatadas, mesmo a 100 °C, por elas estarem presas em vacâncias fechadas.

Estas transformações monocristal para monocristal foram estudadas nas amostras sob forma de pó microcristalino, com todas estas transformações refletidas nos experimentos de difração no pó. Na amostra microcristalina, a hidratação de **1** a 75 % de umidade relativa em temperatura ambiente para formar **4**, mostra-se bastante lenta apresentando no equilíbrio uma fração m/m (**4/1**) de 0,47. A hidratação de **3** para **1** em 43 % de umidade relativa e temperatura ambiente na amostra microcristalina mostra uma velocidade muito maior, comparada com a hidratação de **1** para **4**, modelada como uma reação de pseudo-primeira ordem, devido à pressão de vapor de água se manter constante.

5.4. Descrição das estruturas cristalinas.

5.4.1. Cristalizações

Os compostos **1**, **5** e **7** foram cristalizados por meio de processos hidrotermais e as demais estruturas foram obtidas a partir dos cristais de **1** e **5**. O aumento da temperatura e da pressão favorece o deslocamento da forma polimérica para a forma molecular do composto, aumentando a solubilidade dos compostos, permitindo assim a formação de monocristais aptos a difração de raios X através do retrocesso lento das condições de temperatura e pressão aplicadas até as condições ambiente. As estruturas **2**, **3**, **4** e **6** foram obtidas através de processos de desidratação/reidratação em monocristal. As estruturas cristalinas de **1** – **4** são compostas por cadeias de unidades Pb_2 unidas por ligantes $XBPP^{2-}$ para formar estruturas estendidas tridimensionais com topologia **pcu**.⁵³ As estruturas cristalinas **5** e **6** possuem pontes μ_3 -oxo que formam unidades $Pb_3(\mu_3-O)$ intercaladas com unidades Pb_2 nas suas cadeias, unidas por ligantes $XBPP^{2-}$ com topologia **pcu**.⁵³ A estrutura cristalina de **7** mostra uma estrutura estendida bidimensional com topologia **sql**.⁵³

5.4.2. Estrutura cristalina do composto $[Pb_3(H_2O)(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)_3]$ (**1**).

A estrutura cristalina de **1** (Figura 7), que possui uma proporção $Pb:H_2O$ de 3:1, mostra ser uma estrutura estendida tridimensional com uma cadeia de átomos de chumbo ligados a moléculas de água como unidades $Pb_2(H_2O)$ – as unidades de construção secundárias (*secondary building units* – SBUs)^{13,73} – crescendo na direção cristalográfica [100]. A estrutura estendida pode ser nomeada utilizando o Livro Roxo da IUPAC,^{74,75} estendido com a adição de simetria para as três dimensões, com o uso da nomenclatura κ do Livro Vermelho da IUPAC⁷⁶ e as últimas recomendações da IUPAC para polímeros de coordenação⁷⁷ como *tecto-pcu*-poli{ $[\mu_4$ -diaquo-2:3^a κ^2 O;2*i*:3^c κ^2 O-hexachumbo(II)](μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1 κ O¹:2 κ O¹;2^a κ O²:3 κ O²)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-2 κ O¹:3^a κ O¹;1^a κ O²:2^a κ O²)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1^b κ O¹:3^c κ O¹;1^a κ O²:3^d κ O²)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-3^a:3^c κ^2 O¹;3^h:3ⁱ κ^2 O²)(μ_6 -xile-

nodilabis(fenilfosfinato-1:2^d $\kappa^2 O^1$:3^e κO^1 ;1^f:2^g $\kappa^2 O^2$:1^g κO^2)(μ_6 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1^d:2 $\kappa^2 O^1$:1 κO^1 ;1^g:1 $\kappa^2 O^2$:3^h κO^2)).* As SBUs são conectadas por ligantes orgânicos XBPP²⁻ com conformação *anti* nas direções cristalográficas [001] e [010] para formar a estrutura estendida tridimensional. O ligante orgânico XBPP²⁻ apresenta três diferentes modos de coordenação: μ - $\kappa O, \kappa O'$, μ - $\kappa^2 O$ and μ_3 - $\kappa^2 O, \kappa O'$, (Figura 19, a) b) and c) respectivamente).

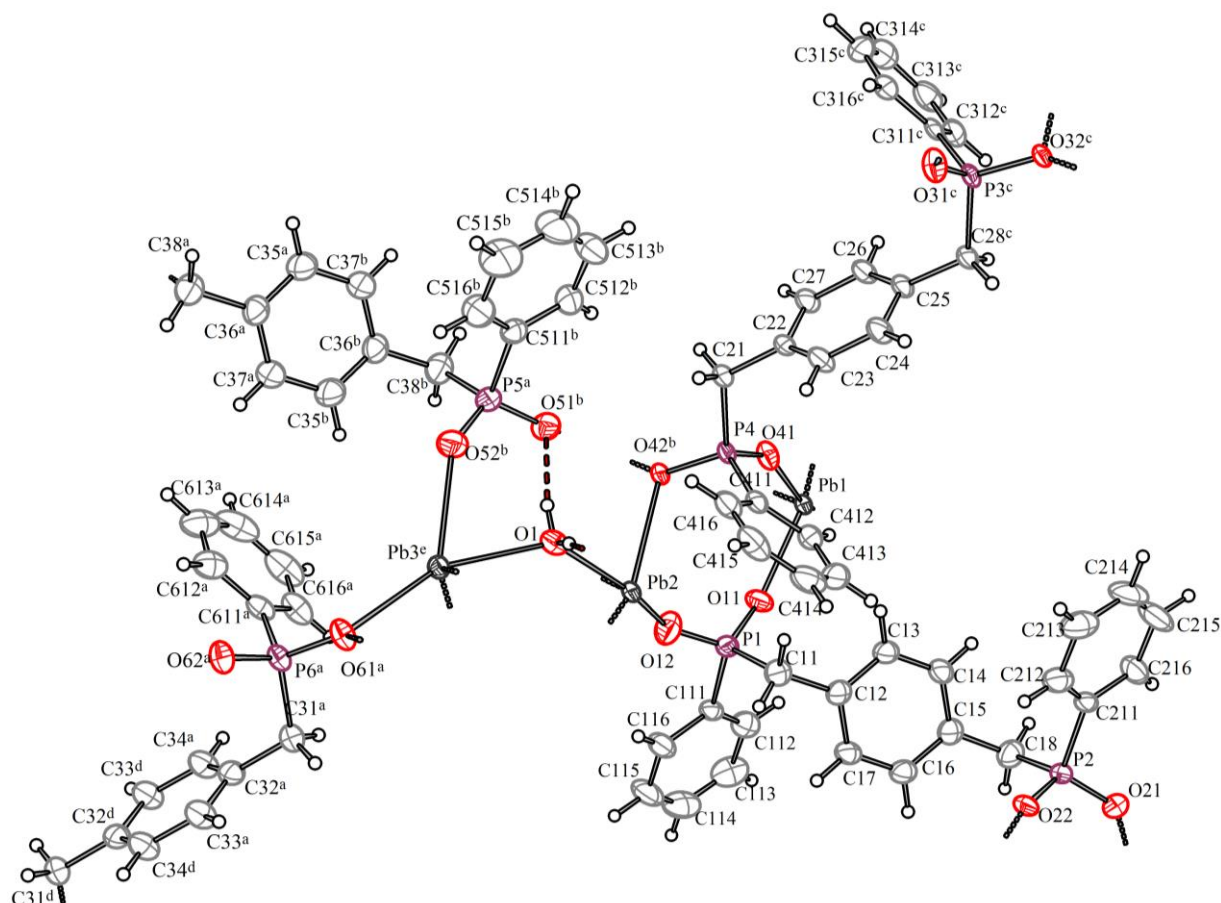


Figura 7. Representação da estrutura **1**. Elipsoides com 75% de probabilidade. Simetria ^a-1+x, y, 1+z; ^b1-x, 2-y, -z.

Os átomos de chumbo na estrutura cristalina de **1** tem geometria hemidirecionada, piramidal quadrática com uma esfera de coordenação PbO₅ e um par eletrônico 6s² estereoquimicamente ativo^{49,78} (Pb1 e Pb2) ou geometria hemidirecionada trigonal prismática encapuzada com uma posição vacante (vCTP) com uma esfera de coordenação PbO₆ (Pb3). O modo hemidirecionado é confirmado pela faixa larga observada

*Operadores de simetria: ^a: 1-x, 1-y, -z; ^b: -1+x, y, z; ^c: -1+x, y, 1+z; ^d: 1-x, 1-y, 1-z; ^e: x, y, 1+z; ^f: x, -1+y, z; ^g: 1-x, -y, 1-z; ^h: 1-x, -y, -z; ⁱ: -1+x, -1+y, 1+z; ^j: -x, 1-y, 1-z.

nas distâncias de ligação do centro metálico e por uma vacância observável na esfera de coordenação.^{48,49} Para os átomos de chumbo com geometria piramidal quadrática, o parâmetro de Addison-Reedijk⁴⁵ τ é 0,11 e 0,02 para Pb1 e Pb2, respectivamente, indicando a proximidade a uma geometria piramidal quadrática ideal, para qual $\tau = 0$; na possibilidade alternativa para uma geometria penta-coordenada, trigonal bipiramidal, $\tau = 1$.⁴¹ As pequenas distorções se devem a forte repulsão das ligações Pb–O devido ao par eletrônico isolado no átomo de chumbo, diminuindo os ângulos O–Pb–O (média: 85,063(8)° para Pb1 e 88,380(9)° para Pb2) e forçando o átomo de chumbo para fora do plano basal, por 0,2751(3) Å e 0,4093(3) Å para Pb1 e Pb2, respectivamente. A geometria vCTP se assemelha a um prisma trigonal encapuzado, com os átomos O21, O61, O61^a formando um triângulo, O31, O52 e o par isolado formando o outro triângulo e O1 encapuzando a face formada pelos átomos O31, O52, O61, O21 (Figura 8). A média dos ângulos PbO₂ na parte trigonal prismática é 81,96(6)° enquanto para um prisma trigonal ideal este valor é de 81,8° e para um octaedro é de 90°. ^{41,46}

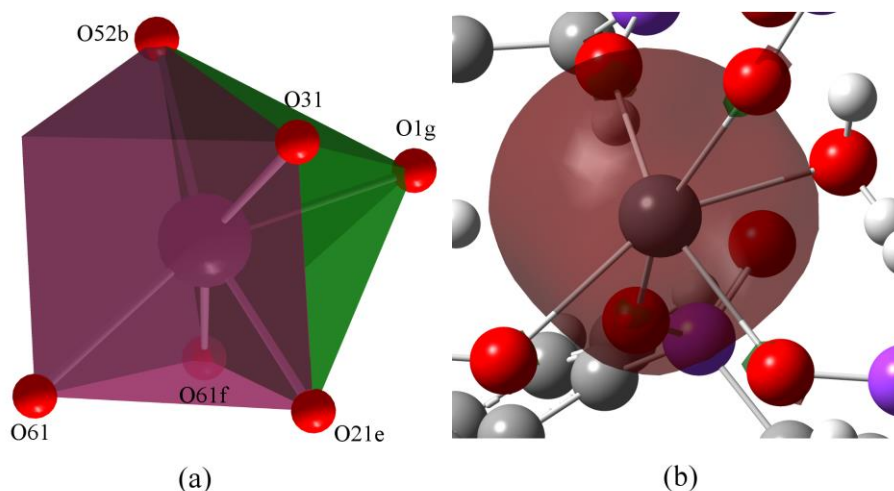


Figura 8. (a) Ambiente de coordenação de Pb3, mostrando a geometria vCTP, onde o prisma trigonal vacante é mostrado em roxo e a pirâmide encapuzando uma face está em verde. (b) Densidade eletrônica do par isolado 6s² do átomo Pb3, calculada com o programa Gaussian⁷⁹ utilizando NBO.⁸⁰

Ligações de hidrogênio são vistas entre moléculas de água ligadas a Pb2 e Pb3 e os grupos fosfinato adjacentes O1–H1A...O62^h e O1–H1B...O51^a [^a: 1–x, 1–y, 1–z; ^h: 1–x, 1–y, –z] com distâncias H...O = 1,700(12) Å e 1,904(14) Å, respectivamente (Tabela S1). A primeira pode ser considerada forte⁸¹ devido a curta distância doador/aceptor e ângulo aproximadamente linear de 169,210(14)°. Apesar de O51 também fazer ligação com Pb1, O62 faz apenas ligação de hidrogênio.

5.4.3. Estrutura cristalina do composto [Pb₄(O₂P(Ph)CH₂C₆H₄CH₂(Ph)PO₂)₄(H₂O)] (2).

A estrutura cristalina de **2**, que possui uma proporção Pb:H₂O de 4:1, foi obtida pela hidratação controlada do composto anidro **3** e pode ser considerada um intermediário para a formação de **1**, que apresenta 3:1 Pb:H₂O. Empregando as mesmas regras para a nomenclatura de **1**, o nome de **2** é *tecto-pcu*-poly{[(μ₄-diaquo-1:2κ²O;1^a:2^aκ²O)octachumbo(II)](μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-1:1^aκ²O¹;1^f:1^gκ²O²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-1^aκO¹:3^aκO¹;3^bκO²:4^cκO²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-1κO¹:2κO¹;2^cκO²:4^cκO²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-κO¹:4κO¹;1^cκO²:2^cκO²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-4κO¹:3^dκO¹;1^eκO²:3^eκO²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-1:1^aκ²O¹;1^f:1^gκ²O²)(μ₆-xilenodiilabis(fenilfosfinato-2:3κ²O¹:4κO¹;2^g:3^gκ²O²:1^gκO²)(μ₆-xilenodiilabis(fenilfosfinato-4:4^dκ²O¹:3^dκO¹;4^g:4^hκ²O²:3^gκO²)(μ₆-xilenodiilabis(fenilfosfinato-2^d:3^dκ²O¹:1^dκO¹;2^h:3^hκ²O²:4^hκO²)}).[†] As SBUs em **2** são três unidades Pb₂(μ-O)₂ e uma Pb₂(μ-O)₂(H₂O)₂, no qual todos oxigênios em ponte são de grupos fosfinato. As cadeias inorgânicas SBU crescem ao longo da direção [100] e os ligantes XBPP²⁻ tem conformação *anti* conectando as SBUs nas outras duas dimensões ao longo das direções [001] e [010]. Seus grupos fosfinato ligam os átomos de chumbo em três diferentes modos de coordenação μ-κO,κO', μ-κ²O e μ₃-κ²O,κO'. Os centros de chumbo têm geometria vCTP para Pb1 ou piramidal quadrática para Pb2, Pb3 e Pb4. Em Pb1 uma das faces triangulares é formada pelos átomos O31, O71, O71^b e a outra é formada pelos átomos O11, O52 e o par isolado, e O1 encapuzada a face formada pelos átomos O11, O52, O71, O31. Os parâmetros de Addison-Reedijk⁴⁵ τ são 0,03, 0,01 e 0,14 para Pb2, Pb3 e Pb4, respectivamente. Ligações de hidrogênio são vistas entre moléculas de água ligadas a Pb1 e Pb2 e grupos fosfinato adjacentes, O1–H1A...O72,

[†]Operadores de simetria: ^a: 1–x, 1–y, 2–z; ^b: x, 1+y, z; ^c: 1–x, 1–y, 1–z; ^d: 1–x, –y, 1–z; ^e: x, y, –1+z; ^f: 2–x, 1–y, 2–z; ^g: 1+x, y, z; ^h: 2–x, –y, 1–z.

O1–H1B...O51. O composto **2** hidrata rapidamente para o composto **1**, de modo que montar e medir o cristal foi um desafio. A densidade eletrônica residual ($7,42 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$) no mapa de diferença de Fourier evidencia uma pequena quantidade do composto hidratado formado.

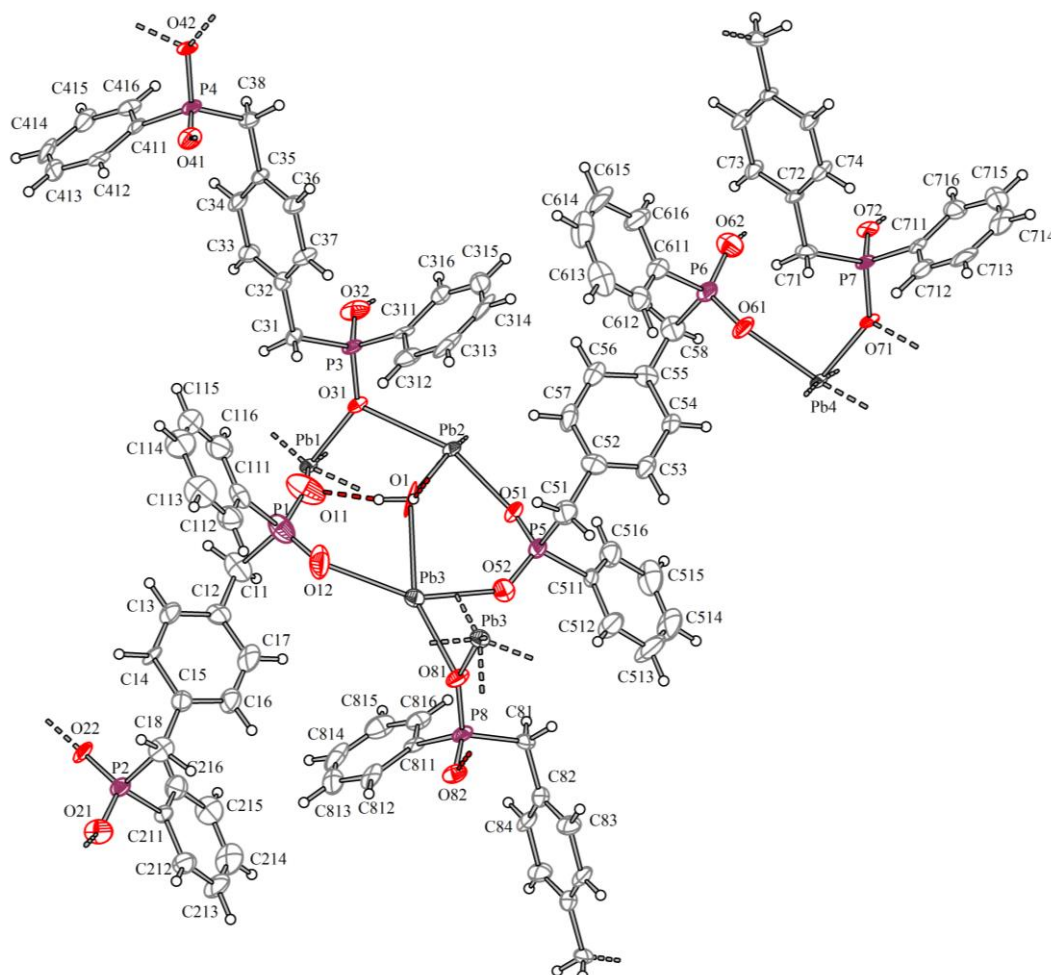


Figura 9. Representação da estrutura **2**. Elipsóides com 75% de probabilidade.

5.4.4. Estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)]$ (**3**).

A completa desidratação de **1**, tanto em monocristal como no pó microcristalino, resulta em **3** (Figura 10), *tecto-pcu*-poly[dichumbo(II)(μ_6 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1:1^a_K²O¹:1^b_KO¹;¹_c:1^d_K²O²:1^e_KO²)(μ_6 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1^a:1^b_K²O¹:1_KO¹;¹_f:1^g_K²O²:1^h_KO²)).[‡] A perda de água e a rotação dos grupos fosfinatos

[‡]Operadores de simetria: *a*: 1-x, 1-y, 1-z; *b*: 1+x, y, z; *c*: 2-x, 1-y, 2-z; *d*: 1+x, y, 1+z; *e*: 1-x, 1-y, 2-z; *f*: -x, 2-y, 1-z; *g*: x, 1+y, z; *h*: 1-x, 2-y, 1-z.

que acompanham a transformação de **1** para **3**, levam a um aumento de simetria e redução do volume da cela unitária a um terço da original. As SBUs em **3** são unidades $\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$ ligadas em ponte por oxigênios dos grupos fosfinato. Estas unidades se estendem ao longo da direção cristalográfica [100] e são unidas pelo ligante XBPP^{2-} em conformação *anti*, nas direções [001] e [010] formando uma estrutura estendida tridimensional com uma topologia **pcu**. O ligante XBPP^{2-} apresenta dois diferentes modos de coordenação: $\mu\text{-}\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ e $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O},\kappa\text{O}'$, (Figura 19, a) e c), respectivamente). Há apenas um átomo de chumbo cristalográficamente independente que apresenta uma geometria νCTP com a média dos ângulos PbO_2 de $82,15(7)^\circ$ na parte trigonal prismática.

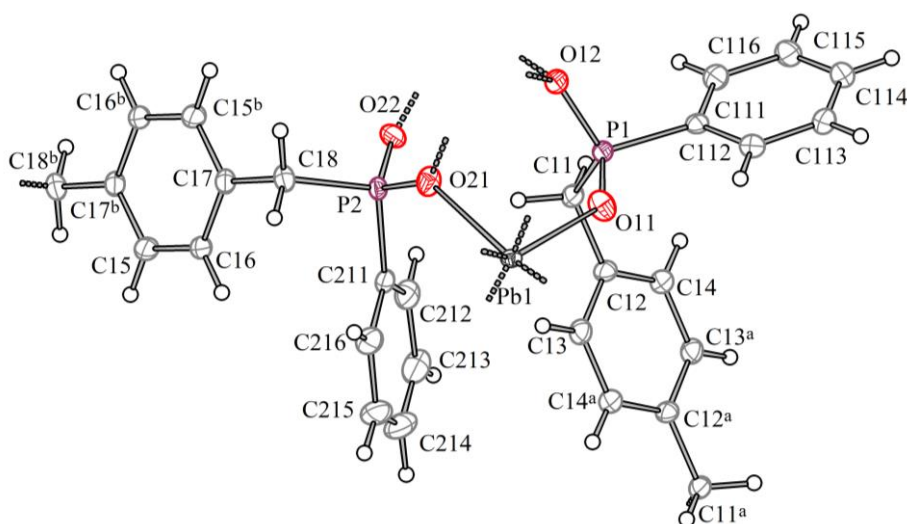


Figura 10. Representação da estrutura cristalina **3**. Elipsoides com 75% de probabilidade. Simetria ^a: 1-x, 2-y, 1-z; ^b: 2-x, 1-y, 2-z.

5.4.5. Estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}_2(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**).

Monocristais de **4** (Figura 11) foram obtidos pela hidratação de **1** em condições mais úmidas, 75 % de umidade a 25 °C. Em **4**, *tecto-pcu*-poly{[(μ_4 -diaquo-1:2 $\kappa^2\text{O}$;1^a:2^a $\kappa^2\text{O}$)tetrachumbo(II)](μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1 κO^1 :2 κO^1 ;1^b κO^2 :2^c κO^2)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1 κO^1 :2^a κO^1 ;1^b κO^2 :2^b κO^2)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-2:2^d $\kappa^2\text{O}^1$;2^e:2^f $\kappa^2\text{O}^2$)(μ_6 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-

1:1^a κ^2O^1 :2^a κO^1 ;1^e:1^g κ^2O^2 :2^e κO^2 }).[§] Existem dois tipos de SBUs: uma unidade $Pb_2(\mu-O)_2$ e uma unidade $Pb_2(\mu-O)_2(H_2O)_2$ em uma proporção 1:1. As cadeias inorgânicas de SBUs crescem ao longo da direção [100] e os ligantes XBPP²⁻ tem conformação *anti* conectando as SBUs nas outras duas dimensões ao longo das direções [001] e [010] para formar a estrutura estendida tridimensional com topologia **pcu**.⁵³ Os grupos fosfinato dos ligantes XBPP²⁻ apresentam três modos de coordenação: $\mu-\kappa O, \kappa O'$, $\mu_2-\kappa^2 O$ e $\mu_3-\kappa^2 O, \kappa O'$, (Figura 19, a) b) e c) respectivamente). Existem dois átomos de chumbo cristalograficamente independentes em **4**, Pb1, que corresponde a SBU $Pb_2(\mu-O)_2$ e Pb2 nas SBUs $Pb_2(\mu-O)_2(H_2O)_2$. O primeiro tem um geometria hemidirecionada piramidal quadrática (Addison-Reedijk⁴⁵ $\tau = 0,15$) e o segundo tem uma geometria hemidirecionada vCTP. As moléculas de água nas unidades $Pb_2(\mu-O)_2(H_2O)_2$ formam ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio de grupos fosfinato próximos, O1–H1A...O21 e O1–H1B...O11.

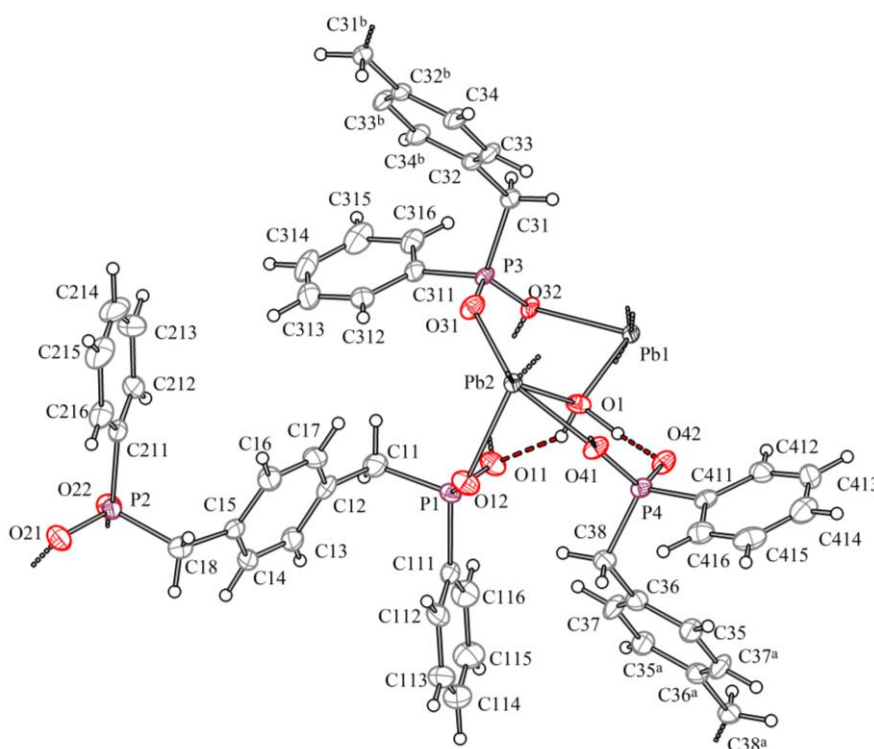


Figura 11. Representação da estrutura cristalina **4**. Elipsoides com 75% de probabilidade. Simetria ^a: $1-x, 2-y, -z$; ^b: $1-x, 1-y, 2-z$.

[§]Operadores de simetria: ^a: $1-x, 1-y, 1-z$; ^b: $1-x, 2-y, 1-z$; ^c: $x, 1+y, z$; ^d: $-x, 1-y, 1-z$; ^e: $x, y, 1+z$; ^f: $-x, 1-y, 2-z$; ^g: $1-x, 1-y, 2-z$.

5.4.6. Estrutura cristalina do composto
 $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\text{H})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**).

Monocristais de **5** foram formados por reação hidrotermal com uma suspensão do pó de **5** com pH ajustado para aproximadamente 8 com amônia aquosa. A presença da ponte oxo, confirmada por SCXRD, de acordo com o balanço de cargas e a ausência da banda de hidroxila no espectro de Raman, pode ser atribuída ao equilíbrio envolvendo PbO no meio reacional básico.^{67,68} A estrutura de **5** (Figura 12), *tecto-pcu*-poly{[(aquo-3κO)(μ₃-oxo-1:2:3κ³O)pentachumbo(II)](μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-4:3κ²O¹;5^a:2^bκ²O²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-1:5κ²O¹;4^c:1^cκ²O²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-1κO¹:2κO¹;5κO²:4κO²)(μ₄-xilenodiilabis(fenilfosfinato-2κO¹:5κO¹;2^eκO²:3^eκO²))},** tem dois tipos de SBUs inorgânicas: uma unidade triangular Pb₃(μ₃-O)(OH₂) com a molécula de água ligada de modo terminal e uma unidade dimerica Pb₂(μ-O)₂. Na unidade Pb₃(μ₃-O)(OH₂), distâncias Pb...Pb próximas (menores que a soma dos raios de van der Waals)⁸² são observadas: Pb1...Pb2 = 3,4877(2) Å Pb2...Pb3 = 3,5322(2) Å. A molécula de água terminal forma ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos grupos fosfinato próximos: O2-H2A...O82^f e O2-H2B...O22^a com distâncias H...O de 2.045(14) Å e 1.879(10) Å, respectivamente (Tabela S1).

Os átomos de chumbo apresentam dois tipos de geometria. Pb1 e Pb3, com unidades PbO₄ tem uma geometria hemidirecionada de gangorra com ângulos cisoides de 88,49(12)° e 102,62(12)°, ângulos transoides de 158.39(9)° e 140.09(11)° e ângulo torcional entre os dois planos PbO₂ de 87.53(16)° e 86.21(10)°, todos respectivamente. Os outros átomos de chumbo, em unidades PbO₅, tem uma geometria hemidirecionada piramidal quadrática, com parâmetros τ de 0,14, 0,28 e 0,09 para Pb2, Pb4 e Pb5, respectivamente. As distâncias Pb-O estão na faixa de 2,164(2)–2,814(2) Å, menos que a soma dos raios de van der Waals,⁸² e similares a distâncias reportadas previamente.¹⁵ As SBUs inorgânicas estão unidas por pontes μ-O dos grupos fosfinato, formando colunas na direção cristalográfica [100]. Estas colunas são conectadas por ligantes XBPP²⁻ nas direções cristalográficas [001] e [010] formando uma estrutura estendida tridimensional com topologia **pcu**.⁵³

** Operadores de simetria: ^a: 1+x, -1+y, -z; ^b: x, -1+y, z; ^c: 1-x, 1-y, 1-z; ^d: -1+x, 1+y, z; ^e: -x, 1-y, -z.

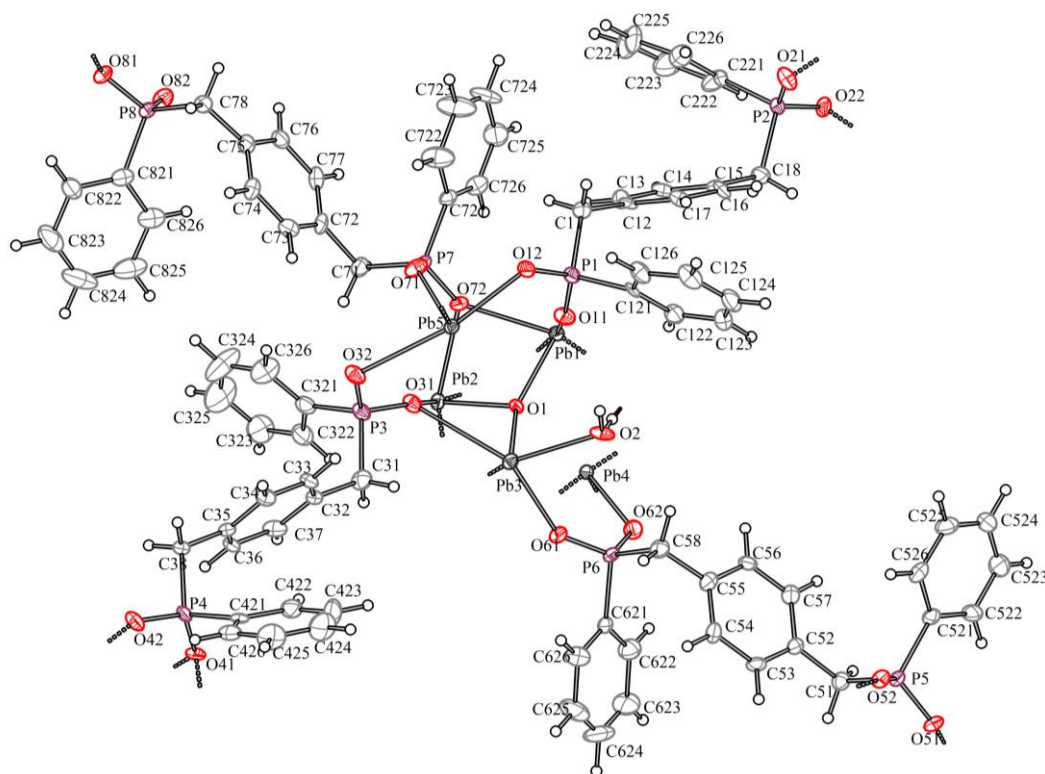


Figura 12. Representação da estrutura cristalina **5**. Elipsóides com 75% de probabilidade.

5.4.7. Estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\text{H})_4]$ (**6**).

Desidratação de monocristais ou pó microcristalinos de **5** resulta em **6** (Figura 13),

tecto-pcu-poly{[(μ_3 -oxo-1:2:3 κ^3 O)pentachumbo(II)](μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-4:3 κ^2 O¹;5^a:2 κ^2 O²)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1:5 κ^2 O¹;4^c:1 κ^2 O²)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-1 κ O¹:2 κ O¹;5 κ O²:4 κ O²)(μ_4 -xilenodiilabis(fenilfosfinato-2 κ O¹:5 κ O¹;2^e κ O²:3^e κ O²)).^{††} O composto **6** reidrata para **5** extremamente rápido; para a medição do monocristal, a desidratação foi realizada na cabeça do goniômetro, sob fluxo de nitrogênio seco. Em **6**, existem dois tipos de SBUs inorgânicas: uma unidade triangular $\text{Pb}_3(\mu_3\text{-O})$ e uma unidade dimerica $\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$. Enquanto as outras estruturas foram determinadas a 100 K, a estrutura de **6** só pôde ser resolvida a 400 K. Em temperaturas abaixo de 300 K, o padrão de difração do monocristal se torna extremamente complexo envolvendo reflexões satélite, indicativo de uma mudança de fase em uma estrutura modulada incomensurável,⁸³ Que nós ainda

^{††} Operadores de simetria: *a*: 1+x, -1+y, -z; *b*: x, -1+y, z; *c*: 1-x, 1-y, 1-z; *d*: -1+x, 1+y, z; *e*: -x, 1-y, -z.

estamos tentando resolver. Ainda em 400 K, a estrutura apresenta uma desordem posicional da unidade $Pb_3(\mu_3-O)$. Esta desordem vem da conversão da unidade $Pb_3(\mu_3-O)(H_2O)$ em **5** para $Pb_3(\mu_3-O)$ em **6**. Com a ausência da molécula de água da unidade, ocorre a ocupação da posição vaga pelos átomos de chumbo adjacentes com a rotação do triângulo $Pb_3(\mu_3-O)$. Estes triângulos estão girados em quatro diferentes posições com 90, 180 e 270 graus da posição original (Figura 14). Em **6** existem cinco átomos de chumbo cristalográficamente independentes, com dois tipos de geometrias: átomos Pb1 e Pb3 são tetra-coordenados com geometria hemidirecionada em gangorra (ângulos cisoides de $87,7(2)^\circ$ e $91,6(2)^\circ$, transoides de $159,50(17)^\circ$ e $156,23(18)^\circ$ e ângulo torcional entre os planos PbO_2 de $89,8(3)^\circ$ e $78,1(3)^\circ$, respectivamente). Átomos Pb2, Pb4 e Pb5 são penta-coordenados com geometria hemidirecionada piramidal quadrática (parâmetros τ de 0,06, 0,37 e 0,21, respectivamente). As SBUs inorgânicas estão unidas por pontes $\mu-O$ dos grupos fosfinato, formando colunas na direção cristalográfica [100]. Estas colunas são conectadas por ligantes $XBPP^{2-}$ nas direções cristalográficas [010] e [001] formando uma estrutura estendida tridimensional com topologia **pcu**.⁵³

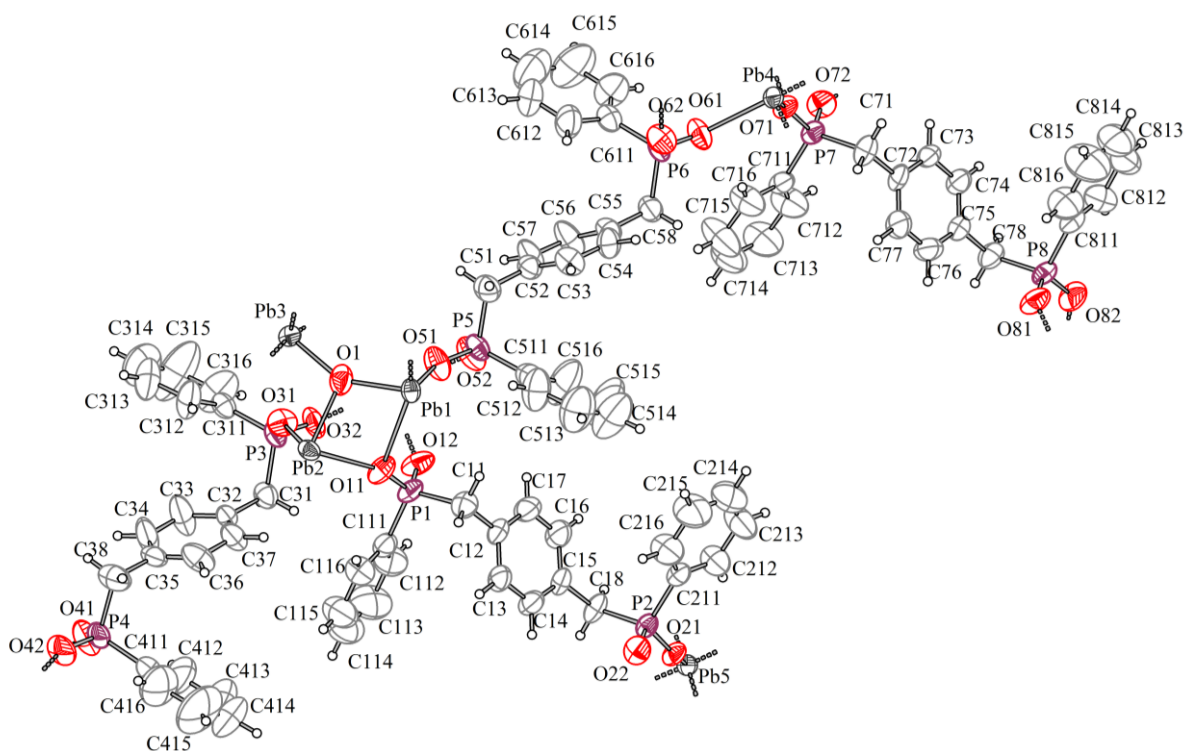


Figura 13. Representação da estrutura cristalina **6**. Elipsoides com 50% de probabilidade.

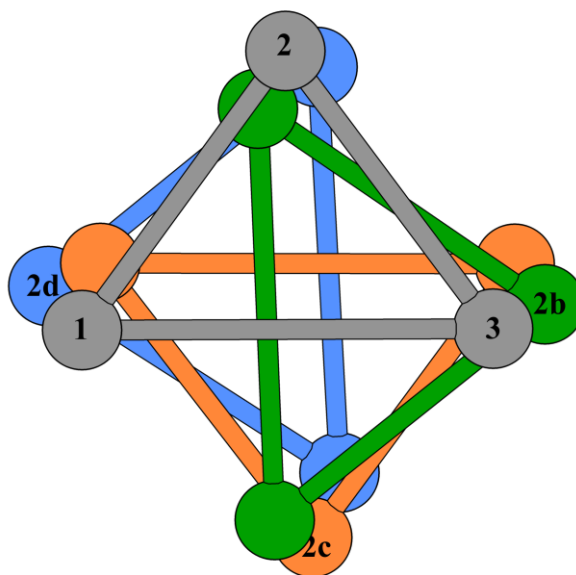


Figura 14. Desordem nos átomos de chumbo Pb1, Pb2 e Pb3, ocupando quatro posições diferentes por meio de rotação. Partes 1, 2, 3 e 4 estão representadas nas cores cinza, verde, laranja e azul, respectivamente.

5.4.8. Estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2\text{H})_2] \cdot \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O}$ (7).

O composto **7** (Figura 15), *phyllo-sql*-poly[(chumbo(II)) $\{\mu_2$ -xilenodiila(fenilfosfinato- $1\kappa\text{O}^1$)(ácido fenilfosfínico- $1^a\kappa\text{O}^2$) $\}\{\mu_2$ -xilenodiila(fenilfosfinato- $1\kappa\text{O}^1$)(ácido fenilfosfínico- $1^a\kappa\text{O}^2$) $\}$],^{‡‡} Possui uma estrutura bastante diferente das observadas em **1 – 6**, devido a presença de um ligante monoprotonado, HXBPP^- , pela condição mais ácida (HNO_3 10^{-2} M) empregada em sua síntese. Isto leva a uma estrutura estendida bidimensional com um átomo de chumbo ligado em ponte por quatro diferentes ligantes HXBPP^- , estendendo-se nas direções cristalográficas $[101]$ e $[10\bar{1}]$, Figura 16. O grupo protonado ácido fosfínico forma ligações de hidrogênio fortes⁸¹ (Tabela 4) com o grupo fosfinato desprotonado ($\text{O41-H41}\cdots\text{O32}^b$ e $\text{O22-H22}\cdots\text{O12}^d$), unindo cada segundo fosfinato e deixando a parte orgânica perpendicular aos planos inorgânicos. A estrutura lamelar apresenta-se em forma de zig-zag alternando os átomos de chumbo entre um lado e outro, como pode ser visto com os poliedros roxos na Figura 16. O átomo de chumbo é tetra coordenado hemidirecionado com uma ge-

^{‡‡}Operadores de simetria: a : $-0.5+x, 1.5-y, -0.5+z$; b : $-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$.

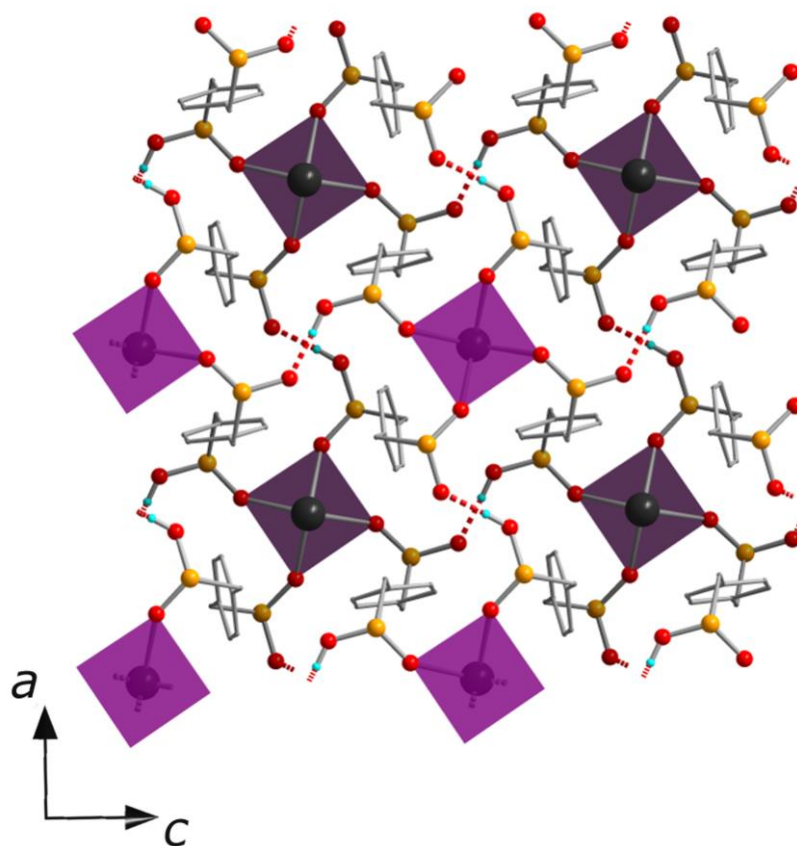


Figura 16. Crescimento bidimensional da estrutura **7**. a) Crescimento da estrutura na direção do eixo cristalográfico *a*. b) Crescimento da estrutura na direção do eixo cristalográfico *c*. c) Rede bidimensional vista na direção do eixo cristalográfico *b*, ambiente de coordenação dos átomos de chumbo representado por quadrados roxos.

5.4.9. Discussão geral das estruturas cristalinas

A natureza flexível do ligante 1,4- α,α' -xilenodiilabis(fenilfosfinato), XBPP, possibilita um dinamismo estrutural único como nos compostos **1** – **4** com um processo de hidratação/desidratação reversível variando do completamente anidro (**3**) para 4:1 Pb:H₂O (**4**) para 3:1 Pb:H₂O (**1**) e por fim 2:1 Pb:H₂O (**2**) e os compostos **5** – **6** que também apresentam hidratação/desidratação reversível variando do completamente anidro **6** para o hidratado **4**. O ligante orgânico XBPP²⁻ adota quatro diferentes modos de coordenação. Na Figura 19 são mostrados os modos em ponte μ_4 , com cada fosfinato em configuração $\mu_2-\kappa O$ (a), ponte μ_4 , com cada fosfinato em configuração $\mu_2-\kappa O, O'$ (b), ponte μ_6 em configuração $\mu_3-\kappa O, O, O'$ em ambos os fosfinatos (c), e ponte μ_2 , com cada fosfinato em configuração κO com um átomo de oxigênio protonado (d).

Os átomos de chumbo observados nas estruturas **1 – 7** apresentam quatro tipos de geometrias de coordenação diferentes, considerando a esfera de coordenação primária. A primeira esfera de coordenação foram delimitadas às distâncias Pb–O entre 2,21 Å e 2,85 Å, de acordo uma busca por distâncias Pb^{II}–O no Cambridge Structural Database (CSD) utilizando o programa Conquest.¹⁵ As distâncias foram limitadas às estruturas que contenham o termo “Lead(II)” e não contenham o termo “Lead(IV)” e resultou em 73 estruturas contendo 599 ocorrências do fragmento Pb–O–P (Figura 18). O mediano foi 2,516 Å e o sigma era 0,1554 Å; 95% dos valores ($\pm 1,96 \times \text{sigma}$) ficam na faixa de 2,2182 – 2,8274 Å. As estruturas **1 – 4** apresentam átomos de chumbo com geometria piramidal de base quadrática e octaédrica distorcida, derivada de uma geometria trigonal prismática encapuzada, enquanto as estruturas **5 e 6** possuem centros metálicos com geometrias de gangorra e piramidal de base quadrada. Para os átomos de chumbo Pb1 em **7** ocorre uma geometria quadrática distorcida com o átomo de chumbo fora do plano, bastante incomum (Figura 16). As distorções na geometria dos centros metálicos ocorrem devido ao par de elétrons muito volumoso presente no centro metálico e também as interações secundárias, como ligações de hidrogênio.

As estruturas **1 – 6** tem um arranjo semelhante, apresentando cadeias unidimensionais de átomos de chumbo que se propagam ao longo da estrutura e canais paralelos a estas cadeias, ocupados pelos grupos fenila das moléculas do ligante (Figura 17). Estas estruturas apresentam a mesma topologia **pcu** com uma rede uninodal 6–c (Figura 20). A estrutura **7** se difere das topologicamente das demais estruturas, apresentando uma rede bidimensional uninodal 4–c do tipo **sql**.⁵³ Todas as estruturas são compactas, de modo que não apresentam vacâncias significativamente grandes para a acomodação de gases em seu interior. Entretanto, as estruturas se mostram bastante dinâmicas, com a coordenação de água aos centros metálicos. Este dinamismo torna estas estruturas estendidas de chumbo bastante promissoras para a adsorção de gases sob diferentes condições, como altas pressões.^{24,86,87}

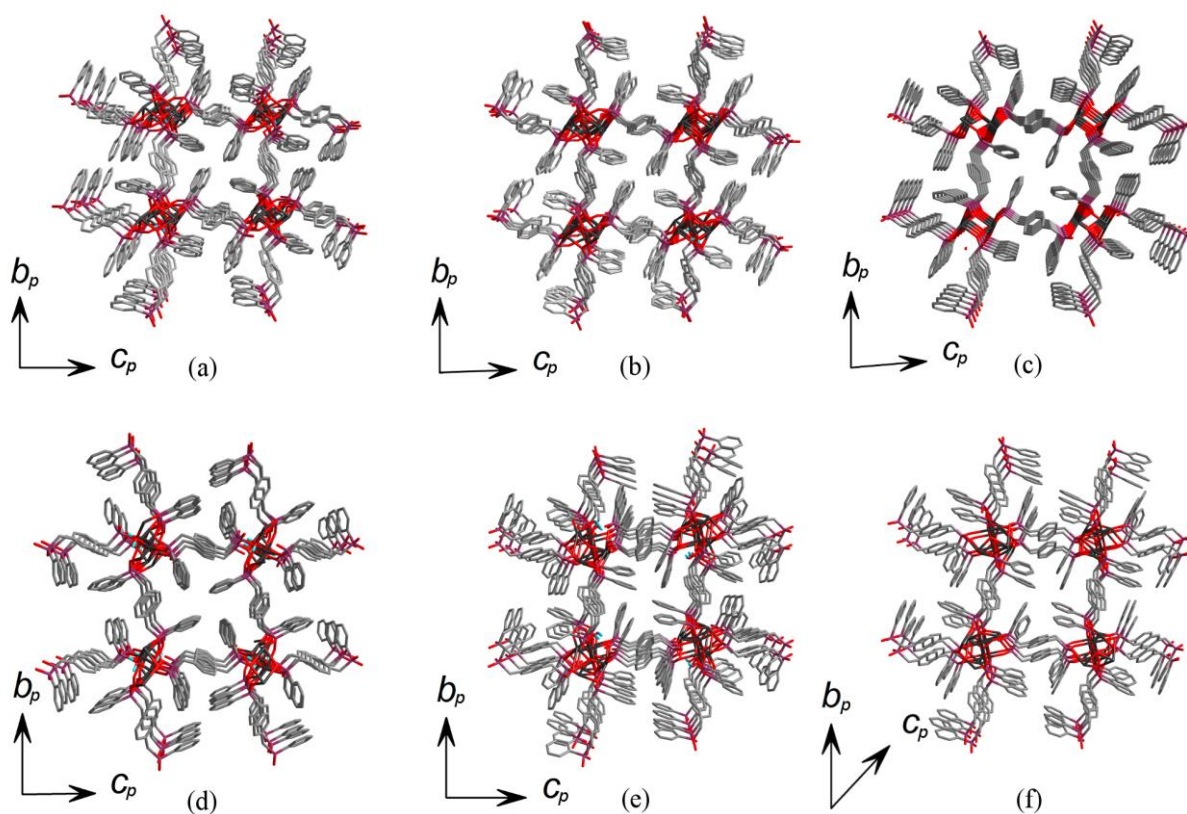


Figura 17. Comparação das estruturas 1 – 6 ((a) – (f), respectivamente), vistas na direção do eixo cristalográfico *a*. É observada a semelhança topológica das estruturas.

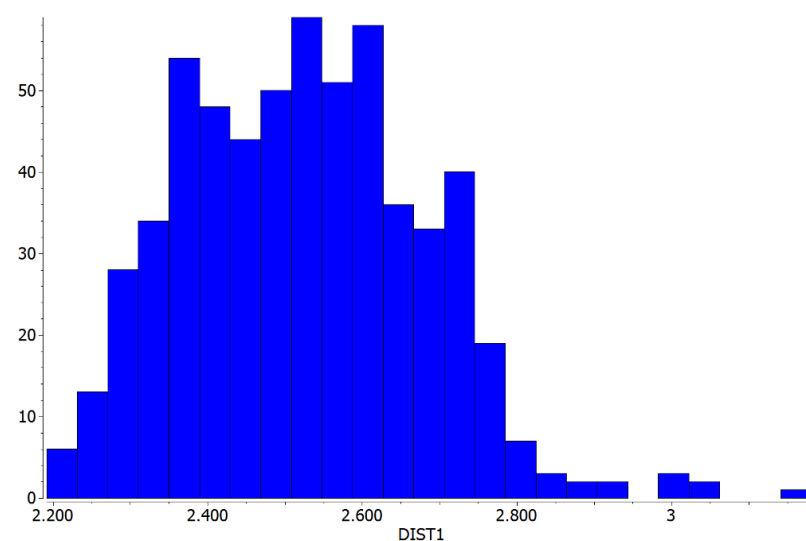


Figura 18. Histograma com a distribuição das distâncias das ligações Pb–O, encontradas no banco de dados de estruturas de Cambridge (CSD),¹⁵ em 73 estruturas contendo 599 ocorrências do fragmento Pb–O–P, limitadas pela soma dos raios de van der Waals.

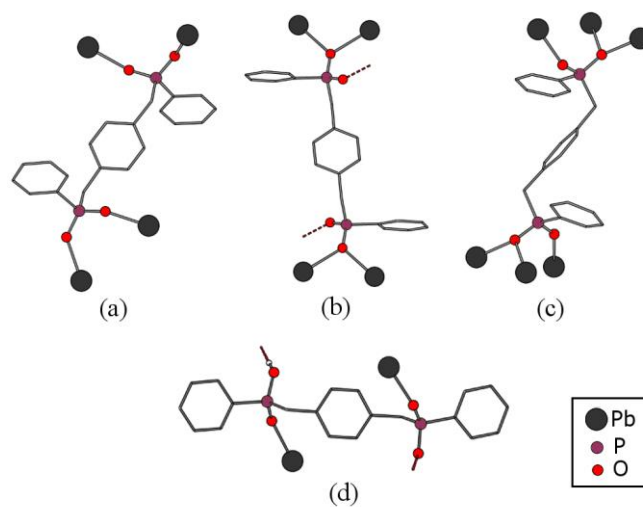
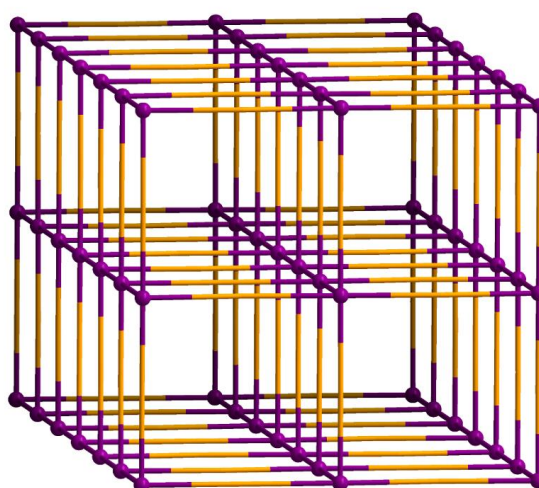
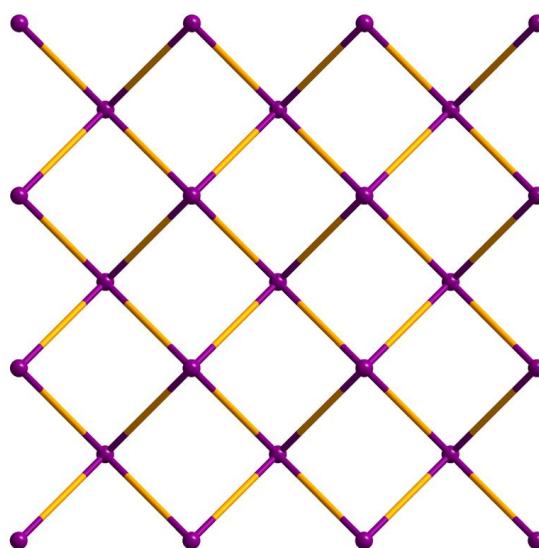


Figura 19. Modos de coordenação adotados pelo ligante XBPP nas estruturas 1–7. a) ponte μ_4 com cada fosfinato na configuração μ_2 - κO . b) ponte μ_4 com cada fosfinato na configuração μ_2 - $\kappa O, O'$. c) ponte μ_6 com cada fosfinato adotando uma configuração μ_3 - $\kappa O, O, O'$. d) ponte μ_2 com cada fosfinato se coordenando de modo simples (um dos grupamentos fosfinatos encontra-se protonado).



(a)



(b)

Figura 20. a) Rede topológica **pcu** representando as estruturas **1 – 6**, esferas roxas representam os centros das cadeias de átomos de chumbo e os bastões amarelos representam as moléculas do ligante XBPP^{2-} ligadas em ponte. b) Rede topológica **sql**, representando a estrutura **7**.

5.4.10. Modificações estruturais nos processos de hidratação e desidratação das estruturas **1 – 4**

As estruturas cristalinas **1 – 4** possuem dois tipos de SBUs: dímeros anidros ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$) ou hidratados ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2$). As hidratações sempre ocorrem aos pares e as moléculas de água formam pontes entre a unidade ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) e as unidades ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$) adjacentes. Na estrutura anidra **3** não há dímeros hidratados, então todas as unidades $\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$ são paralelos entre si. As estruturas **4**, **1** e **2** tem unidades $\{(\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2)_n\}$ com $n = 1, 2$ e 3 , respectivamente (Figura 21). Observa-se uma rotação das unidades $\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em relação as unidades $\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$ de $49,144(10)^\circ$, $46,010(9)^\circ$ e $50,489(9)^\circ$ nas estruturas **2**, **1** e **4**, respectivamente. Durante os processos de hidratação e desidratação as moléculas de água se deslocam ao longo das cadeias de átomos de chumbo alterando o modo de coordenação dos centros metálicos. Os átomos de chumbo das unidades ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) apresentam-se hexacoordenados, enquanto nas unidades ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$), os átomos de chumbo são pentacoordenados. No processo de desidratação, a saída das moléculas de água acarreta na coordenação de um átomo de oxigênio a um átomo de chumbo de cada uma das unidades ($\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2$) adjacentes, ocasionando a rotação do par de átomos de chumbo, antes hidratados, tornando os três dímeros paralelos entre si (Figura 22).

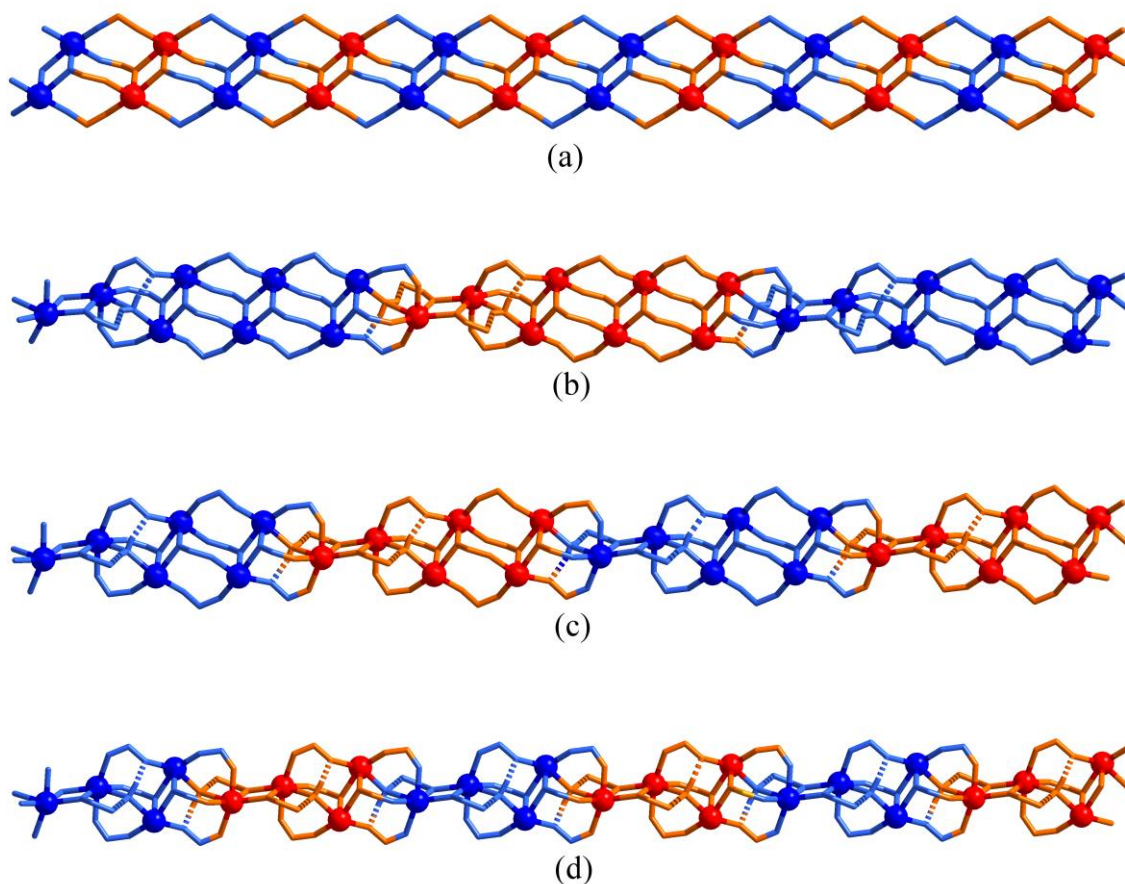


Figura 21. Unidades que constituem as SBUs nas cadeias de átomos de chumbo das estruturas **1 – 4**. a) Composto anidro **3** onde as cadeias são formadas por repetições de átomos de chumbo. b) Composto **2** com cadeias formadas por unidades contendo um par de átomos de chumbo hidratados, seguidos por três pares anidros. c) Composto **1**, unidades formadas por um par hidratado e dois pares anidros. d) Composto **4**, unidades formadas por um par hidratado e um par anidro.

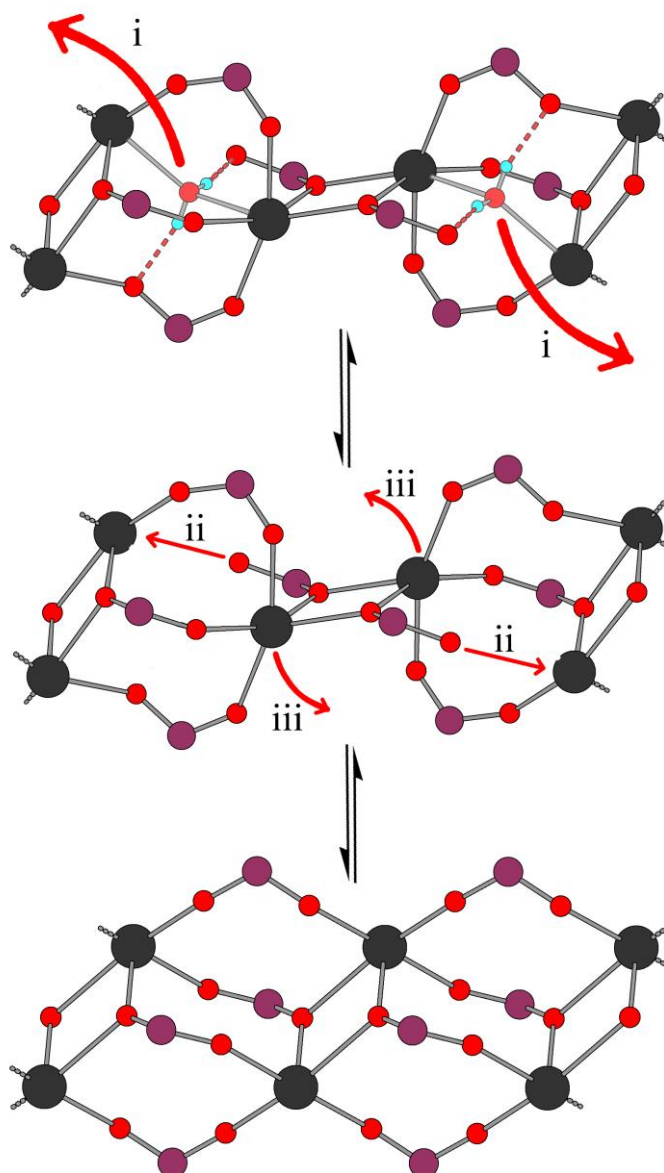


Figura 22. Processo de reorganização das cadeias de átomos de chumbo com a remoção de moléculas de água coordenadas. i) Saída das moléculas de água. ii) Coordenação do átomo de oxigênio não ligado ao átomo de chumbo próximo. iii) Rotação do par de átomos de chumbo após a perda das moléculas de água, de modo a ficar paralelo aos demais pares de átomos.

Tabela 4. Ligações de hidrogênio presentes nos compostos **1**, **2**, **4**, **5** e **7**.

D—H...A	d(D—H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	∠(DHA) (°)
Composto 1				
O(1)—H(1B)...O(51) ^a	0.837	1.903(14)	2.719(3)	164(4)
O(1)—H(1A)...O(62) ^b	0.839	1.700(12)	2.529(3)	169(4)
Composto 2				
O(1)—H(1A)...O(11)	0.835	1,968(19)	2.797(9)	171(10)
O(1)—H(1B)...O(82) ^h	0.838	1.77(4)	2.488(8)	143(6)
Composto 4				
O(1)—H(1A)...O(42)	1.13(6)	1.41(6)	2.516(4)	165(5)
O(1)—H(1B)...O(11)	0.86(6)	2,00(6)	2.724(4)	141(5)
Composto 5				
O(2)—H(2A)...O(82) ^f	0.832	2.045(14)	2.669(3)	131.4(13)
O(2)—H(2B)...O(22) ^a	0.823	1.879(10)	2.701(3)	178(3)
Composto 7				
O(41)—H(41)...O(32) ^b	0.859(18)	1.551(19)	2.408(3)	176(4)
O(22)—H(22)...O(12) ^d	0.855(19)	1.550(19)	2.403(3)	175(4)

Simetria: ^a: -x+1, -y, -z+1; ^b: x+1/2, -y+3/2, z+1/2; ^d: x-1/2, -y+3/2, z+1/2; ^f: x, y -1, z; ^h: 1-x, 1-y, -z.

Tabela 5. Propriedades de Ligações de Hidrogênio, classificadas em forte, moderada e fraca.^{81,88}

	Forte	Moderada	Fraca
D—H...A	Covalente	Eletrostática	Eletrostática
Comprimentos	D—H ≈ H...A	D—H < H...A	D—H << H...A
H...A (Å)	~1,2–1,5	~1,5–2,2	2,2–3,2
D...A (Å)	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4,0
Ângulos (°)	175–180	130–180	90–150
Energia (kcal mol ⁻¹)	14–40	4–15	<4

5.5. Difração de Raios X do Pó

A confirmação das estruturas cristalinas dos compostos **1** – **7**, com exceção da estrutura **2**, foi realizada através de refinamento pelo método de Rietveld⁶² a partir dos difratogramas obtidos por difração de raios-X no pó (PXRD). O difratogramas no pó do composto anidro **6** foi obtido no difratômetro Bruker D8 Venture com radiação de Mo K_α à 400 K, devido a rápida reidratação em condições ambiente. A sobreposição entre os difratogramas experimentais e os simulados através de refinamento de Rietveld são mostrados na Figura 23. Todos os refinamentos mostram que o *bulk* das reações é constituído pela mesma estrutura cristalina observada em análise de SCXRD.

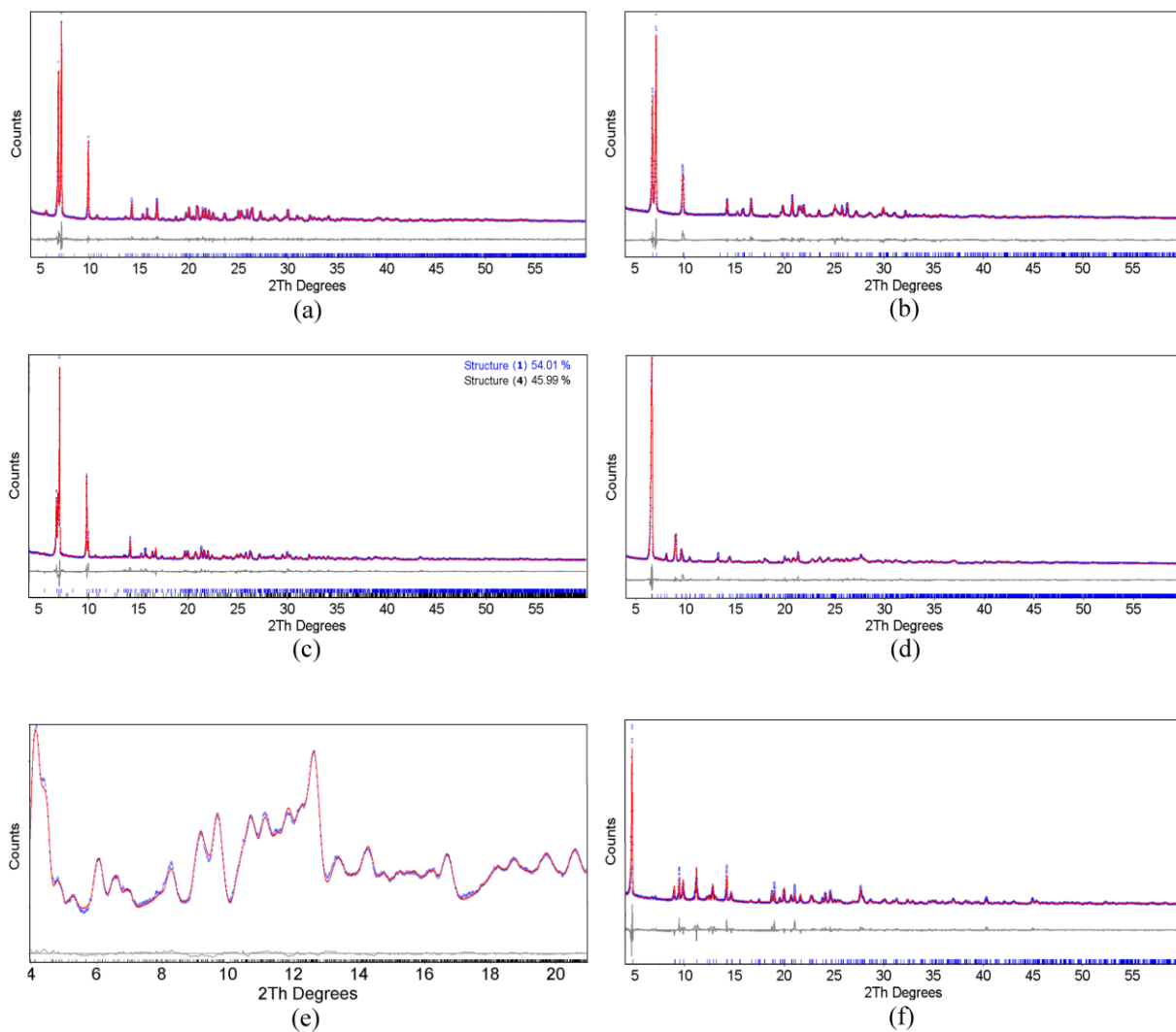


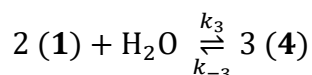
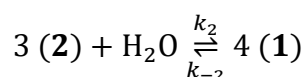
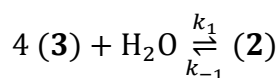
Figura 23. Refinamentos de Rietveld dos compostos sintetizados com as respectivas estruturas medidas por SCXRD. (a) Composto 1; (b) Composto 3; (c) Mistura dos compostos 1 e 4; (d) Composto 5; (e) Composto 6 e (f) Composto 7.

5.5.1. Desidratação e reidratação: composto $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ (**5**).

O composto $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ (**5**) foi aquecido em forno tubular à 250 °C, sob fluxo de argônio durante 3 h. Ao final deste processo foi observada uma perda de massa de 0,9% para **5**, compatível com a perda de uma molécula de água por fórmula molecular. A análise de PXRD do produto de desidratação da amostra **5** foi realizada no difratômetro D8 Venture à 400 K sob fluxo de ar seco, pois o composto recupera rapidamente a molécula de água coordenada à temperatura ambiente, retornando à fase cristalina **5**. A nova fase cristalina referente ao composto anidro $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ (**6**) foi identificada na análise de PXRD e posteriormente confirmada através da análise de SCXRD.

5.5.2. Desidratação e reidratação: composto $[\text{Pb}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_3]$ (**1**).

Realizou-se um estudo de saída e entrada de água com $[\text{Pb}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_3]$ **1** a fim de avaliar como ocorrem as etapas de desidratação e hidratação neste e em seus derivados. Após aquecimento em forno tubular à 250 °C, sob fluxo de argônio durante 3 h foi formado composto anidro $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)]$ **3** com uma perda de massa de 1.76% para **1** (esperado 1.00% para uma molécula de água por fórmula molecular). A fase cristalina pura correspondente a **3** foi identificada através de análise de Rietveld.⁶² O processo de reidratação do composto **3**, apresenta três etapas de hidratação:



A primeira etapa da formação de $[\text{Pb}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ **2** não é observada nas análises de PXRD indicando que o k_2 deve ser muito maior que o k_1 , de modo que o intermediário **2** vai manter uma concentração muito baixa para a detecção e a velocidade da reação de **3** para **1** pode ser expressa por k_1 .⁸⁹ A existência do intermediário **2** foi observada por meio de SCXRD, com hidratação de um monocristal de **3** em meio com baixa umidade (hexano tratado com sódio metálico), após vários testes para encontrar a melhor condição para a detecção do intermediário **2**. A

etapa de reidratação de **3** ao **1** foi acompanhada por técnica de PXRD durante 3 h, usando temperatura e umidade ambiental. Os quais foram monitorados durante o experimento, se mostrando estáveis próximos a $50 \pm 3\%$ de umidade relativa e uma temperatura de 25 ± 2 °C. Para o acompanhamento da etapa lenta de hidratação, de **1** para **4**, duas amostras foram mantidas em dessecadores contendo soluções saturadas de dois diferentes sais, K_2CO_3 e NaCl, com umidade relativa de 43% e 75% a 25 °C respectivamente.⁹⁰ Os dessecadores foram mantidos à 25 °C em estufa com controle de temperatura. Após 24 h em ambas umidades relativas (43% e 75%) o difratograma apresenta 100% do composto **1** formado. No ambiente de menor umidade relativa o padrão de difração continuou mostrando apenas o composto **1** durante 90 dias. A amostra mantida em 75% de umidade apresenta o surgimento gradual da fase cristalina referente a **4**, porém ainda há mistura entre as fases cristalinas **1** e **4** após 120 dias. Uma análise de reidratação adicional foi feita com umidade de 75% a 6 °C, mostrando um aumento na taxa de formação da fase cristalina **4**, em relação ao experimento realizado em 25 °C. A hidratação de **1** para **4**, se comporta como uma reação de pseudo-primeira ordem, onde há equilíbrio entre a formação de **4** e **1** e como efeito da reversibilidade, a reação atinge o equilíbrio quando a fração em massa de **4** chega a 0,47 à 25 °C e 0,90 à 6 °C.

Para a análise cinética das reações no estado sólido usa-se o termo adimensional, grau de reação (α), aqui definido como:^{91,92}

$$\alpha = \frac{m_t}{m_\infty} \quad [3]$$

Onde m_t é a massa do produto em um tempo t e m_∞ é a massa final do produto. O uso do termo adimensional α , para descrever o progresso da reação no estado sólido se deve ao fato da concentração não ser um parâmetro representativamente válido em sólidos, já que essa pode variar ao longo da amostra.⁹¹

Uma análise inicial da cinética de hidratação foi realizada a partir das porcentagens em massa obtidas por refinamento de Rietveld⁶² através do software TOPAS 4.2⁶³ empregando a equação de Avrami-Erofe'ev⁹³⁻⁹⁶ (Figura 25). Posteriormente os parâmetros das reações foram confirmados através da plotagem de Sharp-Hancock (Figura 26).^{97,98} Os valores obtidos para as constantes de velocidade e o expoente de reação n , nos dois métodos empregados na etapa de hidratação de **3** para **1** estão apresentados na Tabela 6, e na Tabela 7 para a segunda etapa de **1** para **4**. O valor

do expoente n próximo a 1,0 em todos os processos sugere um mecanismo de primeira ordem.⁹⁸ A primeira etapa de hidratação do composto anidro **3** ao composto **1** não apresenta boa linearidade na plotagem de Sharp-Hancock provavelmente devido ao fato de não poder ser mantida em umidade controlada e também pela desidratação que a amostra sofre com a incidência dos raios X. A plotagem de Sharp-Hancock para a segunda etapa de hidratação, do composto **1** ao composto **4**, se mostrou linear em ambas as temperaturas, indicando consistência no mecanismo durante todo o processo.⁹⁸ Para testar se o mecanismo de hidratação procede como uma reação de primeira ordem a função $(-\ln(1-\alpha))$ foi plotada contra o tempo (t), para verificar a linearidade e a inclinação da reta que deve ser equivalente a constante de velocidade k .⁹² No processo de hidratação de **1** para **4** observa-se que a reação atinge o equilíbrio após aproximadamente 90 dias em ambas as temperaturas, sendo assim, a constante de velocidade observada trata-se da soma das constantes k_3 e k_{-3} .⁸⁹

Também foi realizada a análise cinética do progresso das reações empregando as equações clássicas para líquidos e gases⁸⁹ afim de comparar os resultados destas com os valores obtidos a partir do tratamento para reações no estado sólido. As reações de hidratação descritas aqui podem ser tratadas como reações de pseudo-primeira ordem, já que a concentração de vapor de água é considerada constante. A hidratação de **3** até **1** (Figura 27 (a)) possui $k_1 = 1,68 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e tempo de meia vida de 68,9 min. A reação de formação de **4** é uma reação de primeira ordem, envolvendo o equilíbrio entre as espécies, descrita pela equação:⁸⁹

$$\mathbf{4} = \frac{k_{-3} + k_3 \times e^{-(k_{-3} + k_3)t}}{k_{-3} + k_3} \times \mathbf{4}_0 \quad [4]$$

Sendo k_3 e k_{-3} as constantes de velocidades das reações direta e inversa, respectivamente, t é o tempo de reação, $\mathbf{4}_0$ é a fração de **4** no início da reação. A relação de equilíbrio na formação de **4** está representada na Figura 26 (b). A determinação de k_3 e k_{-3} é mostrada na Tabela 7 e foi realizada empregando uma aproximação não linear da equação 4 a partir das frações de massa calculadas com os dados de PXRD usando como restrição a relação $(k_3/k_{-3}) = K_{eq}$, de acordo com a equação:⁸⁹

$$K_{eq} = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{produtos}]_{eq}}{[\text{reagentes}]_{eq}} \quad [5]$$

Tabela 6. Parâmetros cinéticos do processo de hidratação de **3** para **1**, obtidos a partir dos diferentes modelos cinéticos testados.

Modelo	n	k_3 (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)
Avrami-Erofe'ev	1	$1,68 \times 10^{-4}$	68,9
Sharp-Hancock	0,9821	$1,67 \times 10^{-4}$	69,1
Gases/líquidos	—	$1,68 \times 10^{-4}$	68,9

Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de hidratação de **1** para **4**, obtidos a partir dos diferentes modelos cinéticos testados.

Temp	Modelo	K_{eq}	n	(k_3+k_{-3}) (s ⁻¹)	k_3 (s ⁻¹)	k_{-3} (s ⁻¹)
6 °C	Avrami-Erofe'ev	9,10	1	$7,63 \times 10^{-7}$	$6,87 \times 10^{-7}$	$7,55 \times 10^{-8}$
	Sharp-Hancock	9,10	1,0264	$7,16 \times 10^{-7}$	$6,45 \times 10^{-7}$	$7,09 \times 10^{-8}$
	Gases/líquidos	9,10	—	$7,58 \times 10^{-7}$	$6,83 \times 10^{-7}$	$7,50 \times 10^{-8}$
25 °C	Avrami-Erofe'ev	0,86	1	$6,33 \times 10^{-7}$	$2,94 \times 10^{-7}$	$3,39 \times 10^{-7}$
	Sharp-Hancock	0,86	0,9518	$5,94 \times 10^{-7}$	$2,75 \times 10^{-7}$	$3,18 \times 10^{-7}$
	Gases/líquidos	0,86	—	$6,45 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^{-7}$	$3,46 \times 10^{-7}$

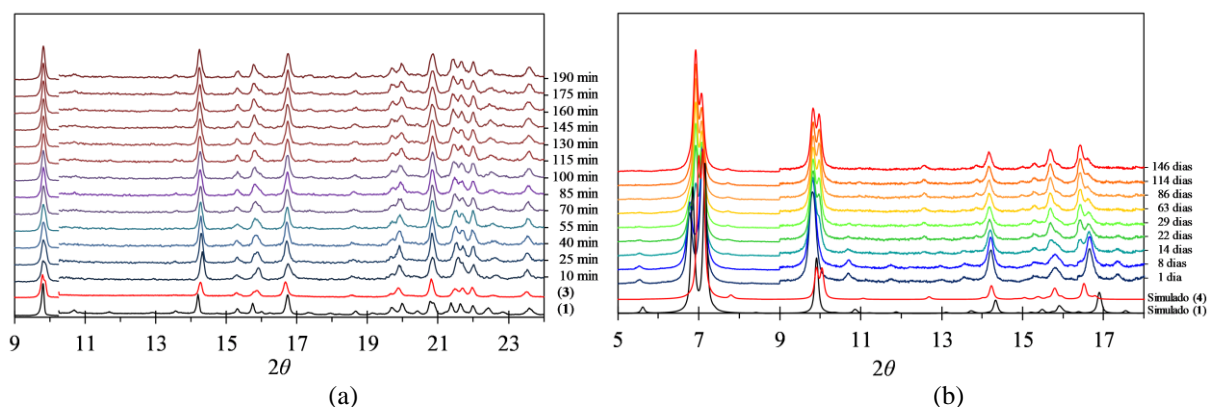


Figura 24. (a) Difratoogramas de raios X mostrando o acompanhamento da hidratação do composto **3** até o composto **1**. (b) Difratoogramas de raios X mostrando o acompanhamento da hidratação do composto **1** até o composto **4**.

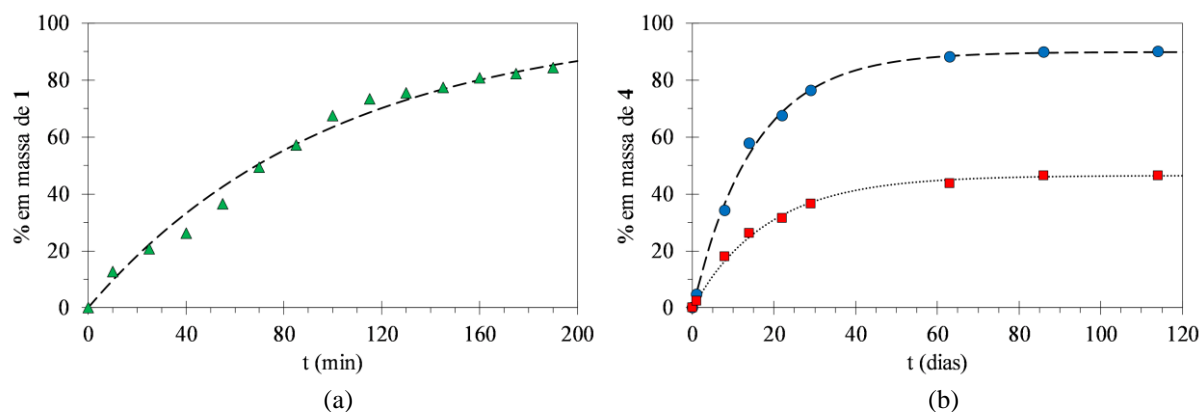


Figura 25. Refinamento do progresso de reação empregando a equação de Avrami-Erofe'ev. (a) Etapa de hidratação de **3** para **1**. (b) hidratação de **1** para **4** em 6 °C (círculos azuis) e 25 °C (quadrados vermelhos).

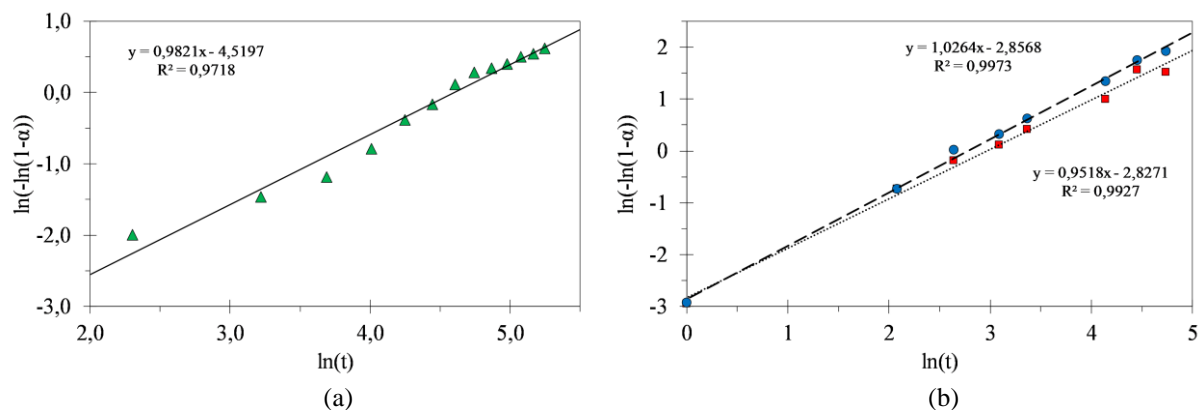


Figura 26. Refinamento do progresso de reação empregando a equação de Sharp-Hancock. (a) Etapa de hidratação de **3** para **1**. (b) hidratação de **1** para **4** em 6 °C (círculos azuis) e 25 °C (quadrados vermelhos).

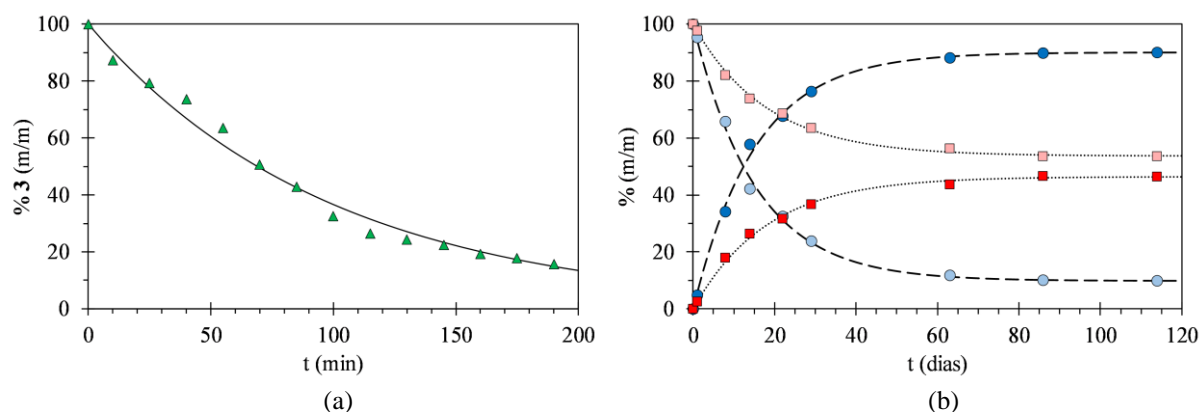


Figura 27. (a) Reação de pseudo-primeira ordem, $3 + 1/3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1$ apresentando o coeficiente de velocidade $k_1 = 1,68 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. (b) Representação do consumo de **1** (círculos azul-claros em 6 °C e quadrados rosa em 25 °C) e formação de **4** (círculos azuis em 6 °C e quadrados vermelhos em 25 °C).

5.6. Análises de adsorção de gases

Foram realizadas análises de adsorção de gás com N_2 (77 K), CO_2 (273 K) e vapor de água (288 K) para os compostos $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)]$ **3** e $[\text{Pb}_5(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)_4]$ **6**. Os compostos **3** e **6** tem adsorções de água diferentes (Figura 28), enquanto **3** mostra duas etapas de adsorção, **6** tem uma adsorção muito rápida em baixa pressão seguido por adsorção gradual. A isoterma de adsorção de H_2O em **3** mostra a adsorção gradual de água pela amostra até atingir $14,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) em $0,79 P/P_0$ (círculos vermelhos), correspondendo a $0,3776 \text{ mol}$ de H_2O por unidade $\text{Pb}(\text{XBPP})$, sendo que o ideal para a fórmula mínima do composto **1** é $0,3333 \text{ mol}$ de H_2O por $\text{Pb}(\text{XBPP})$. Após $0,79 P/P_0$ ocorre um aumento na taxa de adsorção de água mostrado com os círculos verdes, chegando a $18,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) em $0,93 P/P_0$ por átomo de chumbo e $0,4964 \text{ mol}$ H_2O por $\text{Pb}(\text{XBPP})$, que corresponde à

fórmula mínima do **4** (ideal 0,5 mol de água H₂O por Pb(XBPP)). Para o composto **6** é observada uma rápida adsorção de água em baixa pressão (4,6 cm³/g STP a 0,03 P/P₀ – 2,05 × 10⁻⁴ mol de H₂O), mostrando a rápida coordenação de água pelo composto anidro para formar **5** enquanto o ideal para o composto completamente hidratado é 3,83 × 10⁻⁴ mol de H₂O. O composto continua absorvendo água de forma praticamente linear até 10,3 cm³/g (STP) a 0,95 P/P₀ (4,60 × 10⁻⁴ mol de H₂O).

Nas análises de adsorção de gás com N₂ (77 K) ambos os compostos **3** e **6**, apresentam isotermas do tipo II, características de compostos não porosos.⁹⁹ Foi observada uma diferença considerável na quantidade total de N₂ adsorvido entre os compostos (5,5 cm³/g (STP) a 0,98 atm para **3** e 24,4 cm³/g (STP) a 0,98 atm para **6**) (Figura 29). Esta maior adsorção de N₂ para o composto **6** em relação a **3** é explicada pelo menor tamanho médio das partículas, que proporciona uma maior área superficial. As isotermas de CO₂ (273 K) em baixa pressão para **3** e **6** (Figura S8) não mostram adsorção de gás considerável (1,4 cm³/g (STP) a 0,03 atm e 2,1 cm³/g (STP) a 0,03 atm respectivamente). Não há adsorção dos gases N₂ e CO₂ pelos compostos, pois não há energia suficiente para que ocorram alterações estruturais que permitam a acomodação destes gases.^{4,24} Espera-se que em altas pressões ou por afinidade química, as estruturas possam abrir vacâncias que permitam a entrada de gases ou outras moléculas.^{87,100} A ausência de poros permanentes nas estruturas ocorre devido a flexibilidade do ligante XBPP, que promove o empacotamento denso da estrutura.²⁴ Esta mesma flexibilidade do ligante permite que a estrutura se deforme e possibilitando a saída e entrada de moléculas de água, devido à afinidade com o centro metálico.

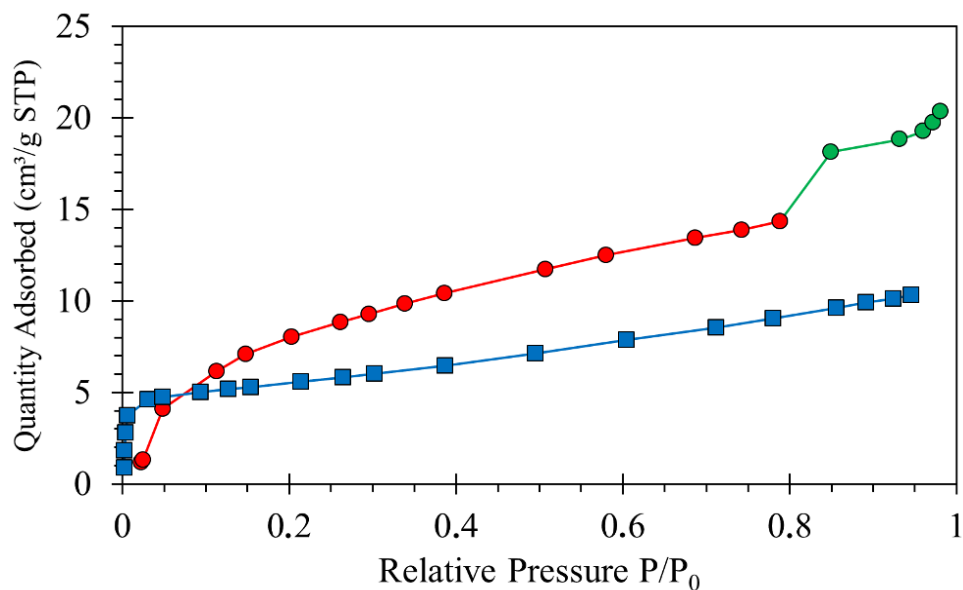


Figura 28. Isothermas de adsorção de vapor de H₂O à 288 K ($P_0 = 1,7056$ kPa) para os compostos **3** (círculos vermelhos e verdes) e **6** (quadrados azuis). As linhas somente conectam os pontos.

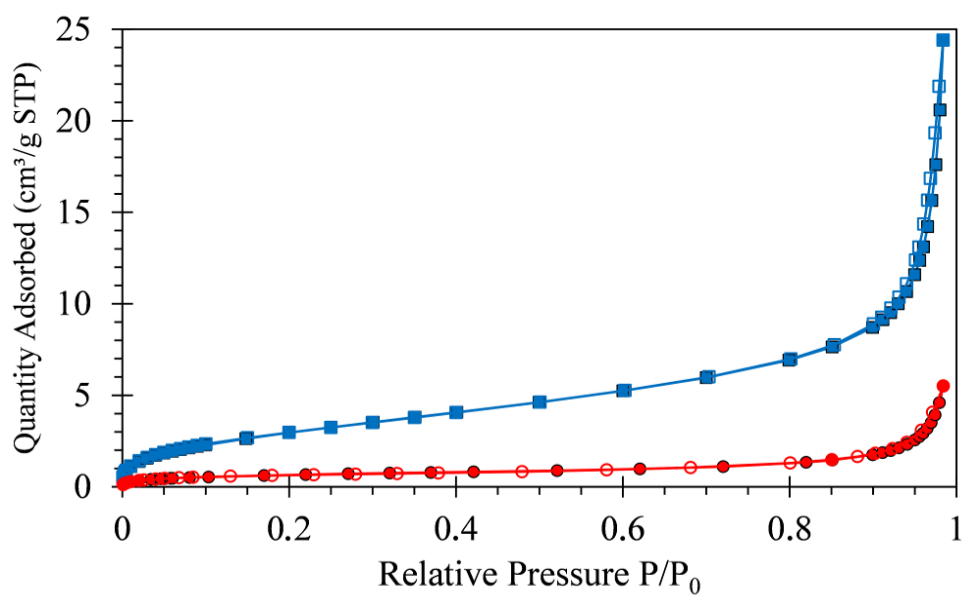


Figura 29. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ à 77 K ($P_0 = 101,32$ kPa) para os compostos **3** (círculos vermelhos) e **6** (quadrados azuis).

5.7. Cálculos teóricos (Teoria do funcional da densidade – DFT)

5.7.1. Adsorção de gases:

Foram realizados cálculos de DFT, simulando a adsorção de gases utilizando o pacote PWscf do software Quantum ESPRESSO,⁵⁷ empregando a otimização completa da estrutura (átomos + cela unitária) para a estrutura original e as estruturas contendo moléculas de gases adsorvidos. Os cálculos foram realizados acomodando moléculas de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e etano (C₂H₆), entre os grupos fenílicos no composto anidro **3** ou moléculas de CO₂ substituindo as posições das moléculas de água da estrutura hidratada **4**. Para as moléculas dos gases otimizou-se as posições dos átomos dentro de uma cela cúbica com 12 Å de aresta. As energias no estado fundamental calculadas para os compostos contendo moléculas de gases adsorvidas foram comparadas com as energias dos compostos e dos gases independentes, a fim de determinar se a adsorção destes gases é termodinamicamente favorável, a partir da equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ J mol}^{-1} \quad [6]$$

Para determinar o valor de ΔS em um processo de adsorção, podemos utilizar a entalpia padrão de evaporação do gás ($\Delta_{\text{vap}}H$), considerando que na adsorção do gás ocorre sua condensação, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta S = - (\Delta_{\text{vap}}H)/T \quad [7]$$

Considerando que a reação se torna termodinamicamente favorável quando ΔG é menor a zero, pode-se reescrever a equação de forma a determinar a temperatura T com o caso de $\Delta S < 0$:

$$T < \Delta H/\Delta S \quad [8]$$

Outra opção é a determinação da pressão de gás necessária para que a adsorção ocorra. Considerando que o aumento na pressão de um gás, ocasiona um aumento na energia livre de Gibbs, de acordo com a equação:

$$\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) \quad [9]$$

Onde n é o número de mols do gás, R é a constante dos gases (8,3145 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura em K e P_2 e P_1 são as pressões final e inicial, respectivamente.

Para que a adsorção seja favorável, a variação na energia livre de Gibbs, deve ser menor no processo de adsorção, do que no aumento de pressão do gás:

$$\Delta G_{\text{adsorção}} < \Delta G_{\text{gás}} \quad [10]$$

Empregando as equações 6 e 9, temos:

$$\Delta H - T\Delta S < nRT \ln(P_2/P_1) \quad [11]$$

Considerando que as condições iniciais do processo sejam $T = 298,15 \text{ K}$ e $P_1 = 1 \text{ atm}$ e substituindo o termo ΔS pelo equivalente na equação 6, podemos reescrever a equação da seguinte forma:

$$\ln(P_2) > (\Delta H + \Delta_{\text{vap}}H)/RT \quad [12]$$

A comparação entre as energias calculadas para os gases adsorvidos é demonstrada na Tabela 8. De acordo com os cálculos realizados (Tabela 9), a adsorção de metano e etano entre os grupos fenílicos bem como a adsorção de CO_2 pela interação do gás com os centros metálicos, não ocorrem espontaneamente sob qualquer condição térmica, pois o processo é reagente-favorecido por entropia e entalpia. A adsorção de CO_2 entre os grupos fenílicos é levemente favorecida por entalpia e a pressão mínima calculada para ocorrer a adsorção foi de 305 atm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 8. Entalpia calculada para os compostos e entropia padrão de vaporização dos gases utilizados nos cálculos.

Composto	$H^\circ \text{ calc,}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{vap}}S^\circ$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	-98838,7	16700 ^a
$\text{CH}_4 \text{ (g)}$	-21220,0	8700 ^a
$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$	-39302,0	15300 ^a
4	-2713335,9	—
3	-1356680,9	—
4 ·2 CO_2	-2910969,6	—
3 · CO_2	-1455524,6	—
3 · CH_4	-1377871,0	—
3 · C_2H_6	-1395955,5	—

^aReferências ^{101,102}.

Tabela 9. Pressões mínimas favoráveis para adsorção de CO_2 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, calculadas utilizando o software Quantum ESPRESSO.

Processo de adsorção	$\Delta H^\circ \text{ calc,}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	P (atm) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G^\circ \leq 0$)
4 + 2 $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ → 4 · 2 CO_2	10,92	-112,0	—
3 + $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ → 3 · CO_2	-2,52	-56,0	≥ 305
3 + $\text{CH}_4 \text{ (g)}$ → 3 · CH_4	14,95	-58,4	—
3 + $\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$ → 3 · C_2H_6	13,69	-51,3	—

5.8. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P no estado sólido (CP/MAS SSRMN) para os compostos **1**, **3**, **5** e **7** foram obtidos para confirmação estrutural dos compostos estudados. A deconvolução dos picos e a determinação dos parâmetros de cada pico foi realizada por análises no programa Solid Line Shape Analysis (SOLA) presente no TopSpin.¹⁰³ Os dados experimentais foram comparados com os dados calculados com o programa GIPAW presente no Quantum Espresso.⁵⁷ Os cálculos de RMN foram realizados a partir das estruturas cristalinas obtidas através de análise de SCXRD aplicando somente uma normalização nas posições dos átomos de hidrogênio.⁵⁸

As análises dos espectros de RMN de ^{31}P com o SOLA confirmaram que o número de picos observados corresponde ao número de átomos de fósforo cristalográficamente independentes observados nas análises de SCXRD. Os espectros de RMN dos compostos **1**, **3**, **5** e **7** podem ser vistos na Figura 30 e uma expansão na região dos picos isotrópicos é mostrada na Figura 31. O espectro de RMN do composto **1** apresentou seis picos de ^{31}P , confirmando a existência de seis átomos de fósforo cristalográficamente independentes por unidade assimétrica. A mesma confirmação do número de átomos de fósforo por unidade assimétrica ocorre para o composto **3**, apresentando um conjunto de dois picos no espectro de RMN de ^{31}P , porém um conjunto de picos menos intenso aparece no espectro, indicando uma reidratação parcial do composto. O conjunto de oito picos esperado para o composto **5** é confirmado através da deconvolução do espectro de RMN, pois é observada a existência de dois pares de picos que ocorrem sobrepostos, devido ao ambiente bastante similar ocupado por estes átomos de fósforo. No espectro de RMN do composto **7** é observado um pico apresentando desdobramento, que foi decomposto em quatro picos. A decomposição dos picos foi realizada com o auxílio do programa Microsoft Excel 2013,⁶¹ empregando funções pseudo-Voigt para a obtenção dos picos individuais que compõe o espectro.

Os valores de deslocamento químico isotrópico para os átomos de fósforo dos quatro compostos estão na faixa, de 25,1 ppm a 36,7 ppm. Os parâmetros de skew (κ) e span (Ω)^{104,105} dos átomos de fósforo, apresentados na Tabela 10, são muito similares, como esperado pois todos são grupos fosfinatos. As pequenas diferenças

observadas são atribuídas aos diferentes modos de coordenação com os centros metálicos.¹⁰⁶ A semelhança entre a geometria dos átomos de fósforo é confirmada pelas análises de SCXRD das estruturas. Os valores de (κ) próximos a zero são adequados para átomo de fósforo sem simetria axial e baixa anisotropia, e estão de acordo com compostos similares observados na literatura.^{107,108}

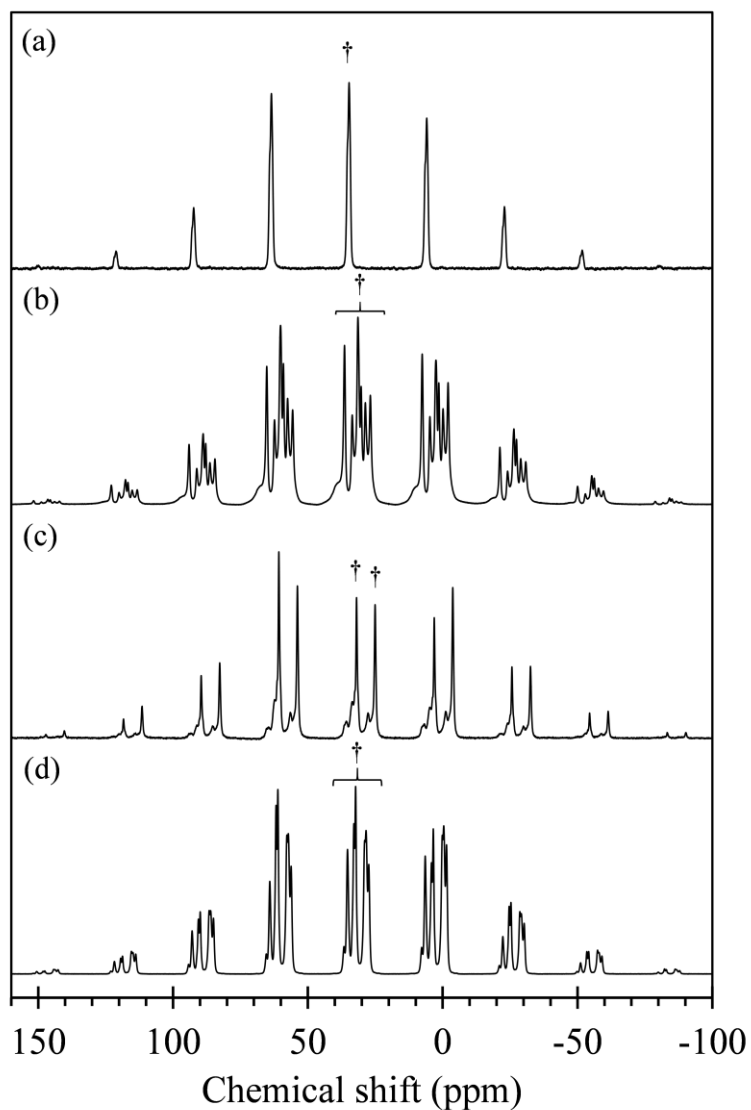


Figura 30. Espectros de RMN CPMAS de ^{31}P : (a) composto **7**, (b) composto **5**, (c) composto **3**, (d) composto **1**; adagas (†) indicam os picos isotrópicos.

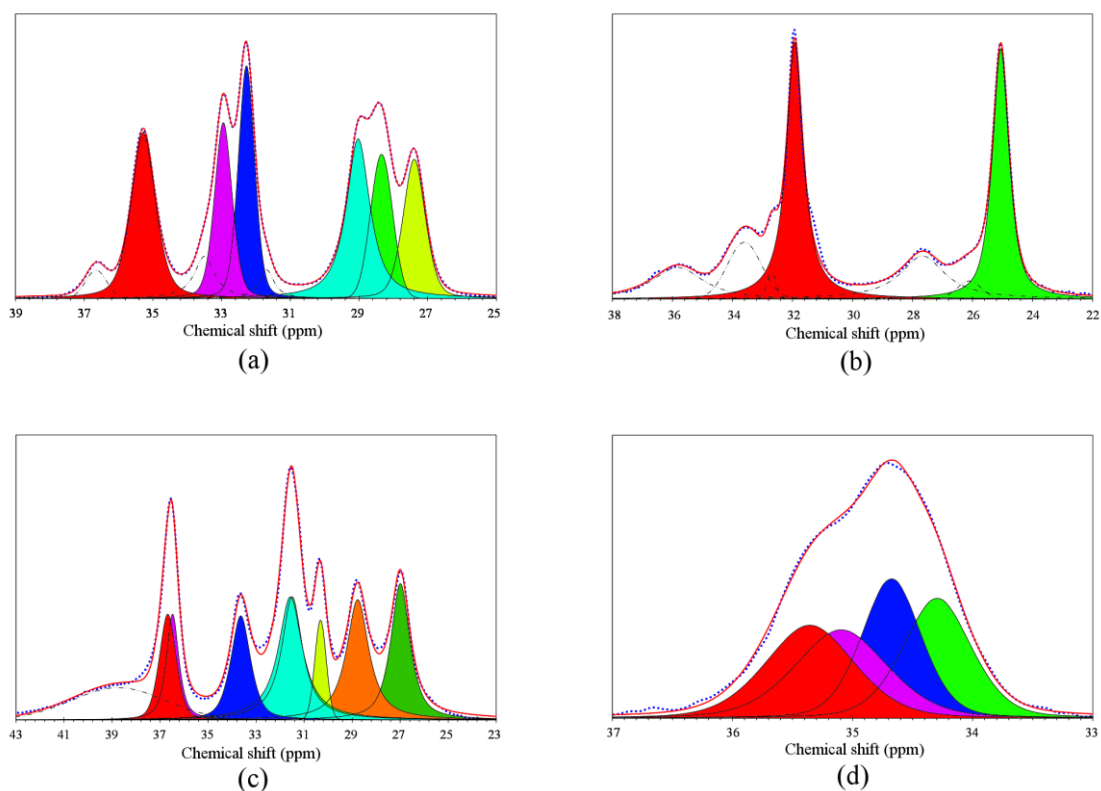


Figura 31. Deconvolução dos picos isotrópicos dos espectros de RMN CPMAS de ^{31}P . Cada cor representa um deslocamento químico independente de ^{31}P . Linha vermelha: soma das áreas dos picos individuais; linha pontilhada azul: experimental. (a) composto **1**. (b) composto **3**. (c) composto **5**. (d) composto **7**.

Os valores de blindagem química (σ) calculados com o programa GIPAW foram correlacionados com os valores de deslocamento químico (δ) obtidos experimentalmente para estimar o valor de blindagem química de referência (σ_{ref}) e assim converter os valores de σ calculados em valores δ . Esta correlação foi realizada utilizando os tensores anisotrópicos de cada átomo para aumentar o número de dados, reduzindo o erro na aproximação (Figura 32). A regressão linear dos dados resulta em um valor para σ_{ref} de 256,06 ppm, porém mostra uma inclinação da reta de $-0,8564$, este distanciamento do valor ideal $-1,0$ é observado também nos valores do parâmetro Ω calculados que são maiores em relação aos experimentais. Esta diferença se deve aos pseudopotenciais empregados, que necessitam de maior adequação. A partir da conversão dos valores de σ calculados em δ , foi feita uma comparação entre os valores de deslocamento químico calculado em relação aos valores obtidos experimentalmente para os compostos **1**, **3**, **5** e **7** (Figura 33). A partir dos parâmetros de RMN

calculados corrigidos, foram feitas simulações dos espectros com o programa WSo-
lids,¹⁰⁹ mostrados na Figura 34.

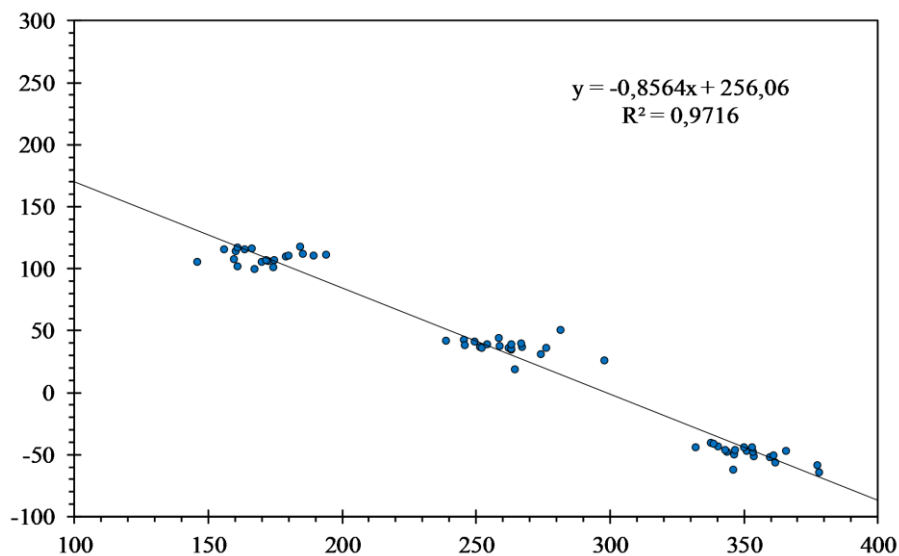


Figura 32. Tensores anisotrópicos (σ) calculados *versus* tensores anisotrópicos (δ) experimentais.

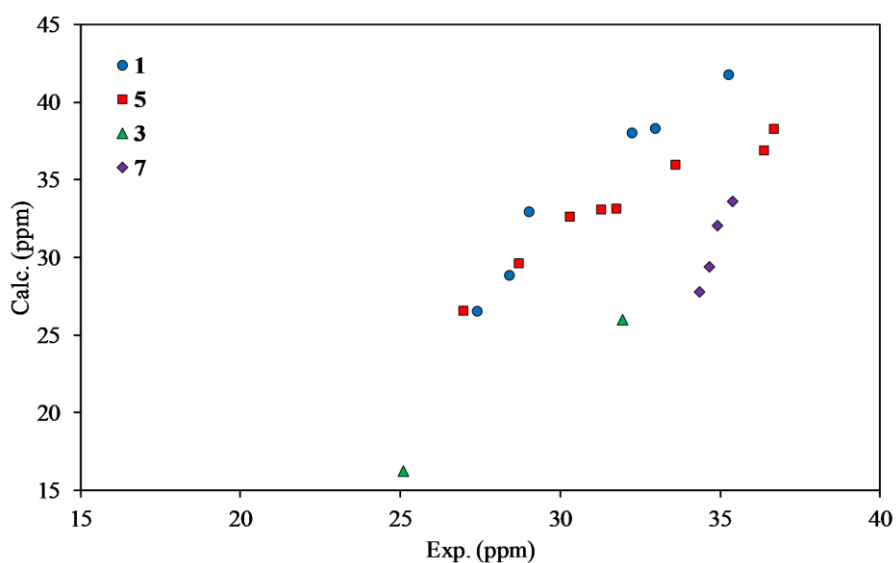


Figura 33. Comparação entre os valores de deslocamento calculados (corrigidos a partir dos tensores σ obtidos com o GIPAW) e os valores obtidos experimentalmente. Os Círculos azuis, quadrados vermelhos, triângulos verdes e losangos roxos, representam os deslocamentos químicos dos compostos 1, 5, 3 e 7, respectivamente.

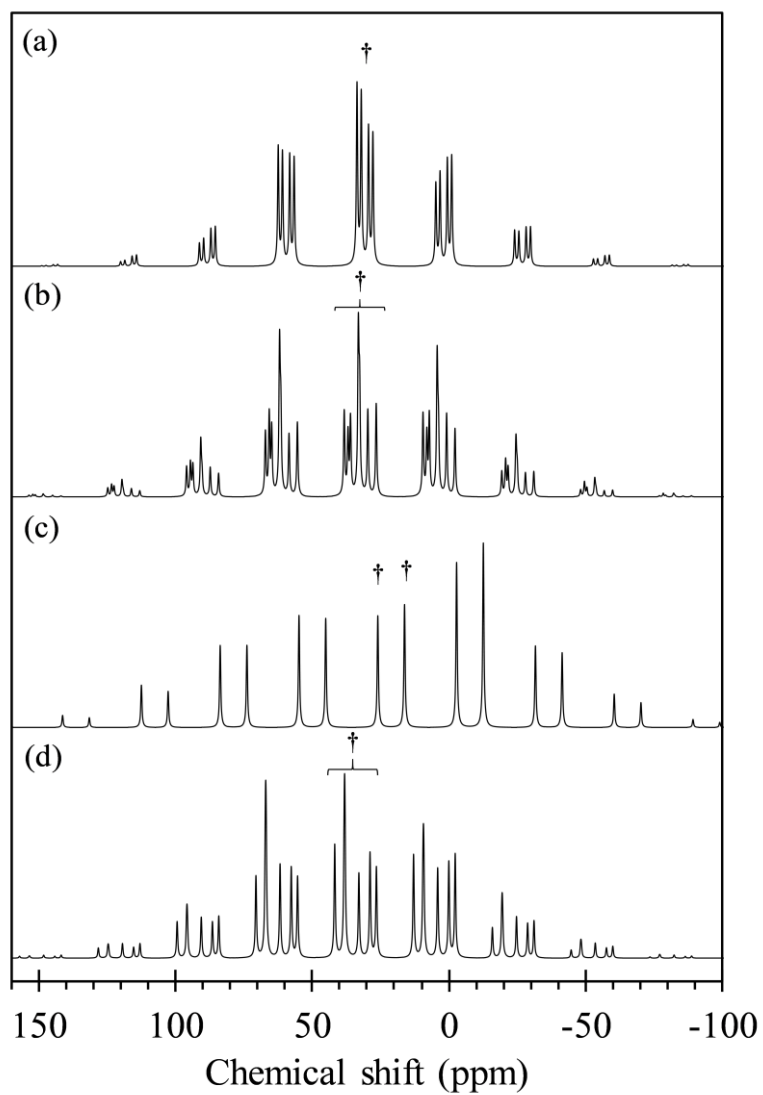


Figura 34. Espectros de RMN de ^{31}P calculados: (a) composto **7**, (b) composto **5**, (c) composto **3**, (d) composto **1**; adagas (†) indicam os picos isotrópicos.

Tabela 10. Parâmetros de ^{31}P SSNMR para os compostos **1**, **3**, **5** e **7**, obtidos experimentalmente, observados com o auxílio do programa SOLA.¹⁰³

Composto	Átomo	$\delta_{\text{iso}}^{\text{exp}}$	δ_{11}^{exp}	δ_{22}^{exp}	δ_{33}^{exp}	$\Omega_{\text{CS}}^{\text{exp}}$	κ^{exp}
1	P1	27,42	99,18	35,40	-52,33	151,51	0,1581
	P2	28,41	100,87	36,38	-52,02	152,89	0,1563
	P3	32,27	104,79	40,31	-48,31	153,10	0,1576
	P4	32,99	105,44	41,10	-47,58	153,02	0,1590
	P5	29,03	101,39	37,06	-51,36	152,75	0,1577
	P6	35,27	107,19	43,47	-44,84	152,03	0,1617
3	P1	25,09	115,05	25,06	-64,85	179,90	-0,0004
	P2	31,95	104,92	49,80	-58,88	163,80	0,3270
5	P1	26,96	111,39	17,81	-48,32	159,71	-0,1719
	P2	31,29	115,64	35,30	-57,08	172,72	0,0697
	P3	36,36	114,79	41,72	-47,42	162,20	0,0991
	P4	28,71	106,36	30,21	-50,45	156,81	0,0288
	P5	31,74	106,63	35,67	-47,08	153,71	0,0767
	P6	30,29	116,78	36,50	-62,43	179,22	0,1040
	P7	33,60	113,54	34,37	-47,10	160,64	0,0143
	P8	36,68	116,20	35,03	-41,18	157,38	-0,0315
7	P1	34,35	108,87	38,94	-44,77	153,64	0,0897
	P2	35,39	110,65	37,30	-41,77	152,42	0,0376
	P3	34,67	110,10	38,65	-44,73	154,83	0,0770
	P4	34,92	109,74	38,73	-43,70	153,44	0,0745

Tabela 11. Parâmetros de ^{31}P SSNMR para os compostos **1**, **3**, **5** e **7**, calculados com o programa GIPAW.⁵⁷

Composto	Átomo	$\delta_{\text{iso}}^{\text{calc}}$	$\delta_{11}^{\text{calc}}$	$\delta_{22}^{\text{calc}}$	$\delta_{33}^{\text{calc}}$	$\Omega_{\text{CS}}^{\text{calc}}$	κ^{calc}
1	P1	26,51	112,65	19,18	-52,29	164,93	-0,1334
	P2	28,83	106,66	27,06	-47,22	153,88	-0,0345
	P3	38,01	110,40	42,17	-38,54	148,94	0,0838
	P4	38,26	108,12	51,37	-44,69	152,81	0,2573
	P5	32,91	118,05	34,17	-53,48	171,53	0,0220
	P6	41,73	119,18	34,53	-28,52	147,70	-0,1463
3	P1	16,22	115,81	0,73	-67,86	183,67	-0,2531
	P2	25,99	130,79	14,57	-67,40	198,19	-0,1728
5	P1	26,58	97,22	29,36	-46,83	144,06	0,0578
	P2	33,08	113,28	39,98	-54,01	167,29	0,1236
	P3	36,88	122,36	45,66	-57,38	179,73	0,1465
	P4	29,64	108,71	20,87	-40,68	149,40	-0,1760
	P5	33,13	106,25	31,21	-38,08	144,33	-0,0398
	P6	32,64	98,00	40,51	-40,60	138,60	0,1704
	P7	35,98	118,53	30,38	-40,97	159,50	-0,1053
	P8	38,28	117,85	30,39	-33,41	151,25	-0,1564
7	P1	27,78	102,58	27,23	-46,47	149,04	-0,0111
	P2	33,59	89,74	45,36	-34,33	124,07	0,2846
	P3	29,39	101,66	30,52	-44,02	145,68	0,0233
	P4	32,04	93,60	38,10	-35,57	129,17	0,1407

5.9. Análise Termogravimétrica

O estudo de estabilidade térmica destes polímeros de coordenação foi realizado utilizando técnica de análise termogravimétrica (Figura 35). Para **1** há uma pequena perda de massa de 0,8%, iniciando em 80 °C, relativa à saída da molécula de água coordenada (calc. 1,0%), após isto, a amostra permanece estável até 420 °C, quando começa a decompor os fragmentos orgânicos, perdendo 41,7 % da massa. Para **5**, uma pequena perda de massa foi observada próxima iniciando em 80°C (observ. 0,8%; calc 0,7%), após esta, o composto permanece estável até 420 °C, quando o polímero começa a se decompor, tendo uma perda de massa de 32,0%. O composto **7** tem uma perda de massa de 53,2% que inicia em 190 °C, esta grande perda não é observada nos outros compostos e pode ser atribuída a perda de meia molécula de água por fórmula mínima juntamente a uma transferência de próton entre ligantes, fazendo com que um deles retorne a forma ácida. O H₂XBPP volatilizado pode sair do composto entre as lamelas da estrutura bidimensional (calc. 40,1%). A partir desta queda de massa, o composto permanece estável até 420 °C, quando começa a decompor, tendo mais uma perda de massa de 27,5%. O composto **7** foi aquecido à 280 °C e após isto foi realizada medida de PXRD, mostrando que o composto se torna amorfo após a primeira perda de massa.

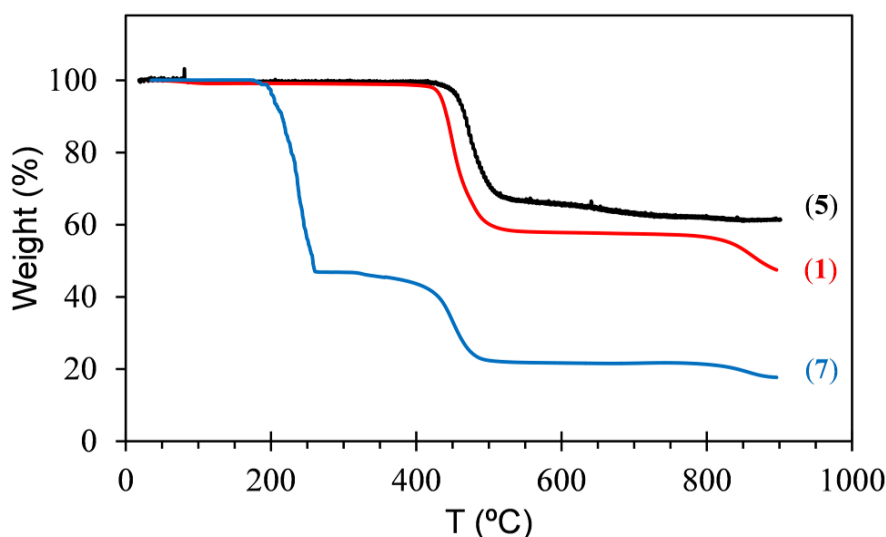


Figura 35. Análise termogravimétrica para os compostos **1** (vermelho), **5** (preto) e **7** (azul), representando a perda de massa em função do aumento da temperatura.

5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para **1**, **3** e **5** mostram nos três casos cristalitos em forma de bloco, em concordância com o esperado para a estrutura triclínica tridimensional (Figura 36). Os cristalitos do composto sintetizado em refluxo **1** e o resultado da desidratação **3** apresentam cristalitos medindo entre 1,0 μm e 4,0 μm . Não são observadas alterações nos cristalitos de **3**, quando comparados com **1**, mostrando que o processo de desidratação não ocasiona a quebra ou deformação dos cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos calculado para **1** e **3** com o software TOPAS foi de 0,48 μm e 0,41 μm , respectivamente. Os cristalitos do composto sintetizado em refluxo **5** apresenta cristalitos medindo entre 0,5 μm e 2,0 μm . O tamanho médio dos cristalitos calculado para **5** com o software TOPAS foi de 0,46 μm .

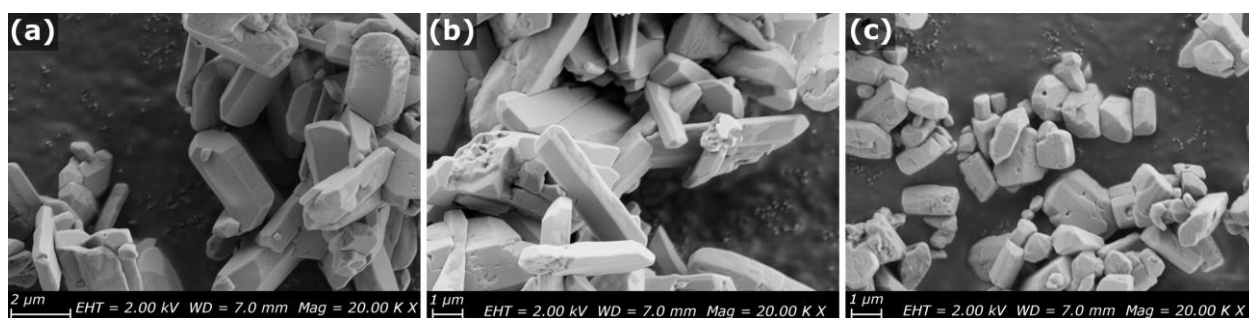


Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos a) **1**, b) **3** e c) **5**.

6. CONCLUSÕES

As considerações finais, abaixo relacionadas, estão em acordo com os objetivos traçados e com os resultados alcançados. São elas:

I – A flexibilidade do ligante H_2XBPP associada ao ambiente de coordenação versátil do chumbo(II) proporcionou a formação de sete novas estruturas estendidas, sendo seis delas tridimensionais e uma com crescimento bidimensional.

II – Todas as estruturas sintetizadas puderam ser caracterizadas através de difração de raios X em monocristal, comprovando a flexibilidade das estruturas e a capacidade de transformação estrutural no estado sólido.

III – A cinética das reações de entrada e saída de água no estado sólido a partir do composto **1** foi estudada por meio de difração de raios X em policristais, com sucesso na determinação das constantes de velocidade das reações. Cabe para estudos futuros um estudo mais aprofundado dos parâmetros termodinâmicos envolvidos nestas reações.

IV – Os compostos sintetizados neste trabalho apresentaram alta versatilidade e reversibilidade nos processos de adsorção de água, porém não mostraram adsorção de N_2 e CO_2 em pressões de até 1 atm. Os cálculos de DFT realizados indicaram a possibilidade de adsorção de CO_2 em temperaturas inferiores à 70 K. Devido a flexibilidade das estruturas acredita-se que em altas pressões estes compostos possam apresentar adsorção apreciável de gases.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Zhou, H.-C. “Joe”; Kitagawa, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5415–5418.
- (2) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444.
- (3) Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 673–674.
- (4) Sanda, S.; Parshamoni, S.; Konar, S. Third-Generation Breathing Metal–Organic Framework with Selective, Stepwise, Reversible, and Hysteretic Adsorption Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (22), 12866–12868.
- (5) Go, Y. B.; Wang, X.; Anokhina, E. V.; Jacobson, A. J. Influence of the Reaction Temperature and Ph on the Coordination Modes of the 1,4-Benzenedicarboxylate (BDC) Ligand: A Case Study of the Ni(II)(BDC)/2,2'-bipyridine System. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (23), 8265–8271.
- (6) McKinstry, C.; Cussen, E. J.; Fletcher, A. J.; Patwardhan, S. V.; Sefcik, J. Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (12), 5481–5486.
- (7) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851.
- (8) Xiao, B.; Byrne, P. J.; Wheatley, P. S.; Wragg, D. S.; Zhao, X.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Peters, L.; Evans, J. S. O.; Warren, J. E.; et al. Chemically Blockable Transformation and Ultraselective Low-Pressure Gas Adsorption in a Non-Porous Metal Organic Framework. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (4), 289–294.
- (9) Yin, H.; Liu, S. X. *A lead(II)-Orotate Coordination Polymer with a New Coordination Mode: Synthesis, Structure and Luminescent Property*; 2009; Vol. 12.
- (10) Shi, Y.-J.; Li, L.-H.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.; You, X.-Z. Syntheses and Structures of Two One-Dimensional Double-Stranded Lead Polymers of Dicyanamide with Unusual Coordination Mode. *Polyhedron* **2003**, *22* (6), 917–923.
- (11) Chen, S. C.; Zhang, Z. H.; Zhou, Y. S.; Zhou, W. Y.; Li, Y. Z.; He, M. Y.; Chen, Q.; Du, M. Alkali-Metal-Templated Assemblies of New 3D lead(II) Tetrachloroterephthalate Coordination Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (9), 4190–4197.
- (12) Jennifer, S. J.; Thomas Muthiah, P. Supramolecular Architectures and Structural Diversity in a Series of Lead (II) Chelates Involving 5-Chloro/Bromo Thiophene-2-Carboxylate and N,N'-donor Ligands. *Chem. Cent. J.* **2013**, *7* (1), 139.
- (13) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (4), 319–330.
- (14) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal–Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (November), 276–279.
- (15) Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. New Software for Searching the Cambridge Structural

- Database and Visualizing Crystal Structures. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *58* (3 PART 1), 389–397.
- (16) Dechnik, J.; Nuhnen, A.; Janiak, C. Mixed-Matrix Membranes of the Air-Stable MOF-5 Analogue [Co₄(μ₄-O)(Me₂pzba)₃] with a Mixed-Functional Pyrazolate-Carboxylate Linker for CO₂/CH₄ Separation. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (8), 4090–4099.
- (17) Tsivion, E.; Head-Gordon, M. Methane Storage: Molecular Mechanisms Underlying Room-Temperature Adsorption in Zn₄O(BDC)₃ (MOF-5). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (22), 12091–12100.
- (18) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C.; Jian-Rong Li, R. J. K. and H.-C. Z. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1477–1504.
- (19) Li, J.; Cheng, S.; Zhao, Q.; Long, P.; Dong, J. Synthesis and Hydrogen-Storage Behavior of Metal-Organic Framework MOF-5. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (3), 1377–1382.
- (20) Li, F.; Li, X.; Li, T.; Su, W.; Cao, R. Design and Syntheses of 1D and 2D Coordination Polymers Resulting from Flexible Building Blocks. *J. Mol. Struct.* **2006**, *782* (2), 116–121.
- (21) Nagarathinam, M.; Vittal, J. J. Anisotropic Movements of Coordination Polymers upon Desolvation: Solid-State Transformation of a Linear 1D Coordination Polymer to a Ladderlike Structure. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (26), 4337–4341.
- (22) Zhang, J.-P.; Lin, Y.-Y.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Temperature- or Guest-Induced Drastic Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations of a Nanoporous Coordination Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (41), 14162–14163.
- (23) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (18), 2334–2375.
- (24) Uemura, K.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. Flexible Microporous Coordination Polymers. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2420–2429.
- (25) Haldar, R.; Inukai, M.; Horike, S.; Uemura, K.; Kitagawa, S.; Maji, T. K. ¹¹³Cd Nuclear Magnetic Resonance as a Probe of Structural Dynamics in a Flexible Porous Framework Showing Selective O₂/N₂ and CO₂/N₂ Adsorption. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (9), 4166–4172.
- (26) Sadeghzadeh, H.; Morsali, A. New Reversible Crystal-to-Crystal Conversion of a Mixed-Ligand Lead(II) Coordination Polymer by De- and Rehydration. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (23), 10871–10873.
- (27) Wang, X.-Y.; Scancella, M.; Sevov, S. C. Studies of the Mechanism of a Single-Crystal-to-Single-Crystal Reversible Dehydration of a Copper Carboxylate Framework. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (18), 4506–4513.
- (28) Wander, M. C. F.; Clark, A. E. Hydration Properties of Aqueous Pb(II) Ion. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (18), 8233–8241.
- (29) Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A. Flexible Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16).
- (30) Vittal, J. J. Supramolecular Structural Transformations Involving Coordination Polymers in the Solid State. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (13), 1781–1795.
- (31) Tanaka, D.; Nakagawa, K.; Higuchi, M.; Horike, S.; Kubota, Y.; Kobayashi, T. C.; Takata, M.; Kitagawa, S. Kinetic Gate-Opening Process in a Flexible Porous Coordination Polymer. *Angew. Chemie* **2008**, *120* (21), 3978–3982.
- (32) Ren, C.; Hou, L.; Liu, B.; Yang, G.-P.; Wang, Y.; Shi, Q. Distinct Structures of

- Coordination Polymers Incorporating Flexible Triazole-Based Ligand: Topological Diversities, Crystal Structures and Property Studies. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (4), 793–804.
- (33) Shimomura, S.; Horike, S.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. 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 (36), 10990–10991.
- (34) Burrows, A. D.; Cassar, K.; Friend, R. M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S. P.; Warren, J. E.; Su, Z. Solvent Hydrolysis and Templating Effects in the Synthesis of Metal-organic Frameworks. *CrystEngComm* **2005**, 7 (89), 548.
- (35) Costantino, F.; Ienco, A.; Midollini, S. Different Structural Networks Determined by Variation of the Ligand Skeleton in copper(II) Diphosphinate Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10 (1), 7–10.
- (36) Nannelli, P.; Gillman, H. D.; Block, B. P. Inorganic Coordination Polymers. XI. A New Family of chromium(III) Bis(phosphinate) Polymers, $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{OPRR}'\text{O})_2]_x$. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1971**, 9 (10), 3027–3038.
- (37) Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. Extending the Pore Size of Crystalline Metal Phosphonates toward the Mesoporous Regime by Isorecticular Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (5), 1266–1269.
- (38) Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. Functionalized Polyoxometalates with Covalently Linked Bisphosphonate, N-Donor or Carboxylate Ligands: From Electrocatalytic to Optical Properties. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, 48 (67), 8299–8316.
- (39) Llewellyn, P. L.; Garcia-Rates, M.; Gaberová, L.; Miller, S. R.; Devic, T.; Lavalley, J. C.; Bourrelly, S.; Bloch, E.; Filinchuk, Y.; Wright, P. A.; et al. Structural Origin of Unusual CO₂ Adsorption Behavior of a Small-Pore Aluminum Bisphosphonate MOF. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (8), 4208–4216.
- (40) Krayushkina, A. V.; Tufatullin, A. I.; Kataeva, O. N.; Milyukov, V. A.; Sinyashin, O. G. Crystal Packing of Ammonium Salts of Arylenebis(phenylphosphinic) Acids*. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed. Izv. Akad. Nauk. Seriya Khimicheskaya* **2014**, 63 (1), 182–186.
- (41) Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D. Shape Maps and Polyhedral Interconversion Paths in Transition Metal Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (17–18 SPEC. ISS.), 1693–1708.
- (42) Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. Mapping the Stereochemistry and Symmetry of Tetracoordinate Transition-Metal Complexes. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, 10 (1), 190–207.
- (43) Berry, R. S.; Stephen Berry, R. Correlation of Rates of Intramolecular Tunneling Processes, with Application to Some Group V Compounds. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32 (3).
- (44) Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gillespie, P.; Ramirez, F. Berry Pseudorotation and Turnstile Rotation. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4 (8), 288–296.
- (45) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen-sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of aqua[1,7-bis(N-Methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-Dithiaheptane]copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1984**, 0 (7), 1349–1356.
- (46) Bailar, J. C. Some Problems in the Stereochemistry of Coordination Compounds. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 8, 165–175.

- (47) Nugent, J. W.; Lee, H. S.; Reibenspies, J. H.; Hancock, R. D. Spectroscopic, Structural, and Thermodynamic Aspects of the Stereochemically Active Lone Pair on lead(II): Structure of the lead(II) Dota Complex. *Polyhedron* **2015**, *91*, 120–127.
- (48) Persson, I.; Lyczko, K.; Lundberg, D.; Eriksson, L.; / A. P. Coordination Chemistry Study of Hydrated and Solvated Lead(II) Ions in Solution and Solid State. *Inorg. Chem* **2011**, *50*, 1058–1072.
- (49) Shimoni-Livny, L.; Glusker, J. P. P.; Bock, C. W. W. Lone Pair Functionality in Divalent Lead Compounds. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (8), 1853–1867.
- (50) Walsh, A.; Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Watson, G. W. Chemical Society Reviews Stereochemistry of Post-Transition Metal Oxides: Revision of the Classical Lone Pair Model Stereochemistry of Post-Transition Metal Oxides: Revision of the Classical Lone Pair Model. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev* **2011**, *40* (40), 4455–4463.
- (51) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25* (5), 925–946.
- (52) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (53) O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database Of, and Symbols For, Crystal Nets. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1782–1789.
- (54) Batten, S. R.; Robson, R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37* (11), 1460–1494.
- (55) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann, 2013.
- (56) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (57) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L. G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (39), 395502.
- (58) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (3), 453–457.
- (59) Hamann, D. R. Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotentials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *88* (8).
- (60) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*.
- (61) Microsoft. Microsoft Excel. 2013.
- (62) Rietveld, H. M.; IUCr. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2* (2), 65–71.
- (63) Coelho, A. A. Topas: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. 2005.
- (64) Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 9–18.
- (65) Boyd, E. A.; Boyd, M. E. K.; Loh, V. M. Facile Synthesis of Functionalised Phenylphosphinic Acid Derivatives. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (10), 1651–1654.
- (66) Gutz, I. G. R. Programa CurTiPot - pH E Curvas de Titulação Potenciométrica:

- Análise E Simulação. 2016.
- (67) Jackson, R. F. Equilibrium in the System: Lead Acetate, Lead Oxide, Water, At 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 36 (11), 2346–2357.
- (68) Wiberg, N. *Holleman-Wiberg's Inorganic Chemistry*; Academic Press: New York, 2001.
- (69) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (1), 26–39.
- (70) Chen, K. C.; Wang, C. W.; Lee, Y. I.; Liu, H. G. Nanoplates and Nanostars of β -PbO Formed at the Air/water Interface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, 373 (1–3), 124–129.
- (71) de Levie, R. General Expressions for Acid–Base Titrations of Arbitrary Mixtures. *Anal. Chem.* **1996**, 68 (4), 585–590.
- (72) Samuels, A. C.; Victor, E. M.; Clark, A. E.; Wall, N. A. Rh(III) Extraction by Phosphinic Acids from Nitrate Media. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, 33 (4), 418–428.
- (73) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1257–1283.
- (74) Donaruma, L. G.; Block, B. P.; Loening, K. L.; Platé, N.; Tsuruta, T.; Buschbeck, K. C.; Powell, W. H.; Reedijk, J. Nomenclature for Regular Single-Strand and Quasi Single-Strand Inorganic and Coordination Polymers (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57 (1), 149–168.
- (75) *Compendium of Macromolecular Nomenclature*; Metanomski, W. V, Ed.; Blackwell Science Inc., 1990.
- (76) *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*; Neil G Connelly, Ture Damhus, Richard M Hartshorn, A. T. H., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2005.
- (77) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Terminology of Metal–organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85 (8), 1715–1724.
- (78) Catalano, J.; Murphy, A.; Yao, Y.; Yap, G. P. A.; Zumbulyadis, N.; Centeno, S. A.; Dybowski, C.; Schreckenbach, G.; Kroeker, S.; Patterson, H. H.; et al. Coordination Geometry of Lead Carboxylates – Spectroscopic and Crystallographic Evidence. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (5), 2340–2347.
- (79) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenb, D. J. Gaussian 09. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA 2010.
- (80) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. W. NBO.
- (81) George A. Jeffrey; Jeffrey., G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, 1st ed.; Oxford University Press: New York, U.K., 1997; Vol. 76.
- (82) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 (3), 441–451.
- (83) Brouns, E.; Visser, J. W.; de Wolff, P. M.; IUCr. An Anomaly in the Crystal Structure of Na_2CO_3 . *Acta Crystallogr.* **1964**, 17 (5), 614–614.
- (84) Papageorgiou, N.; Ferro, Y.; Salomon, E.; Allouche, a.; Layet, J.; Giovanelli, L.; Le Lay, G. Geometry and Electronic Structure of Lead Phthalocyanine:

- Quantum Calculations via Density-Functional Theory and Photoemission Measurements. *Phys. Rev. B* **2003**, 68 (23), 1–10.
- (85) Spek, A. L. Structure Validation in Chemical Crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, 65 (2), 148–155.
- (86) Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (23), 8900–8902.
- (87) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Férey, G. How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (46), 7751–7754.
- (88) Özen, A. S.; De Proft, F.; Aviyente, V.; Geerlings, P. Interpretation of Hydrogen Bonding in the Weak and Strong Regions Using Conceptual DFT Descriptors. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (17), 5860–5868.
- (89) Atkins, P. W. (Peter W.; De Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, NY, 2006.
- (90) Rockland, L. Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5 and 40 C. *Anal. Chem.* **1960**, 32 (10), 1375–1376.
- (91) Šesták, J.; Berggren, G. Study of Kinetics of the Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperatures. *Thermochim. Acta* **1971**, 3 (1), 1–12.
- (92) Khawam, A.; Flanagan, R. D. Solid-State Kinetic Models: Basic and Mathematical Fundamentals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (35), 17315–17328.
- (93) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, 8 (2), 212–224.
- (94) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7 (12), 1103–1112.
- (95) Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9 (2), 177–184.
- (96) Erofe'ev, B. V. Generalized Equation of Chemical Kinetics and Its Application in Reactions Involving Solids. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1946**, 52, 511–518.
- (97) HANCOCK, J. D.; SHARP, J. H. Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55 (2), 74–77.
- (98) Robin J. Francis, †; Stephen O'Brien, †; Andrew M. Fogg, †; P. Shiv Halasyamani, †; Dermot O'Hare, *, †; Thierry Loiseau, ‡ and; Férey†, G. Time-Resolved In-Situ Energy and Angular Dispersive X-Ray Diffraction Studies of the Formation of the Microporous Gallophosphate ULM-5 under Hydrothermal Conditions. **1999**.
- (99) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9–10), 1051–1069.
- (100) Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (39), 13519–13521.
- (101) Kostiner, E.; Jespersen, N. D. *Chemistry*, Barron's, 2003.
- (102) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed.; CRC Press, 2007.
- (103) Bruker Biospin. TopSpin 3.2 User Manual. 2010.

- (104) Mason, J. Conventions for the Reporting of Nuclear Magnetic Shielding (or Shift) Tensors Suggested by Participants in the NATO ARW on NMR Shielding Constants at the University of Maryland, College Park, July 1992. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. Academic Press 1993, pp 285–288.
- (105) Herzfeld, J.; Berger, A. E. Sideband Intensities in NMR Spectra of Samples Spinning at the Magic Angle. *J. Chem. Phys.* **1980**, *731* (10), 6021–1800.
- (106) Un, S.; Klein, M. P. Study of ³¹P NMR Chemical Shift Tensors and Their Correlation to Molecular Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (14), 5119–5124.
- (107) Harris, R.; Merwin, L.; Hägele, G. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of a Series of Phosphonic and Phosphinic Acids. *J. Chem. Soc.* **1989**, *85* (6), 1409–1423.
- (108) Paasch, S.; Thomas, B.; Krüger, K. P-31 Solid State Nuclear Magnetic Resonance Investigations on Cyclophosphazenes. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2006**.
- (109) Eichele, K. HBA — Herzfeld-Berger Analysis. **2015**.

ANEXOS

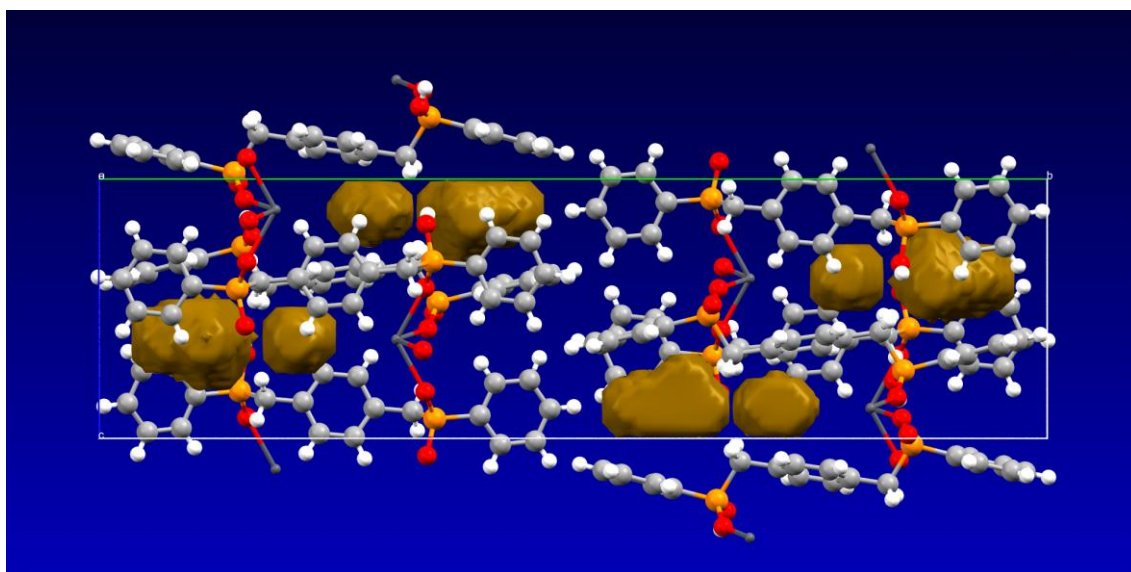


Figura A 1. Vacâncias (amarelo) presentes em 7. As Vacâncias menores possuem 9 \AA^3 e as Vacâncias maiores possuem 27 \AA^3 , totalizando 144 \AA^3 por cela, ou 3.8% do volume da cela. O volume das Vacâncias foi estimado usando uma sonda com 1.2 \AA de raio com o auxílio do programa Mercury.⁵⁸

Tabela A 1. Dados das titulações do 1,4- α,α' -xilenodilabis(ácido fenilfosfínico) (H_2XBPP) $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com $NaOH$ $9,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Volume (mL)	pH			Volume (mL)	pH		
	Titulação 1	Titulação 2	Titulação 3		Titulação 1	Titulação 2	Titulação 3
0,00	2,90	2,91	2,91	2,30	4,06	4,05	4,06
0,05	2,91	2,92	2,92	2,35	4,09	4,08	4,09
0,10	2,93	2,94	2,94	2,40	4,12	4,11	4,12
0,15	2,94	2,95	2,95	2,45	4,15	4,15	4,16
0,20	2,96	2,96	2,96	2,50	4,19	4,18	4,19
0,25	2,97	2,98	2,98	2,55	4,22	4,21	4,22
0,30	2,99	2,99	2,99	2,60	4,25	4,25	4,26
0,35	3,00	3,01	3,01	2,65	4,29	4,28	4,29
0,40	3,02	3,02	3,03	2,70	4,32	4,31	4,32
0,45	3,04	3,04	3,04	2,75	4,36	4,35	4,36
0,50	3,05	3,05	3,06	2,80	4,39	4,39	4,39
0,55	3,07	3,07	3,08	2,85	4,43	4,42	4,42
0,60	3,09	3,09	3,10	2,90	4,47	4,46	4,46
0,65	3,11	3,11	3,12	2,95	4,51	4,50	4,50
0,70	3,13	3,14	3,14	3,00	4,55	4,55	4,55
0,75	3,15	3,16	3,16	3,05	4,59	4,59	4,59
0,80	3,17	3,18	3,18	3,10	4,64	4,64	4,63
0,85	3,19	3,20	3,20	3,15	4,69	4,69	4,68
0,90	3,22	3,22	3,22	3,20	4,74	4,75	4,74
0,95	3,24	3,24	3,25	3,25	4,80	4,81	4,82
1,00	3,27	3,27	3,27	3,30	4,86	4,87	4,89
1,05	3,29	3,30	3,30	3,35	4,92	4,92	4,95
1,10	3,32	3,32	3,32	3,40	5,00	5,00	5,03
1,15	3,35	3,34	3,35	3,45	5,08	5,10	5,13
1,20	3,38	3,37	3,37	3,50	5,18	5,23	5,26
1,25	3,41	3,40	3,40	3,55	5,30	5,39	5,42
1,30	3,44	3,43	3,44	3,60	5,47	5,64	5,67
1,35	3,47	3,46	3,47	3,65	5,72	6,24	6,27
1,40	3,51	3,49	3,49	3,70	6,32	9,36	9,35
1,45	3,55	3,52	3,52	3,75	9,34	9,76	9,75
1,50	3,59	3,56	3,56	3,80	9,74	9,96	9,95
1,55	3,63	3,59	3,59	3,85	9,94	10,10	10,11
1,60	3,66	3,63	3,63	3,90	10,08	10,20	10,21
1,65	3,68	3,66	3,66	3,95	10,18	10,28	10,30
1,70	3,71	3,69	3,69	4,00	10,26	10,35	10,36
1,75	3,74	3,72	3,72	4,05	10,33	10,41	10,43
1,80	3,77	3,74	3,74	4,10	10,39	10,46	10,47
1,85	3,80	3,77	3,77	4,15	10,44	10,51	10,52
1,90	3,82	3,82	3,81	4,20	10,49	10,55	10,57
1,95	3,85	3,85	3,84	4,25	10,53	10,59	10,60
2,00	3,88	3,88	3,87	4,30	10,57	10,62	10,64
2,05	3,91	3,91	3,90	4,35	10,60	10,66	10,67
2,10	3,94	3,94	3,93	4,40	10,63	10,68	10,69
2,15	3,97	3,96	3,96	4,45	10,66	10,71	10,72
2,20	4,00	3,99	4,00	4,50	10,69	10,72	10,73
2,25	4,03	4,02	4,03				

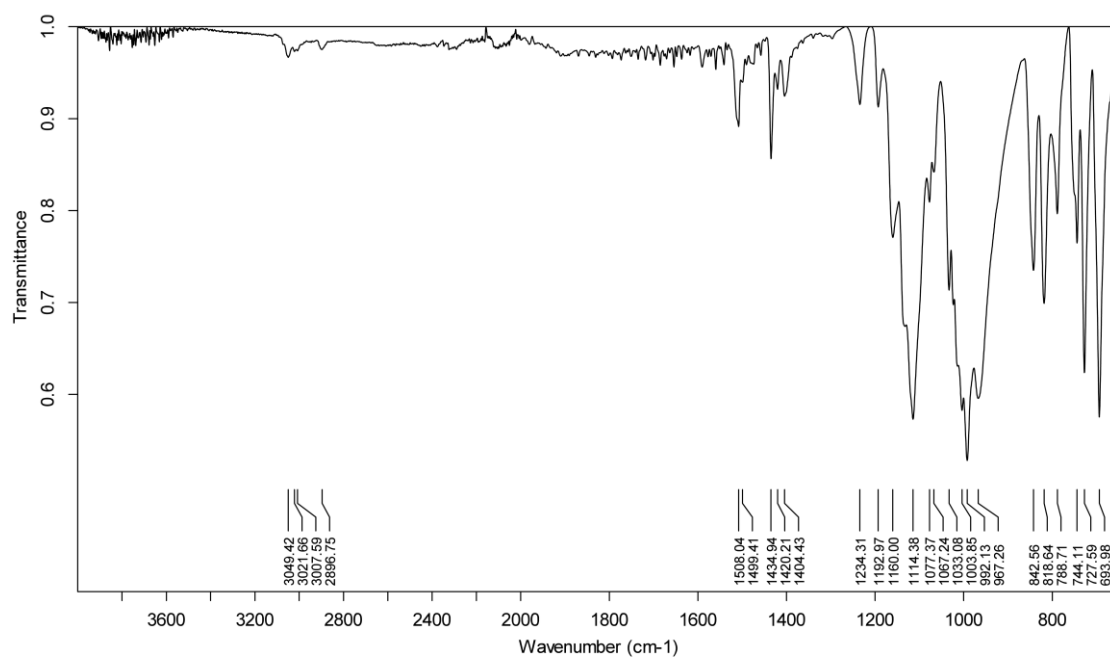


Figura A 2. Espectro de infravermelho do composto 1 na região de 650 a 4000 cm⁻¹.

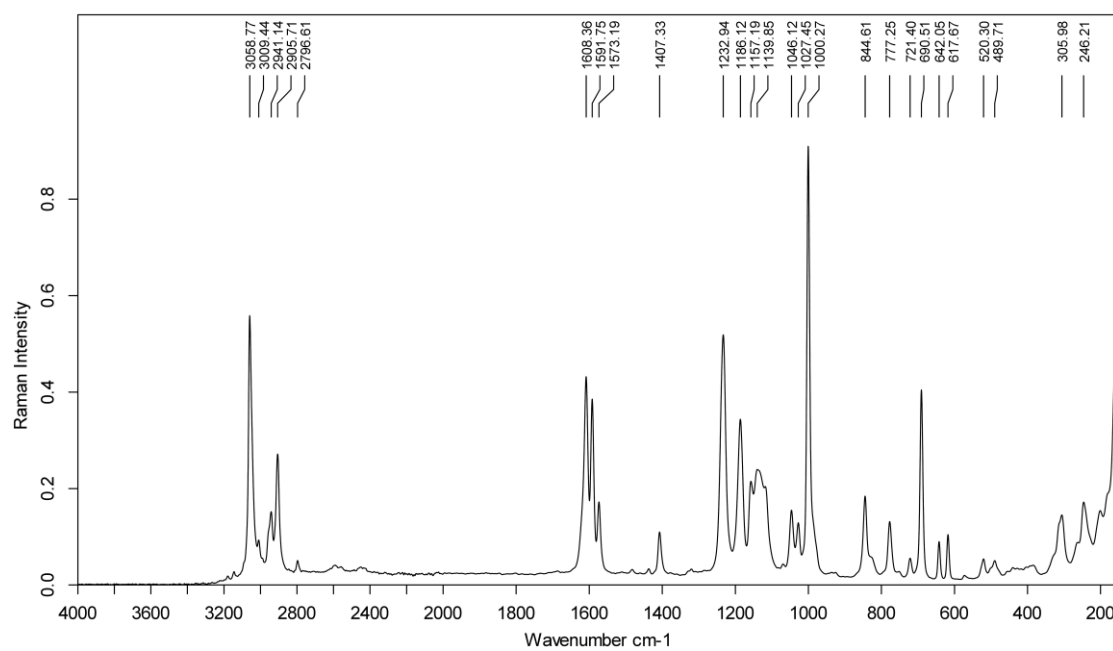


Figura A 3. Espectro Raman do composto 1 na região de 150 a 4000 cm⁻¹.

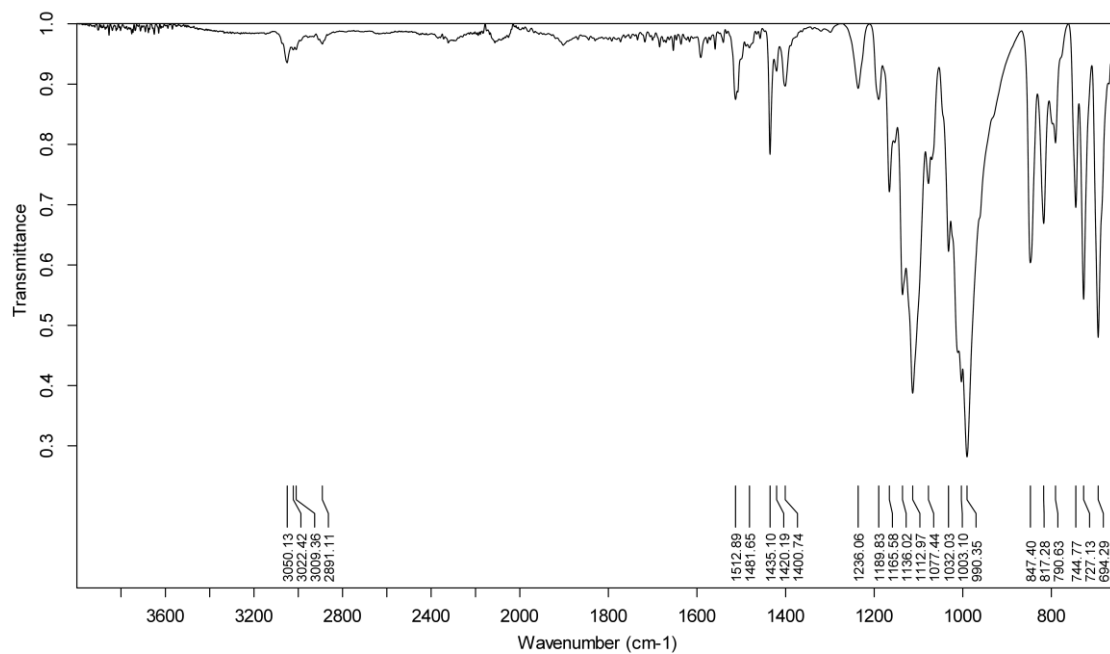


Figura A 4. Espectro de infravermelho do composto **5** na região de 650 a 4000 cm⁻¹.

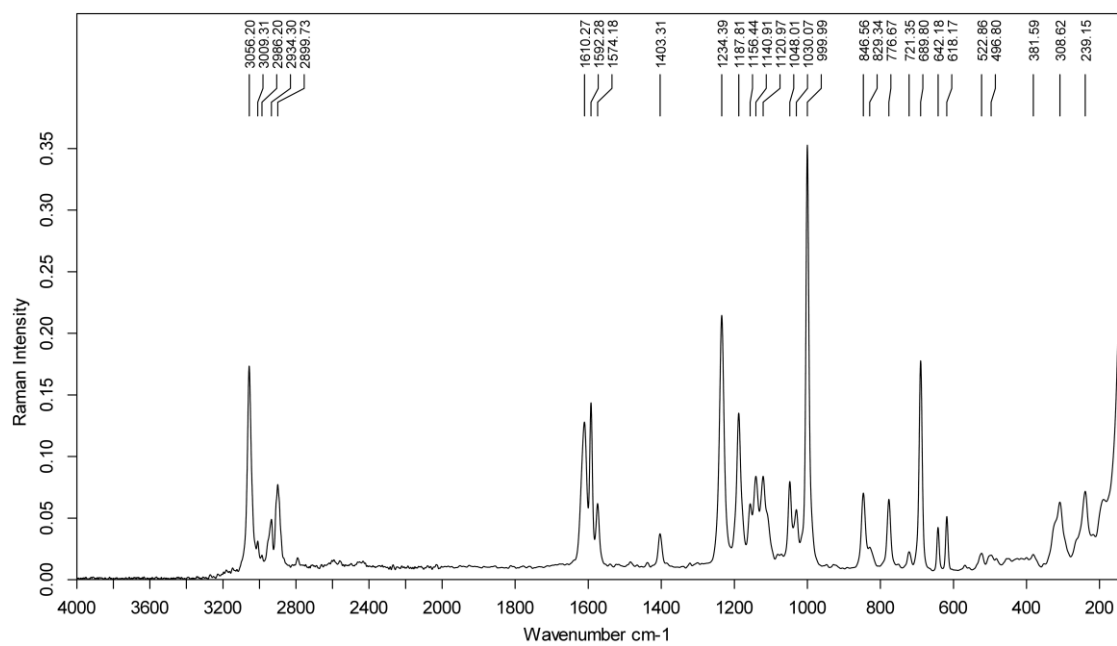


Figura A 5. Espectro Raman do composto **5** na região de 150 a 4000 cm⁻¹.

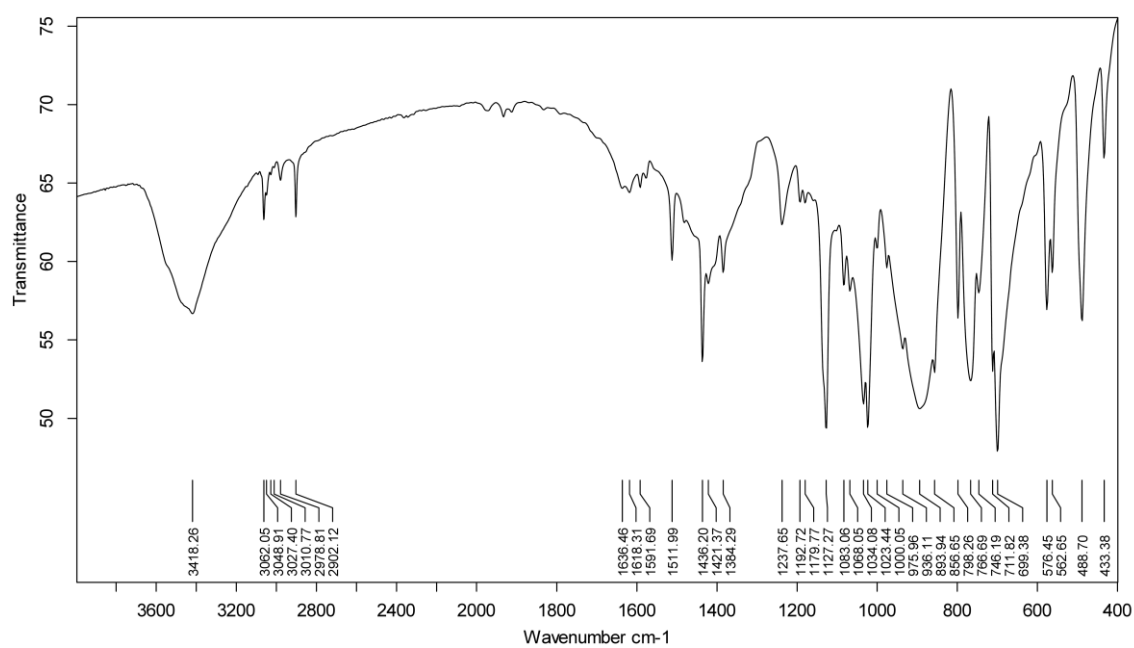


Figura A 6. Espectro de infravermelho do composto **7** na região de 650 a 4000 cm^{-1} .

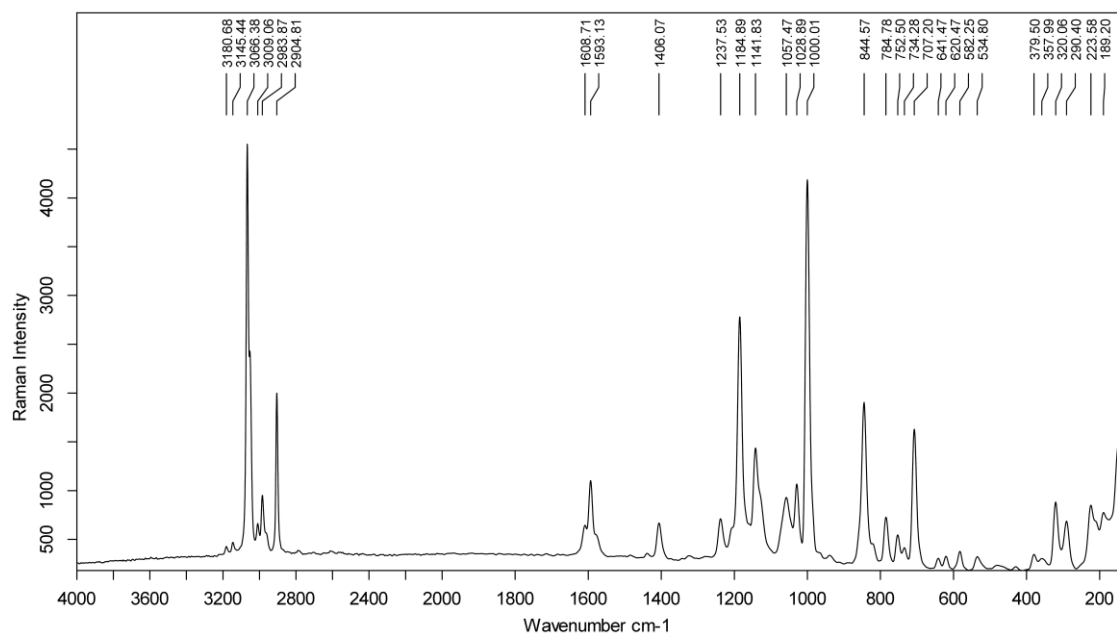


Figura A 7. Espectro Raman do composto **7** na região de 150 a 4000 cm^{-1} .