

# Clatratos de Werner como Materiais Moleculares para Adsorção e Dessorção Reversível de Nitrobenzeno.

Catiúcia R. M. O. Matos<sup>1</sup> (PG), Rana Sani<sup>2</sup> (PQ), Shi-Qiang Wang<sup>2</sup> (PG), Michael J. Zaworotko<sup>2</sup> (PQ), Célia M. Ronconi<sup>1,\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense (UFF), Outeiro de São João Batista, s/n, Campus do Valonguinho, Centro, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Química/Instituto Bernal, Universidade de Limerick, Castletroy Co, Limerick, Y94T9PX, Irlanda.

\*e-mails: catiuciarodrigues@id.uff.br e cmronconi@id.uff.br

Palavras Chave: Complexo de Werner, Clatratos de Werner, Material Molecular, Transição de Fase Cristalina, Nitrobenzeno.

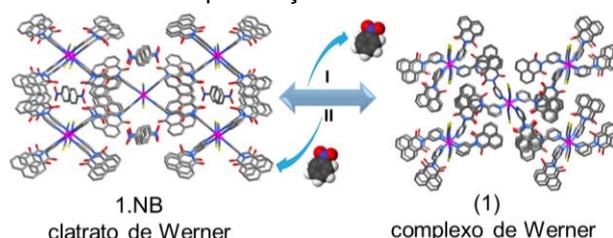
## Introdução

Os clatratos de Werner possuem habilidade de aprisionarem moléculas convidadas<sup>1</sup> devido a modificação estrutural de uma fase fechada ( $\text{MX}_2\text{L}_4$ )<sup>2</sup> para uma fase aberta (clatrato -  $\text{MX}_2\text{L}_4.n\text{G}$ , onde G é a molécula convidada). Em 1957, Schaeffer e colaboradores<sup>3</sup> observaram a capacidade de captura e separação seletiva de compostos orgânicos por complexos de Werner. No contexto de problemas ambientais (contaminação de água e solos) e processos industriais (separação de isômeros),<sup>4</sup> complexos de Werner “renasceram” como esponjas moleculares para absorção e liberação reversíveis e seletivas de compostos aromáticos. Neste trabalho foram obtidos um complexo e cinco clatratos de Werner de Co(II) e Ni(II). A partir de estudos cristalográficos e análises térmicas do clatrato 1.NB, foram observadas transições de fase cristalina devido à liberação e absorção reversíveis de nitrobenzeno (NB) a partir de uma estrutura aberta (fase  $\delta$ ) para uma estrutura fechada (phase  $\alpha$ ), contendo NB dentro de canais 1D.

## Resultados e Discussão

Os clatratos obtidos neste trabalho apresentaram as seguintes moléculas convidadas: nitrobenzeno (NB), orto-xileno (OX) ou 1,2-diclorobenzeno (1,2-DCB) dentro de seus canais 1D. Uma transformação de fase de monocristal para monocristal reversível em meio sólido/líquido foi identificada para um dos clatratos de Werner (1.NB). Nesta transição, o clatrato libera NB por ativação térmica (I), formando o complexo 1. A exposição da fase do complexo 1 em NB (II) regenera o clatrato 1.NB reversivelmente sem colapso estrutural (Figura 1). Medidas de difração de raios X de monocristal, policristal e análise termogravimétrica das fases 1 e 1.NB, antes e após os processos I e II, revelaram uma transição estrutural como resposta observada à presença de NB, que por sua vez funciona como estímulo aplicado. Na estrutura cristalina da fase aberta e

fechada foi observada a presença de ligações de hidrogênio não clássicas  $\text{CH}\cdots\text{S}$ ,  $\text{CH}\cdots\text{O}$ , bem como interações  $\pi\cdots\pi$  e  $\text{CH}\cdots\pi$  formadas reversivelmente na ausência e na presença do NB.



**Figura 1.** Representação esquemática da transformação de fase reversível na ausência e presença de nitrobenzeno (NB). I: remoção térmica de NB a partir do clatrato 1.NB,  $[\text{Co}(\text{L})_4(\text{NCS})_2] \cdot 2(\text{NB})$ ; e II: absorção de NB pelo complexo 1,  $[\text{Co}(\text{L})_4(\text{NCS})_2]$ .

## Conclusões

O complexo de Werner 1 é considerado como um Material Molecular Estímulo-Responsivo, pois a fase fechada do complexo 1 foi capaz absorver moléculas de NB, resultando uma transformação de fase para uma estrutura aberta, 1.NB (clatrato). O comportamento reversível de mudança de fase está relacionado à natureza das interações supramoleculares entre o complexo (hospedeiro) e o NB. Em aplicações ambientais este material pode ser um candidato potencial para a remoção de NB de efluentes industriais.

## Agradecimentos

Science Foundation Ireland (SFI), Instituto Bernal/ Universidade de Limerick, CAPES, CNPq, Faperj.

- (1) Lusi, M.; Barbour, L. J. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (26), 2634.
- (2) Wicht, M. M.; Su, H.; Báthori, N. B.; Nassimbeni, L. R. *CrystEngComm* **2016**, 18 (14), 2509.
- (3) Schaeffer, W. D.; Dorsey, W. S.; Skinner, D. A.; Christian, C. *G. J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79 (22), 5870.
- (4) Lusi, M.; Barbour, L. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (16), 3928.