Komplexe mit aromatischen Carbonsäuren, IV [1]

$\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Eine neue Schichtstruktur

Complexes with Aromatic Carboxylic Acids, IV [1]

$\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – A Novel Layer Structure

Christian Robl

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E.-O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 993–997 (1988); eingegangen am 11. April 1988

Pyromellitate, Layer Structure, Preparation, Hydrogen Bonding

Single crystals of $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were grown in aqueous silica gel. Ca^{2+} has CN 6+2. The coordination polyhedron is formed by three water molecules and five oxygen atoms of carboxylate groups. Six oxygen atoms are closely bound (235,9–243,9 pm), the two remaining coordination partners are considerably more remote from Ca^{2+} (268,2 and 273,8 pm). COO^- groups chelate Ca^{2+} in an asymmetric manner, but the C–O bond lengths do not differ markedly (125,2–126,3 pm). The connection of Ca^{2+} with $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ leads to rigid layers. Adjacent layers are interlinked by hydrogen bonds. Those oxygen atoms which are weakly bound to Ca^{2+} are favoured as proton acceptors in hydrogen bonds. The COO^- groups are tilted differently against the C_6 -ring plane. One is approximately coplanar, but the other is oriented almost perpendicularly.

Einleitung

Polyfunktionelle Liganden wie z. B. die Anionen von Benzolcarbonsäuren bieten sich als Komponenten zum Aufbau polymerer Koordinationsverbindungen an. Dabei bilden sich häufig Strukturen, die wegen ihrer festkörperchemischen Eigenschaften großes Interesse verdienen. Als aktuelles Beispiel sei hier $\text{Zn}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [2] (Zinkpyromellitat-Heptahydrat) erwähnt. Diese Verbindung vereint die typischen Merkmale einer Schichtstruktur mit denen von Kationenaustauschern und zeolithartigen Gerüsten.

Um die Eigenschaften derartiger Verbindungen in Zukunft mit größerer Zuverlässigkeit als heute möglich voraussagen zu können, wurde mit systematischen Untersuchungen begonnen, welche zum Ziele haben, strukturbestimmende Faktoren in Hinblick auf die Art der verwendeten Kationen und polyfunktionellen Anionen abzuleiten.

Die Substanzklasse der Benzolcarbonsäuren bietet sich hierbei besonders an, da sie eine stattliche Anzahl von Verbindungen umfaßt, die sich vielfältig sowohl bezüglich des Substitutionsmusters als auch durch die Zahl der am C_6 -Ring gebundenen Carboxylgruppen unterscheiden. Im folgenden wird

ein anorganisches Derivat der Pyromellitsäure (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure) der Zusammensetzung $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ näher beschrieben.

Experimentelles

Einkristalle von $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in wässrigem Kieselgel gezüchtet. Dazu wurden 10 ml 2 M CH_3COOH mit 2 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ langsam auf pH 5 eingestellt und anschließend mit 50 ml 0,05 M Natriumpyromellitatlösung versetzt. Diese Mischung wurde auf Reagenzgläser verteilt, wo sie erstarren konnte. Die erstarrten Gele wurden mit je 4 ml 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ überschichtet. Es bildeten sich schließlich klare, farblose Kristalle, die eine Größe von bis zu 1 mm erreichten.

Elementaranalyse

Ber. Ca 18,29 C 27,40 H 3,22,

Gef. Ca 18,57 C 27,30 H 3,33.

Differentialthermoanalytische Untersuchungen wiesen auf zwei endotherme Vorgänge hin, die offenbar der Kristallwasserabgabe zugeordnet werden können. Der erste erstreckte sich über den Bereich von 100–140 °C, an den sich ein weiterer endothermer Prozeß von geringerer Wärmetönung zwischen 150 und 180 °C anschloß. Bis 500 °C ließen sich thermoanalytisch keine weiteren Veränderungen nachweisen. Das IR-Spektrum des DTA-Rückstandes zeigte die für Pyromellitate typischen Absorptionsbanden.

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 582,5(1) \text{ pm}$; $\alpha = 112,528(7)^\circ$ $b = 771,8(1) \text{ pm}$; $\beta = 101,286(7)^\circ$ $c = 967,3(1) \text{ pm}$; $\gamma = 97,58(1)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 383,51 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Molekulargewicht	438,37 g/mol
Dichte	$D_x = 1,90 \text{ g/cm}^3$ $D_m = 1,91 \text{ g/cm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	$Z = 1$
linearer Schwächungskoeff.	$7,62 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$
θ_{max}	30°
symmetrieunabhängige Reflexe	2215 (aus 2373)
R_{int}	0,72%
davon $ F < 2,5\sigma_{ F }$	105 (nicht verwendet)
Korrekturen	LP-, numerische Absorptions- und empirische Extinktionskorrektur
Verhältnis Anzahl der Reflexe/ Anzahl der Parameter	14,4
R-Werte	$R = 2,51\%$ $R_w = 2,41\%$ $R_g = 2,60\%$
Gewichtung	$w = 2,5565/\sigma_{ F }^2$
Maxima der letzten Differenz- fouriersynthese	$+0,39/-0,31 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Tab. I. Kristallographische Daten für $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Röntgenintensitäten wurden an einem Einkristall von $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mittels eines Siemens-AED 2 (MoK α , Graphitmonochromator) bis zu $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ gemessen. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (SHELX-76 [3]). Differenzfouriersynthesen enthüllten die Positionen sämtlicher H-Atome, die mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Verfeinerungszyklen mit-

eingeschlossen wurden. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I, die Atomkoordinaten in Tab. II zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung wurden beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter CSD 53116 hinterlegt.

Tab. II. Atomkoordinaten für $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	U/U _{eq}
Ca	,0500(1)	,08774(4)	,34059(3)	,0143
O(w1)	,2720(3)	,2676(2)	,2328(2)	,0345
O(w2)	,8374(3)	,3125(2)	,4835(2)	,0339
O(w3)	,7171(3)	,0696(2)	,1442(2)	,0324
O(11)	,2610(2)	,8319(2)	,2944(1)	,0249
O(12)	,0995(2)	,8384(2)	,0707(1)	,0246
O(21)	,3894(2)	,3819(1)	,5837(1)	,0203
O(22)	,7933(2)	,8719(1)	,3933(1)	,0171
C(1)	,2333(3)	,7758(2)	,1510(2)	,0156
C(2)	,6594(3)	,7067(2)	,3360(1)	,0139
C(3)	,3713(3)	,6324(2)	,0739(2)	,0133
C(4)	,5695(3)	,6016(2)	,1613(1)	,0126
C(5)	,6966(3)	,4703(2)	,0874(2)	,0144
H(C5)	,8399(31)	,4500(22)	,1461(17)	,0189
H(11)	,3756(44)	,3869(33)	,2973(25)	,0622
H(12)	,2021(45)	,2630(32)	,1521(25)	,0634
H(21)	,2148(55)	,6160(36)	,5289(31)	,0856
H(22)	,7568(53)	,2650(39)	,5208(31)	,0907
H(31)	,2419(49)	,9085(36)	,9161(27)	,0732
H(32)	,3983(49)	,8967(35)	,8328(27)	,0695

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Kristallstruktur (Raumgruppe $P\bar{1}$) ist Ca^{2+} von acht Sauerstoffatomen koordiniert, wovon drei den Kristallwassermolekülen angehören und fünf aus Carboxylatgruppen stammen. Zwei Carboxylatsauerstoffatome (O(12), O(21)) sind deutlich weiter von Ca^{2+} entfernt (268,2 und 273,8 pm; Tab. III) als die übrigen Koordinationspartner, so daß die Koordinationszahl mit 6+2 angegeben werden muß. Nach der Methode von Brown [4] errechnet sich für alle acht Bindungspartner eine Bindungsordnung von 2,03. Bei den stärker an Ca^{2+} gebundenen Koordinationspartnern liegen die Ca–O-Bindungslängen in dem relativ engen Intervall von 235,9–243,9 pm. Je zwei Koordinationspolyeder sind durch eine gemeinsame Kante (O(22)–O(22); Abb. 1) miteinander verknüpft. Der Ca–Ca-Abstand beträgt hierbei 392,2 pm.

Aus Abb. 2 wird ersichtlich, daß die Carboxylatgruppen Ca^{2+} in stark asymmetrischer Weise chelat-

Tab. III. Die Koordination des Ca^{2+} (Abstände in pm, Winkel in Grad, w = Wassersauerstoffatom).

		Bindungsordnung
Ca-O(22)	235,9(1)	0,3189
Ca-O(w3)	238,1(2)	0,3033
Ca-O(11)	240,6(1)	0,2867
Ca-O(w1)	241,9(1)	0,2784
Ca-O(w2)	241,9(1)	0,2784
Ca-O(22)'	243,9(1)	0,2663
Ca-O(12)	268,2(1)	0,1595
Ca-O(21)	273,8(1)	<u>0,1426</u>
Ca-Ca'	392,2(1)	2,0341

Winkel A–Ca–B

A/B	O(22)/O(w3)	88,34(3)
	O(22)/O(11)	80,35(3)
	O(22)/O(w1)	168,53(5)
	O(22)/O(w2)	81,86(3)
	O(22)/O(22)'	70,34(3)
	O(22)/O(12)	98,69(3)
	O(22)/O(21)	118,77(3)
	O(w3)/O(11)	120,57(4)
	O(w3)/O(w1)	83,05(4)
	O(w3)/O(w2)	76,41(5)
	O(w3)/O(22)'	148,02(4)
	O(w3)/O(12)	74,02(4)
	O(w3)/O(21)	134,81(3)
	O(11)/O(w1)	97,52(4)
	O(11)/O(w2)	154,80(4)
	O(11)/O(22)'	80,13(3)
	O(11)/O(12)	51,05(3)
	O(11)/O(21)	100,34(3)
	O(w1)/O(w2)	103,33(4)
	O(w1)/O(22)'	120,59(4)
	O(w1)/O(12)	71,69(4)
	O(w1)/O(21)	72,68(4)
	O(w2)/O(22)'	77,16(4)
	O(w2)/O(12)	150,38(4)
	O(w2)/O(21)	73,07(4)
	O(22)'/O(12)	131,17(3)
	O(22)'/O(21)	50,20(2)
	O(12)/O(21)	129,19(3)

Abb. 1. Jeweils zwei zueinander zentrosymmetrisch gelegene Koordinationspolyeder sind durch eine gemeinsame Kante verbunden. (w = Wasser-O-Atom; willkürlicher Zeichenradius für H; die langen Ca-O-Abstände sind durch offene Bindungsstäbe dargestellt.)

Abb. 2. Aus Ca^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ formt sich ein zweidimensional unendlicher Verband. (Wassermoleküle sind nicht abgebildet; die langen Ca-O-Abstände sind durch offene Bindungsstäbe dargestellt.)

artig koordinieren. Die dabei auftretenden Ca–O-Abstände sind sehr unterschiedlich. Ca–O(12) ist in der Ca-Koordinationssphäre der zweitlängste Abstand (268,2 pm), während Ca–O(11) zu den kürzesten zählt (240,6 pm). Ähnlich verhalten sich O(21) und O(22). O(21) ist locker gebunden (273,8 pm) und trägt nur *ca.* 7% zur Gesamtbindungsordnung bei. O(22) wirkt gegenüber Ca^{2+} zweibindig. Die zum Chelat gehörende Bindung ist etwas länger (243,9 pm) als die Ca–O-Bindung außerhalb der Chelateinheit (235,9 pm).

Aus Ca^{2+} und den Pyromellitat-Tetraanionen bildet sich der in Abb. 2 dargestellte Schichtverband.

Die Kristallwassermoleküle leisten zur Vernetzung durch koordinative Bindungen keinen Beitrag, sondern dienen lediglich der Ergänzung der Koordinationssphäre des Ca^{2+} .

Diese Schichtstruktur zeichnet sich offenbar durch besondere Festigkeit aus. Eine TLS-Analyse [5] zeigte, daß das Pyromellitat-Tetraanion praktisch keine Librationsbewegung ausführt. Die translatorische Auslenkung ist annähernd isotrop und von geringem Ausmaß (*ca.* 10 pm).

Das Pyromellitat-Tetraanion ist raumgruppenbedingt zentrosymmetrisch. Die Abweichungen von einer den Kohlenstoffatomen angepaßten Ebene

C(1)–O(11)	125,4(2)	C(3)–C(4)	139,6(2)
C(1)–O(12)	126,3(2)	C(3)–C(5)	139,5(2)
C(1)–C(3)	150,5(2)	C(4)–C(5)	139,1(2)
C(2)–O(21)	126,2(1)	C(5)–H(C5)	98(1)
C(2)–O(22)	125,2(1)		
C(2)–C(4)	151,0(1)		
O(11)–C(1)–O(12)	122,55(11)	C(2)–C(4)–C(3)	123,27(12)
O(11)–C(1)–C(3)	118,12(11)	C(2)–C(4)–C(5)	116,73(12)
O(12)–C(1)–C(3)	119,30(14)	C(3)–C(4)–C(5)	120,00(11)
O(21)–C(2)–O(22)	123,25(9)	C(3)–C(5)–C(4)	120,94(11)
O(21)–C(2)–C(4)	118,26(10)	C(3)–C(5)–H(C5)	118(1)
O(22)–C(2)–C(4)	118,27(10)	C(4)–C(5)–H(C5)	121(1)
C(1)–C(3)–C(4)	120,96(14)		
C(1)–C(3)–C(5)	119,97(12)		
C(4)–C(3)–C(5)	119,07(10)		

Tab. IV. Das Pyromellitat-Tetraanion (Abstände in pm, Winkel in Grad).

Abweichungen von „least-squares“-Ebenen:

Ebene I

Atome C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(1)', C(2)', C(3)', C(4)', C(5)'
(Gestrichene Atome gehen aus ungestrichenen durch Zentrosymmetrie hervor.)

Abweichungen (pm)	C(1)	,46	C(1)'	–,46
	C(2)	,25	C(2)'	–,25
	C(3)	–,72	C(3)'	,72
	C(4)	–,74	C(4)'	,74
	C(5)	–,22	C(5)'	,22

Ebene II

Atome C(1), C(3), O(11), O(12)

Abweichungen (pm) C(1) –,86 C(3) ,25 O(11) ,31 O(12) ,31

Ebene III

Atome C(2), C(4), O(21), O(22)

Abweichungen (pm) C(2) –2,71 C(4) ,77 O(21) ,97 O(22) ,97

Winkel zwischen den Ebenennormalen (°)

I/II 17,59 I/III 79,83 II/III 72,29

sind sehr gering (Tab. IV). Die Carboxylatgruppen bilden mit der erstgenannten Ebene stark unterschiedliche Diederwinkel aus. Eine COO^- -Gruppe steht fast senkrecht zum C_6 -Ring, wohingegen die andere in grober Näherung dazu coplanar orientiert ist. Die OCO-Winkel sind aufgeweitet (122,55 und 123,25°). Obwohl die Carboxylatsauerstoffatome verschiedenartig durch Ca^{2+} koordiniert sind, differieren die C–O-Bindungslängen nur um etwa 1 pm und sprechen somit für ungestörte Delokalisierung der π -Elektronen in den COO^- -Gruppen.

Dies wird bei Betrachtung der Protonendonor/akzeptorverhältnisse zwischen den Kristallwassermolekülen und den Carboxylatsauerstoffatomen verständlich (Tab. V). Wasserstoffbrückenbindungen wirken sowohl innerhalb ein und derselben Schicht als auch zwischen benachbarten Schichten. Zwischen

Tab. V. Wasser und H-Brücken (Abstände in pm, Winkel in Grad).

O(w1)–H(11)	93(2)	H(11)–O(w1)–H(12)	113(2)
O(w1)–H(12)	79(2)	O(w1)–H(11)–O(21)	174(2)
H(11)–O(21)	188(2)	O(w1)–H(12)–O(12)	158(2)
H(12)–O(12)	228(2)		
O(w1)–O(21)	281,1(1)		
O(w1)–O(12)	302,9(2)		
O(w2)–H(21)	70(2)	H(21)–O(w2)–H(22)	108(2)
O(w2)–H(22)	78(2)	O(w2)–H(21)–O(21)	177(3)
H(21)–O(21)	236(2)	O(w2)–H(22)–O(11)	147(2)
H(22)–O(11)	220(2)	O(w2)–H(22)–O(21)'	121(2)
H(22)–O(21)'	252(2)		
O(w2)–O(21)	306,5(1)		
O(w2)–O(11)	288,7(2)		
O(w2)–O(21)'	300,0(2)		
O(w3)–H(31)	74(2)	H(31)–O(w3)–H(32)	119(2)
O(w3)–H(32)	79(2)	O(w3)–H(31)–O(12)	175(2)
H(31)–O(12)	205(2)		
O(w3)–O(12)	278,7(2)		

den Schichten verlaufen die H-Brücken mit O(w1) und O(w3). O(w3) wirkt nur durch H(31) als Protonendonator, H(32) ist offenbar unassoziiert. Zur Vernetzung benachbarter Schichten trägt auch die H-Brücke O(w2)–H(21)–O(21) bei. Innerhalb einer Schicht tritt O(w2) über H(22) als Protonendonator für O(21) und O(11) in einer gegabelten H-Brücke auf.

Es fällt auf, daß als Protonenakzeptoren in erster Linie die in weiterem Abstand an Ca^{2+} gebundenen O(12) und O(21) agieren. Das gegenüber Ca^{2+} zweibindige O(22) nimmt an keiner H-Brücke teil. O(11) ist nur an einer H-Brücke mittlerer Stärke beteiligt (O(w2)–O(11) 288,7 pm). O(12) ist in einer langen

und in der kürzesten Wasserstoffbrückenbindung vertreten. O(21) kommt in drei H-Brücken vor, von denen eine den zweitkürzesten O–O-Abstand (281,1 pm) aufweist. Die beiden anderen liegen am oberen Ende des für O–H $\cdots$ O-Brücken typischen Abstandsbereiches.

Das IR-Spektrum von $\text{Ca}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ weist intensive Absorptionsbanden bei 3560, 3440 und 3180 cm^{-1} auf.

Der Autor dankt herzlich Herrn Prof. Dr. H. Bärnighausen für die Bereitstellung des Diffraktometers und Herrn Dr. H. Henke für die Durchführung der Datensammlung.

-
- [1] III. Mitteilung: C. Robl, Z. Anorg. Allg. Chem. (1988), im Druck.
[2] C. Robl, Z. Anorg. Allg. Chem. **554**, 79 (1987).
[3] G. M. Sheldrick, SHELX-76 Programmsystem, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).

- [4] I. D. Brown und K. K. Wu, Acta Crystallogr. **B32**, 1957 (1976).
[5] V. Schomaker und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. **B24**, 63 (1968).