Neue Koordinationspolymere auf der Basis der Naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxylat-hydrate von Ca, Sr und Ba

New Coordination Polymers Based on Naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylate Hydrates of Ca, Sr, and Ba

Irena Senkovska

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden, D-01069 Dresden, Germany

Sonderdruckanforderungen an Dr. I. Senkovska. Fax: +49(0)351-46337287.
E-mail: irena.senkovska@chemie.tu-dresden.de

Z. Naturforsch. **61b,** 1383 – 1390 (2006); eingegangen am 6. Oktober 2005

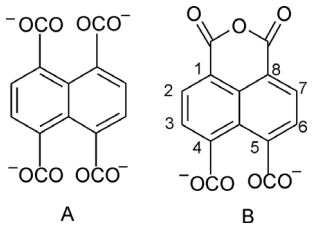
Crystals of $[Ca(NTC)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (**1**) (NTC = naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylate-1,8-monoanhydride) and $[Sr_2(NTC)_2(H_2O)_8] \cdot H_2O$ (**3**) were obtained by layering an aqueous solution of sodium naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylate with an aqueous solution of $CaCl_2$ or $SrCl_2$, respectively. Crystals of $[Sr(NTC)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**2**) and $[Ba(NTC)(H_2O)_2]$ (**4**) were obtained by gel crystallisation. The NTC in **1** and **2** is tridentate, and in **4** pentadentate, forming bonds to the cations using the oxygen atoms of the carboxylate and one oxygen atom of anhydride groups. In **3** the cations are associated only *via* the oxygen atoms of carboxylate groups. **1** and **2** have layer structures, **3** has a chain structure, and **4** forms a three-dimensional coordination network. The number of O atoms around the cations is eight for **1**, **2** and **4**, and nine for **3**.

Key words: Crystal Structure, Naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylate, Calcium, Strontium, Barium

Einleitung

Anorganisch/organische Hybridmaterialien, so genannte ‚metal-organic frameworks' (MOFs), finden verstärktes Interesse als mögliche Materialien für Gasspeicherung, Ionenaustausch, Trennung von Stoffen *etc*. [1]. Sie bestehen meistens aus einem anorganischen Cluster, der die Topologie des Netzwerks bestimmt, und einem organischen Linker, welcher modular einsetzbar eine variable Gestaltung von Porengröße und Funktionalität ermöglicht [2]. Als Zentralteilchen des Clusters in derartigen Verbindungen fungieren häufig Übergangsmetallionen. Oligocarboxylatliganden bieten sich als Linker zum Aufbau solcher Koordinationspolymeren an. Allerdings wurden bislang nur wenige Studien mit MOFs von Erdalkalimetallen durchgeführt [3]. Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der systematischen Untersuchungen von Aqua-Carboxylato-Komplexen der Erdalkalimetalle und befasst sich mit der Strukturchemie der bisher nicht bekannten Ca-, Sr- und Ba-Komplexe mit dem Dianion des Anhydrids der Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bildet die Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure mit Metallkationen unterschiedliche Produkte. Fitzgerald



und Gerkin [4] berichteten über einen Calcium-Komplex $Ca_2(C_{10}H_6O_4) \cdot 5H_2O$ mit dem Tetraanion (A) als Ligand. Bei den von uns gewählten Reaktionsbedingungen $(pH < 7)$ entstehen Verbindungen, die alle das Dianion des Anhydrids der Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure (B) enthalten. Dies und die Bildung von Cu- und Na-Komplexen mit dem Naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxylato-1,8-monoanhydrid-Dianion, die ebenfalls ausgehend von der Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure synthetisiert wurden [5, 6], belegen, dass das Anhydrid ein energetisch günstiger Komplexligand ist.

Ergebnisse und Diskussion

Allgemeines zu den Strukturen

Obwohl die untersuchten Verbindungen unterschiedlich große Kationen enthalten und in unter-

0932–0776 / 06 / 1100–1383 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

Verbindung	**1**	**2**	**3**	**4**
Formel	$C_{14}H_{10}CaO_{10}$	$C_{14}H_{12}SrO_{11}$	$C_{28}H_{26}Sr_2O_{23}$	$C_{14}H_8BaO_9$
Molmasse [g/mol]	378.31	443.86	905.74	457.545
Temperatur [K]	293	293	293	293
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten				
a [Å]	6.6243(13)	6.8779(14)	10.453(3)	7.188(4)
b [Å]	24.637(4)	8.9599(18)	11.255(3)	8.305(4)
c [Å]	8.963(2)	12.877(3)	14.768(4)	12.541(4)
α [°]	90	86.73(2)	75.55(3)	115.96(4)
β [°]	98.94(3)	87.14(2)	85.96(3)	93.62(4)
γ [°]	90	81.52(2)	80.02(3)	92.14(4)
Volumen [Å^3]	1445.1(5)	782.9(3)	1656.3(7)	670.0(5)
Mol. Einh./Zelle	4	2	2	2
Dichte ber. [g/cm^3]	1.739	1.883	1.818	2.268
Dichte gem. [g/cm^3]	1.745	1.894	1.829	2.279
Kristallabmessungen [mm]	0.04×0.12×0.39	0.08×0.08×0.39	0.12×0.24×0.54	0.04×0.08×0.31
2θ-Messbereich [°]	2.30 – 25.96	2.30 – 25.95	1.98 – 25.97	2.53 – 25.99
h, k, l-Bereich	$-7 \le h \le 7$	$-7 \le h \le 7$	$-12 \le h \le 12$	$-8 \le h \le 8$
	$-29 \le k \le 30$	$-11 \le k \le 10$	$-13 \le k \le 13$	$-10 \le k \le 10$
	$-10 \le l \le 11$	$-15 \le l \le 15$	$-17 \le l \le 17$	$-15 \le l \le 15$
Gemessene Reflexe	11283	8095	16325	7845
Unabhängige Reflexe	2637	2851	6020	2431
Verf. Parameter	250	267	550	233
R(int)	0.0538	0.0515	0.0547	0.0417
Güterfaktor GooF (F^2)	0.953	0.995	1.032	0.947
R-Werte für Reflexe	$R1 = 0.0348$	$R1 = 0.0269$	$R1 = 0.0405$	$R1 = 0.0193$
mit $F_0 \ge 4\sigma(F_0)$	$wR2 = 0.0669$	$wR2 = 0.0614$	$wR2 = 0.0901$	$wR2 = 0.0456$
R-Werte für alle Reflexe	$R1 = 0.0601$	$R1 = 0.0338$	$R1 = 0.0606$	$R1 = 0.0238$
	$wR2 = 0.0704$	$wR2 = 0.0636$	$wR2 = 0.0951$	$wR2 = 0.0467$
Restelektronendichte max., min. [e/Å^3]	0.504, −0.273	0.393, −0.433	0.968, −1.117	0.896, −0.639

schiedlichen Raumgruppen kristallisieren, weisen sie Gemeinsamkeiten im Aufbau auf. In drei (**1**, **2**, **4**) von vier Verbindungen sind die Kationen an Carboxylatgruppen und Anhydridgruppen der Anionen gebunden. Die Koordinationszahl ist in allen drei Fällen acht. In den Verbindungen **1** und **2** ist eine Schichtstruktur realisiert. Die Ebenen der aromatischen Einheiten stehen ungefähr senkrecht zur Schichtebene. Diese Einheiten der Anionen, inklusive der Anhydridgruppe, sind planar und stapeln sich parallel mit einem für π-π-Wechselwirkungen typischen Abstand von ungefähr 3.8 Å [7].

Die Carboxylatgruppen sind zur Naphthopyran-Ringebene stark geneigt. Der äußere Winkel der Fügestelle der Ringe ist in allen Verbindungen 124.92° oder größer (s. Tab. 2, 3, 5 und 8) und ist charakteristisch für Naphthalinverbindungen mit 1,8-Disubstitution [8].

Der Hauptunterschied zwischen der Struktur der Verbindung **1** und den Strukturen der Verbindungen **2** und **4** liegt in der Symmetrieoperation, die übereinander liegende Anionen verbindet. In Verbindung **1** ist dies eine Spiegelung, während in den Verbindungen **2** und **4** eine Inversion vorliegt. In den Ca- und Sr-Verbindungen wird der Raum zwischen den angrenzenden Schichten von Kristallwassermolekülen besetzt. Die 3D-Struktur der Verbindung **4** kann man von der Struktur der Sr-Verbindung **2** dadurch ableiten, dass Kristallwassermoleküle abgegeben werden und sich Ba-O-Bindungen zwischen dem Ba-Atom einer Schicht und den Carboxylatsauerstoffatomen der nächsten Schicht ausbilden.

Verbindung **3** unterscheidet sich von den anderen vor allem dadurch, dass die Strontium-Atome neunfach koordiniert sind und nur die Carboxylatgruppen und Wasserliganden (aber keine Anhydridgruppen) an der Koordination des Strontium teilnehmen. Die Struktur ist in Form von Ketten aufgebaut. Die Anionen der benachbarten Ketten sind mit den Anhydridgruppen zueinander orientiert und nach dem Reißverschluss-Prinzip gepackt. Eine ähnliche Packung der Anionen ist auch in der Verbindung $Cu(NTC) \cdot 4H_2O$ realisiert [4].

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **1**.

Symmetrieoperationen: [a] $[-x+0.5, -y+0.5, z]$; [b] $[-x, -y, -z]$.

Ca1–O14b	2.376(2)	Ca1–O13b[b]	2.477(2)	C12–O12a	1.205(3)
Ca1–O12a[a]	2.384(2)	Ca1–O13b	2.497(2)	C13–O13a	1.252(3)
Ca1–O13a	2.429(2)	Ca1–O13a[b]	2.674(2)	C13–O13b	1.265(3)
Ca1–W2	2.426(2)	C11–O11a	1.193(3)	C14–O14b	1.253(3)
Ca1–W1	2.435(2)	C11–O11b	1.398(3)	C14–O14a	1.253(3)
C12–O11b	1.375(3)				
O14b–Ca1–O12a[a]	79.33(6)	W1–Ca1–O13b	70.20(8)	O11a–C11–O11b	116.01(2)
O12a[a]–Ca1–O13a	79.21(6)	O13b–Ca1–O13b[b]	74.67(6)	O12a–C12–O11b	116.1(2)
O14b–Ca1–W2	74.97(7)	W1–Ca1–O13a[b]	76.33(7)	O13a–C13–O13b	123.10(2)
O13a–Ca1–W2	74.67(8)	O13b[b]–Ca1–O13a[b]	50.73(5)	O14b–C14–O14a	126.2(2)
C1-C9-C8	124.9(2)	C10-C9-C8	117.5(2)	C10-C9-C1	117.5(2)

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **2**.

Symmetrieoperation: [a] $[-x, -y, -z]$.

Sr1-O12b[a]	2.492(2)	Sr1-O13b	2.638(2)	C12-O12b	1.238(3)
Sr1-W1	2.551(2)	Sr1-O11b[a]	2.645(2)	C12-O12a	1.257(3)
Sr1-W2	2.559(3)	Sr1-O11a	2.716(2)	C13-O13b	1.203(3)
Sr1-O11a[a]	2.592(2)	C11-O1b	1.256(3)	C13-O13a	1.368(4)
Sr1-O11b	2.630(2)	C11-O11a	1.257(3)		
O12ba-Sr1-W2	80.97(9)	O11a[a]-Sr1-O13b	84.35(7)	O13b-C13-O13a	116.8(2)
W1-Sr1-O11a[a]	77.67(8)	W1-Sr1-O11b[a]	74.80(8)	O14a-C14-O13a	116.7(2)
W2-Sr1-O11a[a]	69.65(9)	O11b-Sr1-O11b[a]	69.13(6)	O11b-C11-O11a	124.1(2)
O12ba-Sr1-O13b	74.20(7)	O11b-Sr1-O11a	49.06(6)	O12b-C12-O12a	126.2(2)
C1-C9-C8	125.0(2)	C10-C9-C1	117.3(2)	C10-C9-C8	117.7(2)

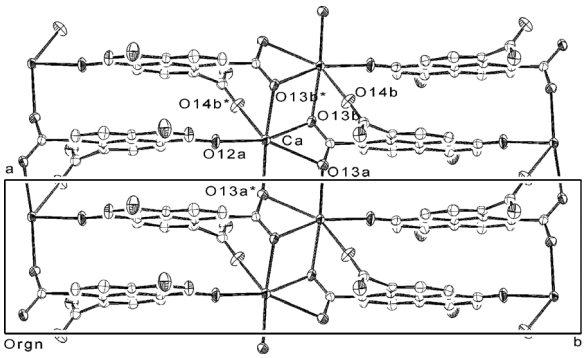


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von Verbindung **1** entlang der *c*-Achse. Ausschnitt aus einer Schicht. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wassermoleküle sind nicht abgebildet. * Symmetrieoperation: $[-x, -y, -z]$.

*Zur Struktur von [Ca(NTC)(H$_2$O)$_2$] ·H$_2$O (**1**)*

Fünf von acht Sauerstoffatomen in der Umgebung des Calciums stammen von Carboxylatgruppen, ein Sauerstoffatom gehört zu einer Anhydridgruppe und zwei zu Aqualiganden. Eine Carboxylatgruppe (O(13a)–C(13)–O(13b)) des Anions koordiniert das Ca-Atom in asymmetrischer Weise chelatartig und verbrückt gleichzeitig noch zwei weitere Ca-Atome (Abb. 1). Die zweite Carboxylatgruppe stellt nur ein Sauerstoffatom O(14b) für die koordinative Bindung zur Verfügung, welches mit dem Ca-Atom eine starke Bindung eingeht. Der O(14b)–Ca-Abstand ist mit 2.376(2) Å der kürzeste in der Ca-Koordinationssphäre (Tab. 2). Die Anhydridgruppe ist nur mit einem Carboxylatsauerstoffatom O(12a) an der Koordination beteiligt.

Das Bauprinzip der Verbindung lässt sich der Abb. 2 entnehmen: Die Ca^{2+} und Naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxylatomonoanhydrid-Dianionen bilden Zick-Zack-Ketten, die entlang der *b*-Achse verlaufen. Innerhalb der Kette liegen die Ca-O-Chelatbindungen und die Bindung zwischen dem Anhydridsauerstoffatom O(12a) und Calcium (Abstand 2.384(2) Å). Die be-

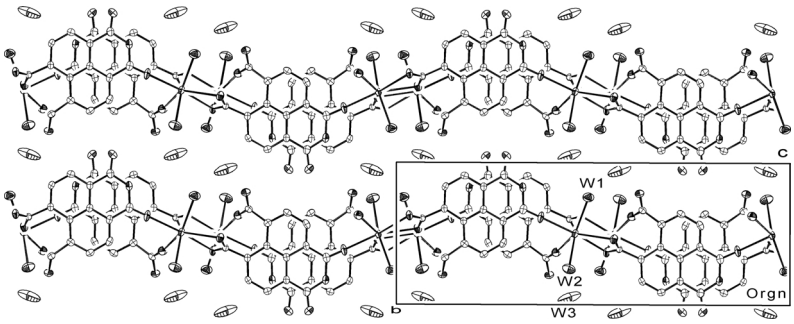


Abb. 2. Blick auf die Struktur von Verbindung **1** entlang der *a*-Achse. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

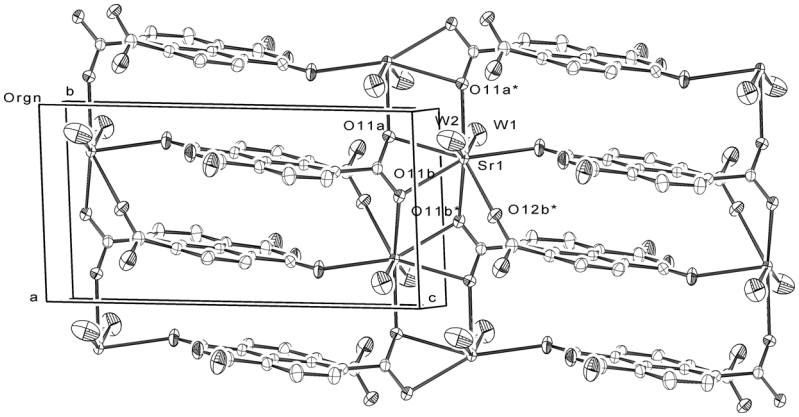


Abb. 3. Schichtstruktur der Verbindung **2**. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

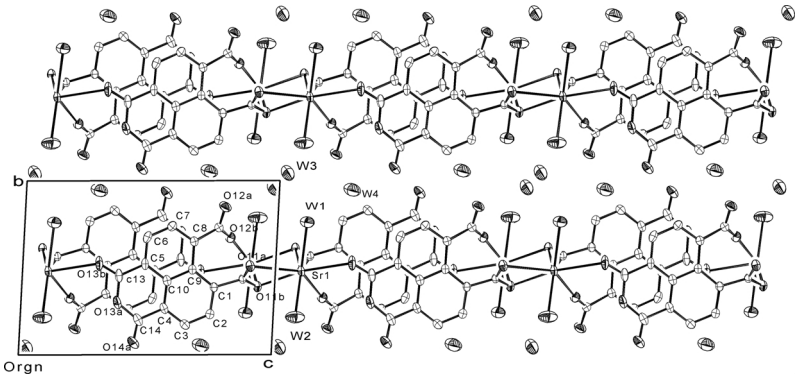


Abb. 4. Projektion der Kristallstruktur von Verbindung **2** entlang der *a*-Achse. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

nachbarten Anionen gehen durch die Kombination von *a*-Gleitspiegelung und zweizähliger Schraubung auseinander und sind dementsprechend parallel.

Die Ketten sind über Ca–O(13a), Ca–O(13b), Ca–O(14b)-Bindungen miteinander verknüpft, wodurch eine Schicht entsteht. Diese verläuft parallel zur (001)-Ebene. Eine solche Bauweise ist insofern unerwartet, als die Verknüpfung innerhalb der Schicht senkrecht zum Naphthopyran-Ringsystem der Anionen erfolgt. Diese kommt dadurch zustande, dass die Ebenen der Carboxylatgruppen beträchtlich aus der Ebene des Naphthopyran-Rings herausgedreht sind. Die Winkel betragen 64.69(7)° bzw. 50.88(8)° für die Carboxylatgruppen O(13a)–C(13)–O(13b) und O(14a)–C(14)–O(14b).

*Zur Struktur von [Sr(NTC)(H_2O)$_2$] ·2H_2O (**2**)*

Ein Vergleich der Kristalldaten von **1** und **2** und der von Abb. 1, 2 (**1**) und 3, 4 (**2**) macht die Ähnlichkeit der beiden Strukturen deutlich. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass sich das Grundmuster bei **2** in einer Richtung doppelt so schnell wiederholt wie bei **1** (der *c*-Vektor bei **2** entspricht dem *b*-Vektor bei **1** (Tab. 1). Bezüglich der beiden anderen Grundvektoren stimmt die Elementarzelle in engen Grenzen überein.

Tab. 4. H-Brücken in **2** (Abstände in Å; Winkel in °).

Donor	H-Atom	Akzeptor	D-H-A	D-A
W1	H1A	W4	166.3	2.82
W1	H1B	W3	168.8	2.87
W2	H2A	O12a[a]	158.1	3.01
W2	H2B	W3[b]	172.5	2.85
W3	H3A	O12a	166.5	2.80
W3	H3B	W1	113.2	2.87
W4	H4A	W2[c]	171.1	3.48
W4	H4B	O14a[d]	148.3	2.92

Symmetrieoperationen: [a] $[-x+1,-y+1,-z]$; [b] $[x,y-1,z]$; [c] $[x,y+1,z]$; [d] $[x,y+1,z+1]$.

Die Kristallstruktur von **2** setzt sich, wie auch in Verbindung **1**, aus Schichten zusammen, die parallel zur (010)-Ebene verlaufen (Abb. 3 und 4). Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Struktur von **2** wird durch eine Reihe von H-Brücken stabilisiert (Tab. 4). Eine davon (W2-H2a-O12a) trägt zur Stabilisierung der Schicht bei. Mit einer Länge von 3.01(3) Å ist sie die längste in

Tab. 5. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **3**.

Symmetrieoperation: [a] $[-x, -y, -z]$.

Sr1-O25b[a]	2.567(3)	Sr2–O12b[a]	2.576(3)	C13–O13a	1.256(5)
Sr1–W6	2.583(5)	Sr2–W1	2.617(4)	C13–O13b	1.256(6)
Sr1–O25a	2.598(3)	Sr2–W5	2.625(4)	C14–O14a	1.201(6)
Sr1–O13a	2.646(3)	Sr2–O12a	2.651(3)	C25–O25a	1.256(6)
Sr1–O13b	2.660(3)	Sr2–W3	2.746(4)	C25–O25b	1.258(6)
Sr1–W1	2.666(4)	Sr2–W7	2.858(4)	C26–O26a	1.198(8)
Sr1–W3	2.691(4)	Sr2–O12b	2.883(3)	C26–O26b	1.371(8)
Sr1–W4	2.697(5)	C11–O11a	1.197(7)	C27–O26b	1.392(8)
Sr1–O25b	2.807(4)	C11–O11b	1.378(7)	C27–O27a	1.192(8)
Sr2–W2	2.545(4)	C12–O12a	1.241(5)	C28–O28b	1.250(6)
Sr2–W8	2.564(4)	C12–O12b	1.254(5)	C28–O28a	1.263(6)
W1-Sr1-W3	64.36(1)	O25b-Sr1-O25b[a]	75.55(1)	C28–C15–C23	123.9(4)
W1-Sr2-W3	64.21(1)	O12b-Sr2-O12b[a]	71.16(1)	C25–C22–C23	123.1(4)
O12a-C12-O12b	124.0(4)	C4-C10-C5	125.3(3)	C13–C5–C10	122.6(4)
O25a-C25-O25b	124.4(4)	C15-C23-C22	125.3(4)	C12–C4–C10	122.8(4)

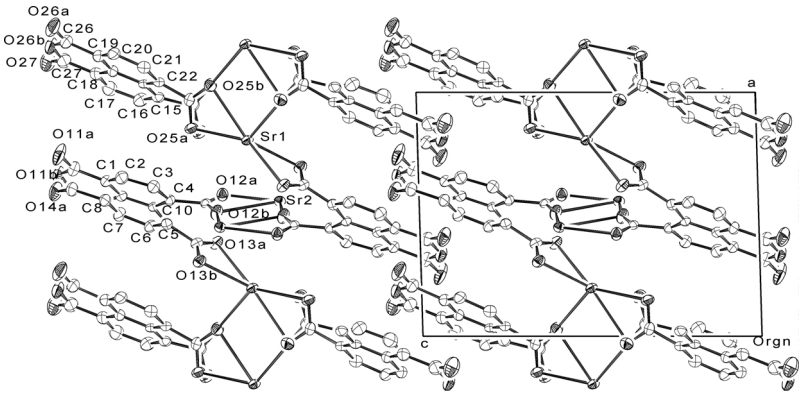


Abb. 5. Packung der Ketten in Verbindung **3**. Projektion der Struktur entlang der *b*-Achse (Wassermoleküle sind nicht abgebildet). Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

der Kristallstruktur auftretende H-Brücke. Die übrigen H-Brücken treten zwischen den benachbarten Schichten auf.

Die O-Atome beider Aqualiganden und beider Kristallwassermoleküle fungieren als zweifache H-Donatoren und als einfache H-Akzeptoren. Das Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe O(12a) und das Sauerstoffatom der Anhydridgruppe O(14a), die nicht an der Koordination des Sr beteiligt sind, treten als H-Akzeptoren auf. Die restlichen Sauerstoffatome sind an der H-Verbrückung nicht beteiligt.

*Zur Struktur von $[Sr_2(NTC)_2(H_2O)_8] \cdot H_2O$ (**3**)*

Sr(1) und Sr(2) in Verbindung **3** sind jeweils neunfach von Sauerstoffatomen umgeben. Vier Positionen der Koordinationssphäre von Sr(1) und sechs Positionen der Koordinationssphäre von Sr(2) werden von Wasserliganden eingenommen. Die Carboxylatgruppe O(28a)–C(28)–O(28b) nimmt an der Koordination der Sr-Atome nicht teil. Die Carboxylatgruppen O(25a)–C(25)–O(25b) und O(12a)–C(12)–O(12b) sind beide überbrückend an drei Sr-Atome gebunden. Die resultierenden polymeren Ketten verlaufen in $(\bar{1}10)$-Richtung (Abb. 5) und nehmen insofern eine „spezielle Lage“ ein, als auf der Achse einer Kette alternierend nicht äquivalente kristallographische Symmetriezentren liegen. Die Anionen benachbarter Ketten sind mit den Anhydridgruppen zueinander orientiert und richten sich nach dem Reißverschluss-Prinzip ein. Das aromatische Anionengerüst inklusive der Anhydridgruppe liegen in einer Ebene. Die Carboxylatgruppen sind zur Naphthopyran-Ringebene stark hingeneigt (s. Tab. 6). Der Winkel zwischen den Ebenen der übereinander liegenden Anionen beträgt 3.8(1)°. In der Verbindung liegt ein kompliziertes System von Wasserstoffbrückenbindungen vor. Details können der Tab. 7 entnommen werden.

*Zur Struktur von $[Ba(NTC)(H_2O)_2]$ (**4**)*

Acht Sauerstoffatome bilden um das Ba-Atom herum eine Koordinationssphäre, die keinem regelmäßigen Polyeder nahe kommt. Dabei bindet das Ba-Atom zwei Wassermoleküle, fünf Carboxylatsauerstoffatome und ein O-Atom einer Anhydridgruppe. Die Ba–O-Abstände liegen zwischen 2.62(4) und 3.03(1) Å. Ein weiteres Carboxylatsauerstoffatom

Tab. 6. Winkel [°] zwischen den besten Ebenen in **3**.

Ebene 1	Ebene 2	Winkel
C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8C9 C10 C11 C12 C13 C14O11a O11b O14a	C15 C16 C17 C18 C19 C20C21 C22 C23 C24 C26C27 O27a O26b O26a	3.79
C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9 C10 C11 C12 C13 C14 O11a O11b O14a	C4 C12 O12a O12b	44.01
C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8C9 C10 C11 C12 C13 C14O11a O11b O14a	C5 C13 O13a O13b	48.70
C15 C16 C17 C18 C19 C20C21 C22 C23 C24 C26 C27O27a O26b O26a	C15 C28 O28a O28b	48.69
C15 C16 C17 C18 C19 C20C21 C22 C23 C24 C26 C27 O27a O26b O26a	C22 C25 O25a O25b	52.22

Tab. 7. H-Brücken in **3** (Abstände in Å; Winkel in °).

Donor	H-Atom	Akzeptor	D-H-A	D-A	Donor	H-Atom	Akzeptor	D-H-A	D-A
W1	H1A	W5[a]	126.6	2.92	W1	H1B	O12b	120.0	2.96
W2	H2A	O28b	169.3	2.76	W2	H2B	W5[a]	112.2	2.92
W3	H3A	O13b[b]	157.7	2.75	W3	H3B	O28a[c]	174.8	2.81
W4	H4A	W7	148.6	2.75	W4	H4B	O28a	164.4	2.75
W5	H5A	W9	143.4	3.12	W5	H5B	O28b[a]	163.4	2.79
W6	H6A	O28a[c]	167.8	2.83	W6	H6B	W4[d]	144.7	2.87
W7	H7A	O26a[e]	145.2	3.08	W7	H7B	O25a	155.1	2.83
W8	H8A	O14a[f]	172.8	3.08	W8	H8B	O11b[f]	122.7	3.12
W9	H9A	O13a	151.5	2.70	W9	H9B	W4	133.1	3.12

Symmetrieoperationen: [a] $[-x+1, -y+1, -z+1]$, [b] $[-x+1, -y+2, -z+1]$, [c] $[x+1, y, z]$, [d] $[-x, -y+2, -z+1]$, [e] $[-x, -y+2, -z]$, [f] $[x, y, z-1]$.

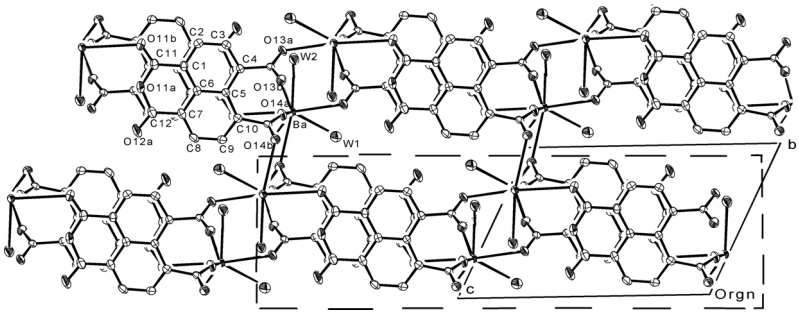


Abb. 6. Projektion der Kristallstruktur von Verbindung **4** entlang der *a*-Achse. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

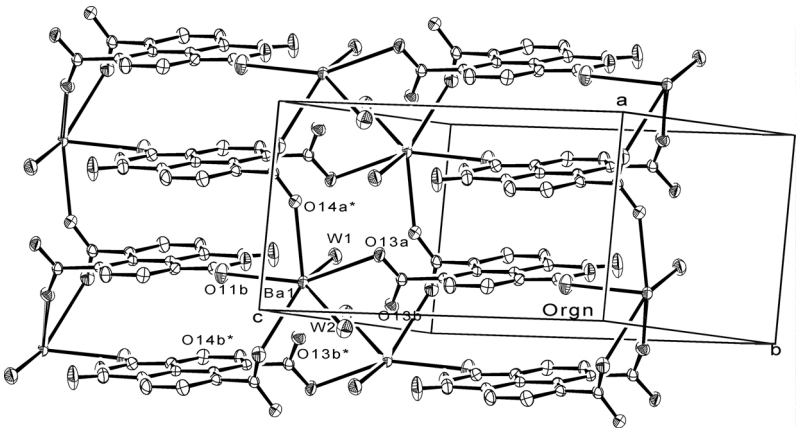


Abb. 7. Schichtstruktur der Verbindung **4**. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

(O(13b)) ist deutlich weiter vom Ba-Atom entfernt (3.23(4) Å, Tab. 7) und wird deshalb nicht als koordinativ gebunden angesehen.

Die Kation-Anion-Bindungen erzeugen den in der Abb. 7 dargestellten Strukturverband. Es bilden sich Schichten (Abb. 6), die einen ähnlichen Aufbau haben wie diejenigen in Verbindung **2**. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Verknüpfung innerhalb der Schicht in **4** auf Grund fehlender Chelatbindungen geschwächt ist. Stattdessen

Tab. 8. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **4**.

Symmetrieoperation: [a] $[-x, -y, -z]$.

Ba1-O13b[a]	2.624(3)	Ba1-O11b	2.937(2)	C12-O12a	1.188(4)
Ba1-O14a[a]	2.784(3)	Ba1-O14b[a]	3.031(3)	C13-O13a	1.250(3)
Ba1-W2	2.782(3)	Ba1-O13b	3.234(2)	C13-O13b	1.248(4)
Ba1-W1	2.787(3)	C11-O11b	1.208(4)	C14-O14b	1.253(4)
Ba1-O13a	2.832(2)	C11-O11a	1.371(4)	C14-O14a	1.254(3)
Ba1-O14b	2.834(2)	C12-O11a	1.401(4)		
O13b[a]-Ba1-W2	93.46(9)	W1-Ba1-O13a	72.29(8)	O13b[a]-Ba1-O14b[a]	65.04(7)
O14a[a]-Ba1-W1	72.69(8)	W2-Ba1-O14b	82.00(9)	O14b-Ba1-O13b	138.21(6)
O14a[a]-Ba1-O13a	76.25(7)	O14b-Ba1-O11b	74.27(7)	O11b-Ba1-O13b	147.24(6)
C4-C5-C10	125.2(3)	C6-C5-C10	117.4(2)	C6-C5-C4	117.4(2)

Tab. 9. H-Brücken in **4** (Abstände in Å; Winkel in °).

Donor	H-Atom	Akzeptor	D-H-A	D-A
W1	H1a	O14a	168.9	2.86
W1	H1b	O13a[a]	154.8	2.72
W2	H2a	W1[a]	156.7	2.82
W2	H2b	O11b[b]	160.5	2.91

Symmetrieoperationen: [a] $[-x+1, -y+1, -z]$, [b] $[-x, -y, -z-1]$.

liegt eine Verbrückung zwischen den Schichten über Ba–O(14b)-Bindungen vor, was zur Ausbildung einer 3D-Struktur führt.

Die Carboxylatgruppen sind stark aus der Ebene der Naphthopyran-Ebene gedreht. Die entsprechenden Winkel für die C(13) und C(14) enthaltenden Gruppen betragen 63.27(8)° bzw. 70.08(9)°. In der Struktur existieren drei Wasserstoffbrücken des Typs O(Wasserligand)–H···O(Carboxylat) (Tab. 9), die innerhalb der Schicht wirken, sowie eine Brücke O(Wasserligand)–H···O(Wasserligand), die zwischen den benachbarten Schichten verläuft.

Experimenteller Teil

*Darstellung von [Ca(NTC)(H_2O)$_2$] ·H_2O (**1**) und [Sr_2(NTC)$_2$(H_2O)$_8$] ·H_2O (**3**)*

0.24 g (0.6 mmol) Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-pentahydrat wurden in 30 mL Wasser gegeben und mit Natronlauge auf pH 4.5 gebracht. 15 mL der so hergestellten Lösung wurden jeweils mit 15 mL einer 0.5 M wässrigen Calciumchloridlösung bzw. wässrigen Strontiumchloridlösung überschichtet. Nach einer Woche kristallisierten Verbindung **1** (0.093 g, 83.0 %) bzw. Verbindung **3** (0.108 g, 78.0 %) in Form gelber Nadeln. **1**: $C_{14}H_{10}CaO_{10}$ (378.31): ber. C 44.45, H 2.66, Ca 10.5; gef. C 44.08, H 2.76, Ca 10.42; **3**: $C_{28}H_{26}Sr_2O_{23}$ (905.74): ber. C 37.13, H 2.89, Sr 19.35; gef. C 36.27, H 3.06, Sr 17.67.

*Darstellung von [Sr(NTC)(H_2O)$_2$] ·2H_2O (**2**) und [Ba(NTC)(H_2O)$_2$] (**4**)*

0.0305 g (0.075 mmol) Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-pentahydrat wurden in 5 mL Wasser gegeben und die Lösung mit Natronlauge auf pH 5 gebracht. Die so hergestellte Lösung wurde unter heftigem Rühren mit 10 mL Wasser, 0.5 mL einer 0.002 Essigsäure und 1.5 mL Tetramethoxysilan versetzt und so lange gerührt, bis das Gemisch wasserklar war. Die Lösung wurde in zwei Reagenzgläser überführt. Nachdem sich das Gemisch zu einem Gel verfestigt hatte, wurde es in dem einen Reagenzglas mit 10 mL einer 0.5 M Strontiumchloridlösung und im zweiten Reagenzglas mit 10 mL einer 0.5 M Bariumchloridlösung überschichtet. Innerhalb von zwei Monaten entstanden, ausgehend von der Phasengrenzfläche, in der wässrigen Phase gelbe Kristalle der Produkte.

Elementaranalysen wurden wegen der anhaftenden Kieselgelreste und der geringen Mengen nicht durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem STOE IPDS I Diffraktometer (Graphit-Monochromator, MoK_α, λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Datensammlung und -reduktion wurden unter Verwendung von STOE Software durchgeführt [9]. Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Die Verfeinerungen basieren auf F^2-Werten. In allen vier Kristallstrukturen ließen sich alle H-Atome in ΔF-Synthesen lokalisieren. Ihre Orts- und isotropen Temperaturparameter wurden verfeinert. Benutzte Programme: SHELXS-86 zur Strukturlösung mittels Direkter Methode [10], SHELXL-97 für die Verfeinerungen [11], ORTEP32 zur graphischen Darstellung der Daten [12].

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als *.cif-Dateien beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +44(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der CCDC-Nummern: Verbindung **1** – 271642, Verbindung **2** – 271642, Verbindung **3** – 271644 bzw. Verbindung **4** – 271974 angefordert werden.

[1] Für neue Aufsätze bezüglich der Entwicklung von MOFs, siehe zum Beispiel: a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. **116**, 2388 (2004); b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Micropor. Mesopor. Mat. **73**, 3 (2004); c) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Nature **423**, 705 (2003).
[2] S. Kaskel, Handbook of Porous Solids, V. 2, eds. F. Schüth, KSW Sing, J. Weitkamp, pp. 1190 – 1249, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
[3] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Angew. Chem. **117**, 4748 (2005).
[4] L. J. Fitzgerald, R. E. Gerkin, Acta Crystallogr. C **50**, 185 (1994).
[5] C. Robl, Mat. Res. Bull. **22**, 1645 (1987).
[6] L. J. Fitzgerald, J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, Acta Crystallogr. C **48**, 460 (1992).
[7] C. Janiak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3885 (2000).
[8] L. J. Fitzgerald, J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, Acta Crystallogr. B **47**, 776 (1991).
[9] Stoe & Cie, X-Red (Version 1.06) and IPDS (Version 2.86), Stoe & Cie, Darmstadt (1996).
[10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, Göttingen (1986).
[11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen (1993/1997).
[12] C. K. Jonson, M. N. Burnett ORTEPIII. Version 1.0.2. University of Glasgow, Glasgow (1997).