Química dos pseudohaletos: Preparação, caracterização e estrutura cristalina de tricianometaneto de bário $Ba(C_4N_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Karl E. Bessler[1*] (PQ), Javier Ellena[2] (PQ), Lincoln L. Romualdo[3] (PG), Maria José de A. Sales[1] (PQ)

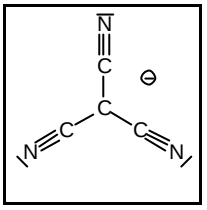
[1] Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-770 Brasília DF, [2]Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13660-970 São Carlos SP, [3]Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos SP.

[*]bessler@unb.br

Palavras Chave: *Pseudohaletos, tricianometaneto de bário, estrutura cristalina.*

Introdução

O ânion tricianometaneto $[C(CN)_3]^-$ apresenta uma variedade de modos de coordenação, resultando em interessantes estruturas cristalinas reticuladas [1]. Dando prosseguimento às nossas pesquisas com tricianometanetos de metais não transicionais [2], apresentamos aqui o primeiro exemplo de um tricianometaneto de um metal alcalino terroso. O composto titular é caracterizado por espectrometria no infravermelho e por análise termogravimétrica. A estrutura cristalina é determinada por difratometria de raios X em monocristal.



Resultados e Discussão

O composto titular foi preparado a partir de tricianometaneto de prata e cloreto de bário em meio aquoso. O espectro no iv apresenta as características do tricianometaneto ($\nu C{\equiv}N$ 2193, $\delta C{-}\ C{\equiv}N$ 570 cm^{-1}) e de água (νOH_2 3361, δOH_2 1631 cm^{-1}). A análise de TG mostra a perda de H_2O a 76 °C e decomposição total a partir de 360 °C. Cristais adequados para difratometria foram obtidos por evaporação lenta de uma solução aquosa. Cristaliza no grupo espacial monoclínico $P2_1/n$ com a = 6,9553(2), b = 10,7462(3), c = 17,5447(5) A, b = 97,407(2) ° e Z = 4. Os fatores finais de refinamento são $R1$ = 0,0332 e $wR2$ = 0,0730. As distâncias de Ba–N variam entre 2,846 e 2,989 A e as de Ba–O entre 2,812 e 2,912 A. O cátion de Ba apresenta número de coordenação nove, sendo coordenado por cinco átomos de nitrogênio dos ânions tricianometanetos e quatro átomos de oxigênio das moléculas de água. A estrutura contém dois ânions tricianometanetos não equivalentes. O primeiro coordena através de seus três átomos de nitrogênio, o segundo tem apenas dois átomos de nitrogênio coordenados ao bário. Todos os tricianometanetos encontram-se paralelos ao plano bc. Os ângulos das ligações Ba–N–C apresentam valores entre 122,0 e 173,8° As moléculas de água são coordenadas em forma de ponte dando lugar a unidades de $Ba_2(H_2O)_4$. São observadas ligações de hidrogênio O–H–N entre as moléculas de H_2O e o átomo de nitrogênio não coordenado de um tricianometaneto.

Conclusões

Ao contrário do respectivo composto de chumbo, o tricianometaneto cristaliza em forma de um dihidrato que apresenta uma estrutura cristalina reticulada peculiar contendo unidades de $Ba_2(H_2O)_4$.

Agradecimentos

CNPq, FAP-DF, FAPESP

---

[1] Golub, A.M.; Köhler, H.; Skopenko, V.V. *The Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam **1987**.

[2] Deflon, V.M.; Lopes, C.C.S.; Bessler, K.E.; Romualdo, L.L.; Niquet, E. Z.. *Naturforsch.*. **2006, *61b,*** 1.

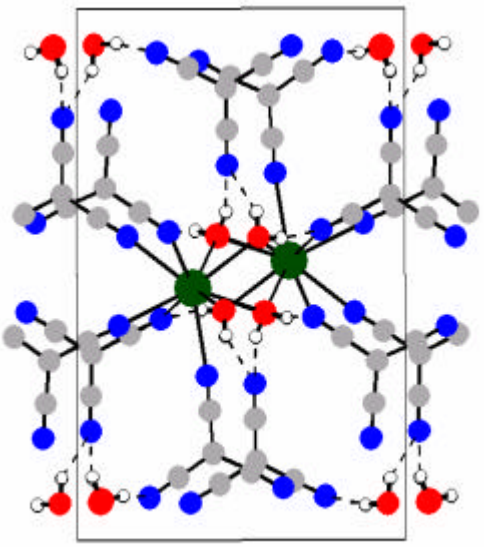


Figura 1. Projeção da cela unitária perpendicular ao eixo *a*.