$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ - A Two-Dimensional Coordination Polymer with Cationexchanger Features

R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 1035–1037.

DOI: 10.1002/zaac.200400480

Abstract

Monoclinic single crystals of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ have been prepared in aqueous solution at 80 °C. Space group C2/c (no. 15), $a = 1973.0(2)$, $b = 910.74(7)$, $c = 1336.81(10)$ pm, $\beta = 117.897(8)^\circ$, $V = 2.1230(3) \text{ nm}^3$, $Z = 8$. Cd^{2+} is coordinated in a moderately distorted pentagonal bipyramidal fashion by five oxygen atoms stemming from the monohydrogentrimesinate anions in the equatorial plane and two water molecules in the apical positions ($\text{Cd}-\text{O}$ 224.0(2) – 255.0(2) pm). The connection of Cd^{2+} with $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]^{2-}$ yields a two-dimensional coordination polymer. The atoms of the monohydrogentrimesinate anion form in good approximation a common plane. Thermogravimetric analysis in air shows that the dehydrated compound is stable up to 390 °C. Further decomposition yields CdO .

$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ – Ein zweidimensionales Koordinationpolymer mit Kationenaustauschermerkmalen

$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ – A Two-Dimensional Coordination Polymer with Cationexchanger Features

Roberto Köferstein und Christian Robl*

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Professor Rüdiger Kniep zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract. Monoclinic single crystals of $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ have been prepared in aqueous solution at 80 °C. Space group C2/c (no. 15), $a = 1973.0(2)$, $b = 910.74(7)$, $c = 1336.81(10)$ pm, $\beta = 117.897(8)^\circ$, $V = 2.1230(3)$ nm³, $Z = 8$. Cd^{2+} is coordinated in a moderately distorted pentagonal bipyramidal fashion by five oxygen atoms stemming from the monohydrogentrimesinate anions in the equatorial plane and two water molecules in the apical positions (Cd-O 224.0(2)- 255.0(2) pm). The connection

of Cd^{2+} with $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]^{2-}$ yields a two-dimensional coordination polymer. The atoms of the monohydrogentrimesinate anion form in good approximation a common plane. Thermogravimetric analysis in air shows that the dehydrated compound is stable up to 390 °C. Further decomposition yields CdO.

Keywords: Cadmium; Trimesinate; Coordination polymer

Polyfunktionelle Liganden wie z.B. die Anionen von Benzolcarbonsäuren eignen sich zum Aufbau polymerer Koordinationsverbindungen. Durch die Koordination an Metallkationen bilden sich ein-, zwei- und dreidimensional unendliche Verbände [1-7]. So ist Tricobalt(II)-mellitat-Octahydrat (Mellitsäure 5 Benzolhexacarbonsäure) durch kettenartige Verbände gekennzeichnet [8], während Cadmiumphthalat-Monohydrat Schichtstruktur aufweist [9]. Von besonderem Interesse sind Koordinationspolymere, die zeolithartige Gerüste bilden, oder die Strukturcharakteristik ionenaustauschfähiger Verbindungen besitzen [10-13]. Das Zinkpyromellitat (Pyromellitsäure = Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure) $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{[ZnC}_6\text{H}_2(\text{COO})_4\text{]}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14], ist durch Schichten geprägt, die aufgrund ihrer Wellung Wassermoleküle beherbergende, kanalartige Hohlräume umschließen. Ferner sind an diese Schichten zum Ausgleich der Ladungsbilanz prinzipiell zum Ionenaustausch geeignete $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Kationen gebunden.

Für ein rationelles Vorgehen ist das Erkennen strukturdirektierender Einflußgrößen von entscheidender Bedeutung. Aus den Ergebnissen systematischer Untersuchungen kann gefolgert werden, daß das in der vorliegenden Arbeit verwendete Anion der Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-Tricarbonsäure), dessen metaständig gebundene Carboxylatgruppen sich coplanar zu der Ebene des C_6 -Ringes orientieren können, die Bildung zweidimensionaler Koordinationspolymere begünstigt [3, 4, 15].

Experimentelles

Farblose Einkristalle von $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ wurden durch Kristallisation in wässriger Lösung bei 80 °C erhalten. Zu 5 ml einer 0.1 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurden 5 ml einer 0.06 M Natriumtrimesinatlösung gegeben. Ein auftretender Niederschlag wurde durch Zugabe von 2 M HNO_3 gelöst, anschließend wurden 0.2 g Harnstoff hinzugegeben. Nach etwa 3 Tagen schieden sich farblose Kristalle von $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ ab.

Das IR-Spektrum von $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ zeigt die für das Hydrogentrimesinatdianion typischen Absorptionsbanden. Eine scharfe Bande bei 1426 cm⁻¹ kann der C-C-Streckschwingung des aromatischen C_6 -Ringes zugeschrieben werden. Die C-O Valenzschwingungen der COO^- -Gruppe sind bei 1550 (ν_{as}) und bei 1396 cm⁻¹ (ν_{s}) zu beobachten, während die COOH -Gruppe Absorptionen bei 1680 und 1277 cm⁻¹ verursacht.

Die *simultanthermoanalytische Untersuchung* an Luft in einer Netzsch STA 429-Apparatur zeigte, daß die Abgabe von Wasser bei etwa 187 °C begann und bei 240 °C abgeschlossen war. Die wasserfreie Verbindung war bis 390 °C stabil. Anschließend kam es zu einem Zersetzungsprozeß, in dessen Rückstand röntgenographisch CdO identifiziert wurde.

Röntgenbeugungsintensitäten wurden bei Zimmertemperatur mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung bis zu einem maximalen Beugungswinkel von 25° in ω -Abtastung gemessen. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden. H-Atompositionen wurden Differenz-Fourierkarten entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern in die abschließenden Verfeinerungszyklen aufgenommen. Kristallographische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere Daten zur Röntgenstrukturbestimmung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC

* Prof. Dr. Christian Robl Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Str. 628
D-07743 Jena
Fax 1149 (0)3641 948152
e-mail crr@uni-jena.de

Tabelle 1 Kristallographische Daten für $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_8\text{CdO}_8$	Meßtemperatur	293(2) K
Kristallsystem	monoklin	Meßmodus	ω -scan
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)	Kristallabmessungen	0.12 mm x 0.18 mm x 0.26 mm
Gitterkonstanten	$a = 1973.0(2)$ pm $b = 910.74(7)$ pm $c = 1336.81(10)$ pm $\beta = 117.897(8)^\circ$	Gemessener θ -Bereich	2.34° bis 25.00°
Elementarzellvolumen	2.1230(3) nm ³	F (000)	1392
Z	8	Oktanten	Viertelkugel
Molmasse	356.55 g/mol	Anzahl der gemessenen Reflexe	2325
berechnete Dichte	2.231 g/cm ³	davon symmetrieunabhängig	1864 (R_{int} 5 0.0179)
Diffraktometer	Siemens P4	Strukturlösung	Direkte Methoden
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	Strukturverfeinerung	Vollmatrix-LS an $ F ^2$
Monochromator	Graphit	verfeinerte Parameter	190
Absorptionskoeffizient	2.091 mm^{-1}	Extinktionskoeffizient	0.00162(8)
Absorptionskorrektur	numerisch	Residual-Werte (sämtliche Daten)	R_1 5 0.0262 wR_2 5 0.0530
min./max. Transmission	0.715/0.807	Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese	1539/2508 e/nm ³
		Programm	SHELXTL [20]

Tabelle 2 Interatomare Abstände/pm

Cd-O(1)	252.3(3)	Cd-O(5)	229.6(2)
Cd-O(2)	224.0(2)	Cd-O(w1)	238.3(3)
Cd-O(3)	228.1(2)	Cd-O(w2)	231.8(3)
Cd-O(4)	255.0(2)		
Anion:			
C(1)-C(6)	139.3(5)	C(5)-C(6)	139.3(4)
C(1)-C(2)	139.9(5)	C(1)-C(7)	149.9(4)
C(2)-C(3)	139.0(4)	C(5)-C(9)	148.4(4)
C(3)-C(4)	138.4(4)	C(3)-C(8)	150.1(4)
C(4)-C(5)	137.9(4)	O(1)-C(7)	124.7(4)
		O(2)-C(7)	127.7(4)
		O(3)-C(8)	126.5(4)
		O(4)-C(8)	124.0(4)
		O(5)-C(9)	122.5(4)
		O(6)-C(9)	130.3(4)
		O(6)-H(4)	99(6)

Abb. 1 Die Koordinationssphäre des Cd^{2+} -Ions. Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius gezeichnet.

254255 hinterlegt und können von dort unter der folgenden Adresse abgerufen werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK, Fax 1(1223)336-033, e-mail file-serv@ccdc.cam.ac.uk.

Tabelle 3 Wasserstoffbrückenbindungen

O...O Abstand/pm		O(w1)-H(12)...O(4)	284.1
O(6)-H(4)...O(3)	260.1	O(w2)-H(21)...O(2)	273.6
O(w1)-H(11)...O(1)	286.5

Abb. 2 Das $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]^{2-}$ -Anion, Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius gezeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Cd^{2+} besetzt die allgemeine Lage der Raumgruppe C2/c und wird von sieben Sauerstoffatomen in Form einer pentagonalen Bipyramide koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen von Carboxylatsauerstoffatomen (O(1), O(2), O(3), O(4), O(5)) besetzt sind. Die Cd-O-Bindungslängen liegen zwischen 224.0(2) und 255.0(2) pm. Mit einem Abstand von 238.3(3) und 231.8(3) pm wird das Cd^{2+} -Ion in den axialen Positionen von Wassermolekülen koordiniert (Tab. 2, Abb. 1). Nach der Methode von Brown [16] errechnet sich eine Bindungsordnung von 2.047.

Abb. 3 Zweidimensional unendlicher Verband aus Cd^{2+} und Hydrogentrimesinatdianionen (Wassermoleküle sind nicht wiedergegeben).

Mit zwei Carboxylatgruppen (C(7), O(1), O(2) und C(8), O(3), O(4)) bindet das Trimesinatmonohydrogenanion Cd^{2+} in einer deutlich asymmetrisch chelatartigen Weise. Hierbei bilden O(2) und O(3) die kürzesten Cd-O Kontakte in der Koordinationssphäre aus (224.0(2), 228.1(2)), während O(1) und O(4) mit 252.3(3) und 255.0(2) pm die weitest entfernten Koordinationspartner des Cd^{2+} -Ions sind. Auffällig ist, daß O(3), das an dem zweitkürzesten Cd-O-Abstand beteiligt ist, als Protonenakzeptor mit einem benachbarten Anion eine starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausbildet (O...O 260.1 pm, Tab. 3), und die weniger stark an Cd^{2+} koordinierten O(1) und O(4) nur an schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind (O...O 286.5 und 284.1 pm). O(2) wirkt als Protonenakzeptor in einer mittelstarken Wasserstoffbrücke.

Die Kohlenstoffatome des Hydrogentrimesinatdianions liegen in sehr guter Näherung in einer gemeinsamen Ebene (Abb. 2, maximale Abweichung etwa 2 pm bei C(7)). Die Carboxylatgruppen liegen wie erwartet weitgehend coplanar zur Ebene der Kohlenstoffatome (maximaler Interplanarwinkel 5.7° , O(1)-C(7)-O(2)).

Die C-O-Bindungslängen in den deprotonierten Carboxylatgruppen reichen von 124.0(4) bis 127.7(4) pm, was für eine weitgehend ungestörte Delokalisierung der π -Elektronen spricht. Hingegen unterscheiden sich die C-O-Abstände in der COOH-Gruppe mit 122.5(4) und 130.3(4) pm recht deutlich.

Die Cd^{2+} - und $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]^{2-}$ -Ionen bilden zusammen ein zweidimensionales Koordinationspolymer aus, dessen Schichten parallel zu der aus [010] und [101] aufgespannten Ebene liegen

(Abb. 3). Der mittlere Abstand zwischen den Schichten beträgt 354 pm, so daß eine gewisse $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Systemen nicht ausgeschlossen ist [17, 18]. Die an Cd^{2+} gebundenen Wassermoleküle stehen annähernd senkrecht zur Schichtebene.

$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2(\text{COOH})]$ kann als die protonierte Form eines schwach sauren Kationenaustauschers mit Schichtstruktur betrachtet werden. Die theoretische Austauschkapazität errechnet sich zu 2.80 mval/g, die Flächenladungsdichte der deprotonierten

Schichten zu $0.0115 \text{ e}/\text{\AA}$, was einer Äquivalentfläche von $87 \text{ \AA}^2/\text{Äquivalent}$ entspricht. Bei Montmorilloniten und Beidelliten, in der Natur häufig vorkommenden, ionenaustauschfähigen Schichtsilicaten, wurden Äquivalentflächen von 41 bis $75 \text{ \AA}^2/\text{Äquivalent}$ ermittelt [19]. Die $\{\text{Zn}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n^{2n-}$ -Schichten des vorstehend erwähnten Zinkpyromellitats [14] besitzen eine erheblich höhere Schichtladungsdichte ($\text{Äquivalentfläche } 17.2 \text{ \AA}^2/\text{Äquivalent}$) in der für Glimmer typischen Größenordnung. So beträgt die Äquivalentfläche von Margarit 12 und die von Muskovit $24 \text{ \AA}^2/\text{Äquivalent}$ [19].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *37*, 2638.
- [2] C. Robl, in *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*, L. Fabrizzi, A. Poggi (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 2000, S. 279.
- [3] S. Hentschel, Dissertation, Univ. München **1993**.
- [4] R. Köferstein, Dissertation, Univ. Jena **2003**.
- [5] F. Jaber, F. Charbonnier, R. Faure, *J. Chem. Cryst.* **1997**, *27*, 397.
- [6] J. Zhong-Sheng, D. Zhi-Bang, W. Ge-Cheng, N. Jia-Zan, *Jie-gou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1990**, *9*, 69.
- [7] C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99.
- [8] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1188.
- [9] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 144.
- [10] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1374.
- [11] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2186.
- [12] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 185.
- [13] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- [14] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 79.
- [15] C. Daignebonne, O. Guilloa, Y. Lecerf, K. Boubekeur, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 139.
- [16] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1957.
- [17] B. Ma, S. Gao, T. Yi, C. Yan, G. Xu, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 93.
- [18] R. Kiralj, B. Kojic-Prodic, I. Piantanida, M. Zinic, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 55.
- [19] A. Weiss, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 487.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.