

Kristallstruktur, Festkörperpolymerisation und Ionenleitung in Alkalisalzen ungesättigter Carbonsäuren, 3^[1]

Untersuchungen an Lithiumcrotonat, Dilithiumfumarat-tetrahydrat und Dilithiummaleat-monohydrat

Horst P. Beck^{*a} und Peter Trübenbach^b

Fachrichtung Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes^a,
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken 11

BASF AG^b,
W-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 31. Juli 1992

Key Words: Crotonate, lithium / Fumarate, dilithium / Maleate, dilithium / Polymerization solid-state / Conductivity, ionic

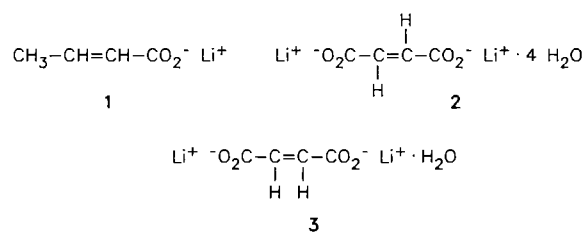
Crystal Structure, Solid-State Polymerization, and Ionic Conductivity of Alkali Salts of Unsaturated Carboxylic Acids, 3^[1]. – Investigations on Lithium Crotonate, Dilithium Fumarate-Tetrahydrate, and Dilithium Maleate Monohydrate

The structures of lithium crotonate (**1**), dilithium fumarate tetrahydrate (**2**), and dilithium maleate monohydrate (**3**) have been determined by single-crystal X-ray diffraction and are discussed in detail in view of the possibility to realize a topochemical polymerization. Compounds **1** and **3** can be po-

lymerized thermally, however this results in a complete breakdown of the crystal structure. Impedance measurements show a weak ionic conductivity in the case of **2**. The other compounds and the products of thermal polymerization are isolators with a mean Dk_f of about 4.0.

Wegen ihres geringen Gewichts und ihrer guten Formbarkeit eignen sich organische, ionenleitende Polymere als nicht-fluide Elektrolytschichten in elektrochemischen Zellen. Bei den verwendeten heterogenen Systemen, in denen eine anorganische Komponente in feinsten Verteilung in eine inerte Polymermatrix eingebracht wird (s. z.B. Lit.^[2–4]) ergeben sich hohe lokale Innenwiderstände durch größere Abstände zwischen den ionenleitenden Domänen, die auch durch aufwendige Dispersionsprozesse nicht zu vermeiden sind. Bei der Suche nach neuen Elektrolytsystemen haben wir uns insbesondere Alkalisalzen organischer Carbonsäuren mit einer zur Polymerisation geeigneten funktionellen Gruppe zugewandt. Aus der Kristallstruktur der Monomeren läßt sich abschätzen, ob eine topochemisch gesteuerte Festkörperpolymerisation möglich ist, bei der ein Polymeres mit hohem Kristallinitätsgrad entstünde. Aus der Analyse der Alkalimetall-Sauerstoff-Teilstruktur lassen sich gegebenenfalls auch Mechanismen und Leitungsbahnen der Ionenmobilität ableiten. In früheren Arbeiten^[1,5] haben wir über Kristallstruktur und Polymerisation von Lithiumacrylat- und -methacrylat-Verbindungen berichtet. In dieser Mitteilung beschreiben wir analoge Untersuchungen an Lithiumsalzen der Croton-, Fumar- und Maleinsäure.

gangsstruktur wurde das idealisierte Molekül gewählt, und Symmetriebeschränkungen wurden nicht vorgegeben. Es wurde angenommen, daß ausgehend von diesen Startparametern ein dem globalen sehr ähnliches lokales Energieminimum erreicht wird. Im Gegensatz zum berechneten Crotonatmolekül befindet sich die Carboxylat-Gruppe im Kristall nicht in der durch die Atome C1 bis C3 definierten Molekülebene. Beide Carboxylatsauerstoffatome werden jeweils von zwei Lithium-Ionen koordiniert, die C–O-Abstände sind somit kaum verschieden.



Im Kristallverband (Abb. 2) erkennt man im Blick längs [010] eine längs [001] alternierende Abfolge von hydrophilen und hydrophoben Doppelschichten der Art $\cdots\text{O}_2\text{C-R R-CO}_2 \text{ Li Li O}_2\text{C-R R-CO}_2 \text{ Li Li} \cdots$. In hydrophoben Wechselwirkungen stapeln sich nach Art eines Reißverschlusses die Alkylreste längs [010]. Aufgrund der relativen Orientierung wäre eine Kopf-Schwanz- bzw. eine Kopf-Kopf-Polymerisation längs [101] bzw. [102] denkbar. Jedoch erfordern die langen Abstände (4.25 bzw. 4.67 Å) eine drastische lokale Reorganisation. Eine topochemische Verknüpfung der Polymeren ist daher nicht möglich. DTA-

Diskussion der Kristallstrukturen

In Abb. 1 sind die Bindungsabstände und -winkel im Anion der Verbindung **1** denen gegenübergestellt, die sich aus einer MNDO-Berechnung ergeben. Die Berechnungen wurden mit dem AM1-System^[6–8] mit den für C, H, O^[7] und Li^[9] implementierten Parametern durchgeführt. Als Aus-

Untersuchungen zeigen allerdings, daß im Temperaturbereich von 317–358 °C eine thermisch induzierte Polymerisation stattfindet. Dabei bildet sich ein neues amorphes Produkt.

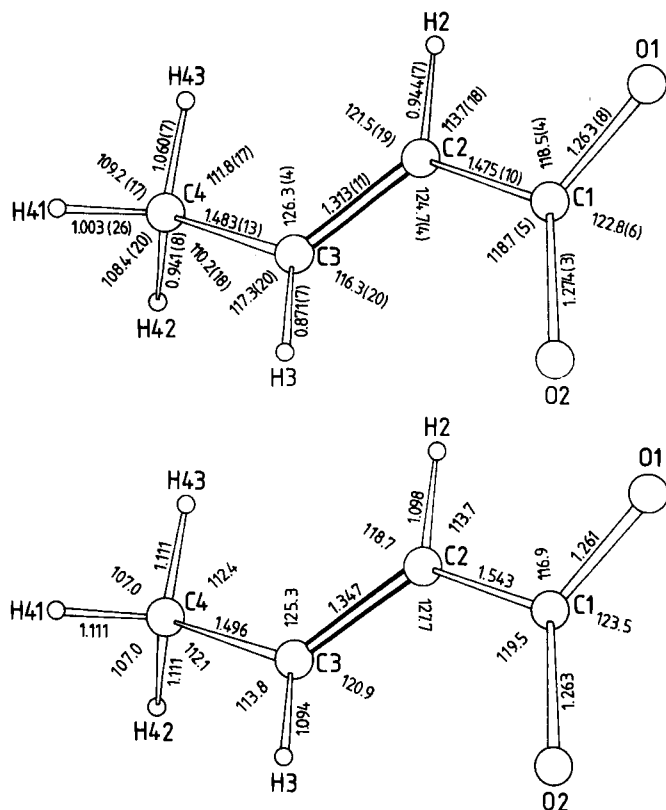


Abb. 1. Theoretisch berechnete (unten) und beobachtete (oben) Bindungsabstände und -winkel in 1

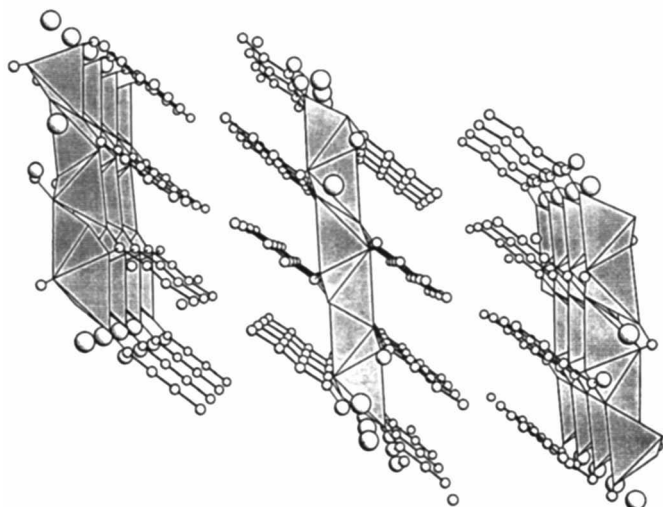


Abb. 2. Kristallstruktur von 1 längs [010]

Die Li-Ionen sind von vier Carboxylat-Sauerstoffatomen koordiniert, wobei alle vier Sauerstoffatome eines Tetraeders von einem anderen Molekül stammen, da der „Biß“ einer Carboxylatgruppe kleiner ist als die Kantenlänge eines

LiO₄-Polyeders. Kantenverknüpfte Doppelpolyeder sind über die verbleibenden Ecken mit jeweils einem anderen zu einem zweidimensionalen Verband verknüpft. Eine zweidimensionale Li-Ionenmobilität über leere verzerrte Sauerstofftetraeder bzw. quadratische Pyramiden scheint möglich, jedoch weisen impedanzspektroskopische Untersuchungen diese Verbindung im Temperaturbereich bis 280 °C als Isolator mit einer mittleren Dk_r von 3.8 aus.

Im Fumarat-Anion der Verbindung 2 sind die beiden Carboxylatgruppen jeweils um 10° entgegengesetzt aus der Molekülebene herausgedreht. In dem mit MNDO-Methoden berechneten Anion ist dies noch viel stärker ausgeprägt (Torsionswinkel von 40 bzw. 84°). Die Abstände und Winkel sind in Abb. 3 zusammengefaßt. Das Anion besitzt C₂-Symmetrie in der Kristallstruktur des Dilithiumfumarat-Tetrahydrats. Die kristallographisch verschiedenen Sauerstoffatome innerhalb einer Carboxylatgruppe sind jeweils ähnlich koordiniert (1H und 1 Li bzw. 2 Li), so daß sich praktisch gleich lange C–O-Abstände ergeben.

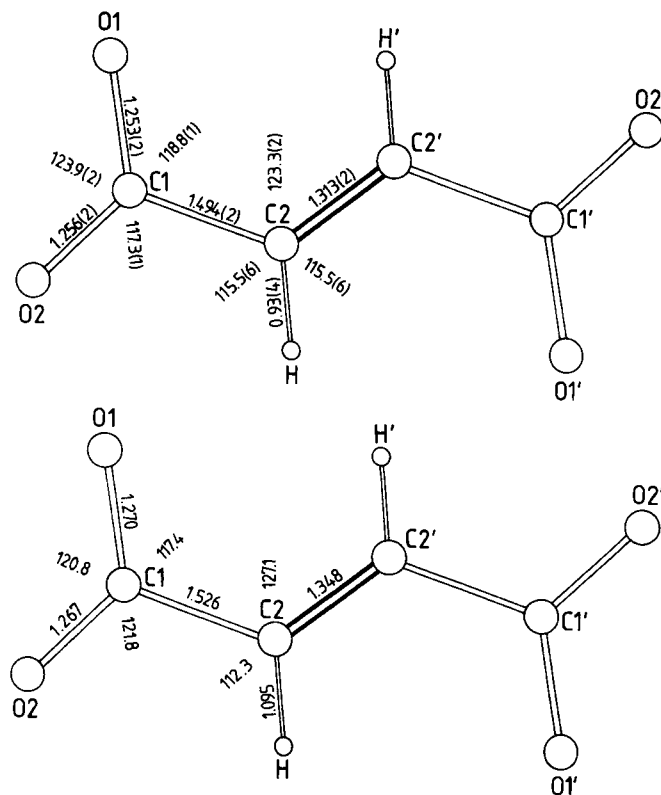


Abb. 3. Theoretisch berechnete (unten) und beobachtete (oben) Bindungsabstände und -winkel in 2

In der Projektion der Kristallstruktur sind längs [100] (Abb. 4) Stränge eckenverknüpfter LiO₄-Tetraeder zu erkennen, die nach Art einer Zweier-einfach-Kette^[10] gefaltet und durch gestreckte Fumarat-Anionen getrennt sind. Sie werden von Sauerstoffatomen aus Wassermolekülen und von Carboxylatgruppen gebildet, wobei auch hier eine CO₂-Gruppe verschiedene Li-Atome koordiniert. Entlang dieser Tetraederstränge wäre eine Li-Ionen-Leitung denkbar. Impedanzspektroskopische Untersuchungen ergeben eine spe-

zifische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-7} S/cm. [Im Verlauf der Wasserabspaltung bei Temperaturen von 90–110°C steigt die Leitfähigkeit sprunghaft bis in den mS/cm-Bereich. Ab 124°C und nach der Abkühlung liegt wasserfreies Lithiumfumarat mit Isolatoreigenschaften vor ($Dk_r \approx 3.9$).

die π -Systeme nicht aufeinander zu weisen, erklären, daß eine topochemische Festkörperpolymerisation nicht möglich ist. DTA/TGA-Untersuchungen bis 400°C geben keinen Hinweis auf eine thermische Festkörperpolymerisation.

In Abb. 5 wird die Geometrie des Maleatmoleküls aus der Kristallstruktur der Verbindung 3 mit den Ergebnissen der MNDO-Berechnung verglichen. Im berechneten Molekül liegt eine Carboxylgruppe in der Molekülebene, während die andere einen Torsionswinkel von 83°C zur Molekülebene aufweist. Das Bauprinzip der Realstruktur ist im Prinzip ähnlich. Die Torsionswinkel betragen 15 bzw. 63° gegenüber der Molekülebene. Auch hier sind die C–O-Abstände fast gleich, da die Sauerstoffe entweder von 2 Li oder von 1 Li + 1 H koordiniert sind.

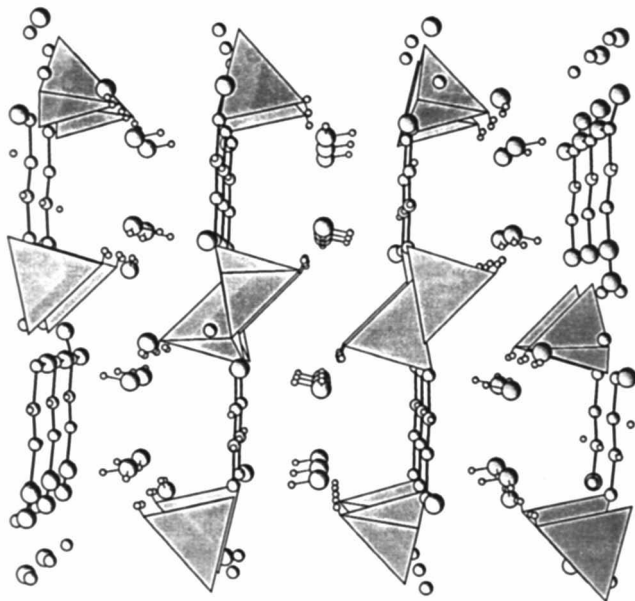


Abb. 4. Kristallstruktur von 2 längs [100]

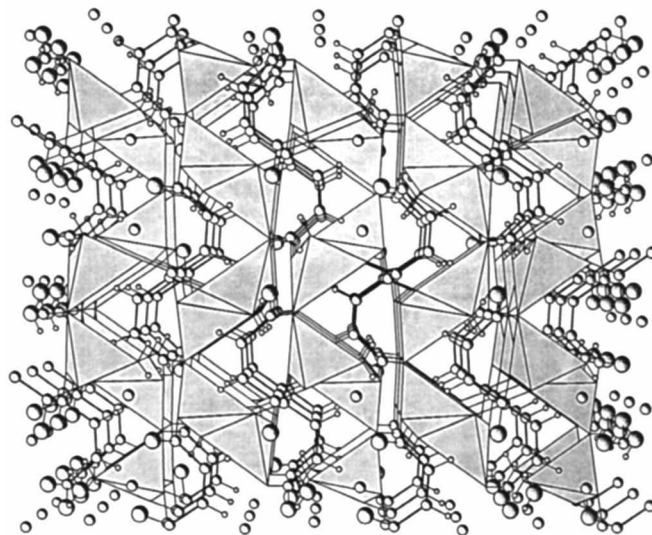


Abb. 6. Kristallstruktur von 3 längs [100]

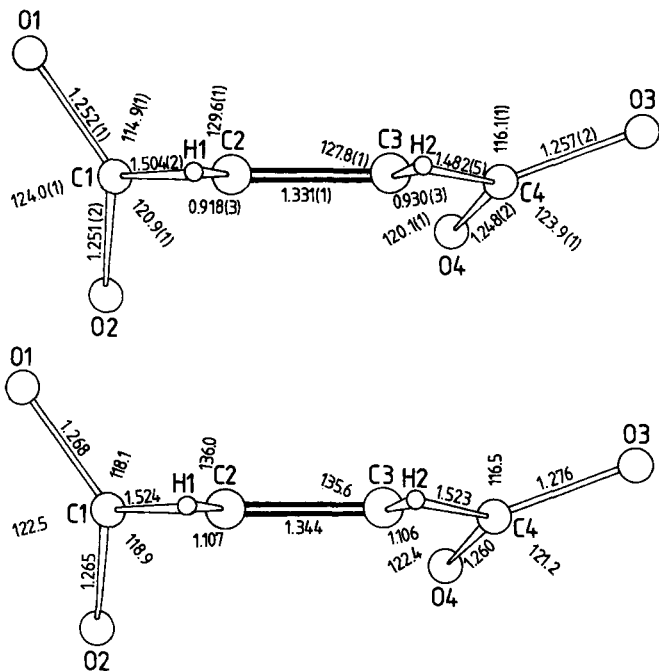


Abb. 5. Theoretisch berechnete (unten) und beobachtete (oben) Bindungsabstände und -winkel in 3

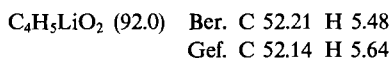
Die längs [001] orientierten Fumarat-Anionen sind in [100]-Richtung gestapelt. Ihre funktionellen Gruppen nähern sich auf 4.46 Å. Der große Abstand und die Tatsache, daß

Der Kristallverband der Verbindung 3 (Abb. 6) ist geprägt von der charakteristischen Geometrie des Anions. In der Projektion längs [100] sind abwechselnd hydrophobe und hydrophile Bereiche zu erkennen, die sich längs [001] schlängeln. Die Maleatmoleküle sind in *a*-Richtung versetzt übereinandergestapelt. Die Vinylkohlenstoffe kommen sich auf 4.07 Å nahe, wobei die π -Systeme sogar weitgehend parallel ausgerichtet sind. Bei UV-Bestrahlung konnte jedoch keine Polymerisation beobachtet werden. Nach DTA/TGA-Untersuchungen läßt sich Verbindung 3 ab 284°C thermisch polymerisieren. Dabei bildet sich ein amorphes Produkt.

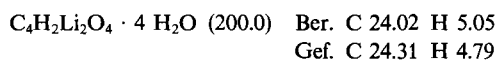
Experimenteller Teil

Lithiumcrotonat (1): 50.0 g (581 mmol) Crotonsäure werden mit 50 ml H₂O verdünnt und unter Kühlung portionsweise mit 13.9 g (581 mmol) LiOH neutralisiert. Aus dem Filtrat dieses Ansatzes scheiden sich nach mehrtägigem Stehenlassen in bedeckten Bechergläsern farblose, dünne und biegsame Nadelpfättchen ab, die kurz mit absol. Methanol gewaschen werden. – *DTA/TGA-Analyse:* System STA 429 der Fa. Netzsch, Selb. Die Messungen wurden mit Aufheizraten zwischen 2 und 10 K min⁻¹ ohne Änderung der Ergebnisse wiederholt. 295–317°C: Endothermes Signal. –

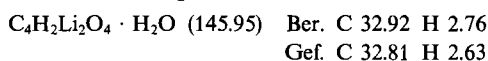
317–358°C: Exothermes Signal (Polymerisation). – Ab 329°C: starke Gewichtsabnahme.



Dilithiumfumarat-tetrahydrat (2): 48.5 g (417.5 mmol) Fumarsäure und 20 g (835.0 mmol) LiOH werden unter Eiskühlung abwechselnd zu 350 ml H₂O gegeben. Mit der Neutralisation löst sich dabei die zunächst entstehende Suspension auf. Es wird noch 1 h gerührt, dann filtriert und zur Kristallisation bei Raumtemp. aufbewahrt. Die relativ großen, klaren Kristalle lassen sich im Exsikkator vom Kristallwasser befreien, wobei sie sich trüben, aber äußerlich unzerstört erscheinen. – *DTA/TGA-Analyse:* 76–104°C: Endotherme Dehydratation (4 mol H₂O). – Bis 400°C: kein weiterer Effekt.



Dilithiummaleat-monohydrat (3): Zu einer Lösung von 48.5 g (417.5 mmol) Maleinsäure in 200 ml H₂O werden unter Eiskühlung 20 g (835.0 mmol) LiOH gegeben. Aus dem Filtrat scheiden sich bei Raumtemp. langsam farblose Nadeln aus. – *DTA/TGA-Analyse:* 134–160°C: Endotherme Dehydratation (1 mol H₂O). – Ab 284°C: Exothermes Signal 1 unter geringer Gewichtsabnahme. – Ab 333°C: Exothermes Signal 2 unter starker Gewichtsabnahme.



Kristallstrukturbestimmungen^[1]: Eine Zusammenfassung zur Datensammlung und Strukturbestimmung ist in Tab. 1 gegeben. Die Strukturparameter sind in Tab. 2, 3 und 4 zusammengestellt. Die Datensammlung erfolgte auf einem Huber-Diffraktometer. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Programm GIVER^[2] aus etwa 40 hoch-indizierten Reflexen verfeinert. Die Strukturen wurden mit

Tab. 1. Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung für 1, 2, und 3

	1	2	3
Formel	C ₄ H ₅ LiO ₂	C ₄ H ₂ Li ₂ O ₄ · 4 H ₂ O	C ₄ H ₂ Li ₂ O ₄ · H ₂ O
M _r	92.02	200.0	145.95
Raumgruppe	C2/c	Pbcn	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	24.22(6)	4.969(6)	8.010(2)
b [Å]	5.064(1)	12.357(4)	8.460(2)
c [Å]	21.65(6)	15.787(5)	9.508(2)
β [°]	158.97	–	–
V [Å ³]	952.9	969.4	644.3
Z	8	4	4
Q _{ber}	1.28	1.37	1.50
μ [cm ⁻¹] [Mo-K _α]	0.92	1.23	1.26
T [°C]	21	21	22
(sin Θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.595	0.595	0.595
Anzahl der Reflexe beobachtet	3304	6794	4857
gemittelt	828	854	686
Parameter	86	86	115
R ^[a]	0.062	0.041	0.025
R _w ^[b]	0.050	0.040	0.022
Gewichtung var1 ^[b]	0.6314	1.999	3.211
Extinktionskorrektur var2 ^[b]	0.0018(3)	0.0111(2)	0.0228(3)

$$^{[a]} \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} \quad - \quad ^{[b]} R_w = \frac{\sum [\sqrt{w} |F_o - F_c|]}{\sum [\sqrt{w} |F_o|]}; \quad w = \text{var1} / [\sigma(F_o)]^2. -$$

$$^{[c]} \text{Extinktionskorrektur } F'_o = F_o \cdot \left[1 - \left(\frac{0.0001 \cdot \text{var2} \cdot F_o^2}{\sin \Theta} \right) \right].$$

direkten Methoden gelöst (SHELX S-86) und mit Full-Matrix-Methoden (SHELX-76) verfeinert.

Impedanzmessungen: Für die elektrochemischen Untersuchungen stand ein Impedanz-Analysator HP 4192 der Fa. Hewlett Packard zur Verfügung, Frequenzbereich 5 Hz–13 MHz. Die Proben wurden zu 0.5–1.5 mm dicken Tabletten (Durchmesser 13 mm) gepreßt, mit Cu- bzw. Mo-Plättchen kontaktiert und mit einem Federmechanismus zwischen Cu-Stempel eingespannt. Diese Anordnung befand sich in einem Duranrohr innerhalb eines Röhrenofens mit Temperatursteuerung.

Tab. 2. Lage- und thermische Parameter von 1

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
O1	0.1850 (2)	0.0399 (3)	0.7245 (2)	0.035
O2	0.0579 (2)	0.6645 (2)	0.6082 (2)	0.035
C1	0.0853 (2)	0.9060 (4)	0.6491 (3)	0.029
C2	0.9961 (2)	0.0360 (4)	0.6052 (3)	0.038
C3	0.9071 (3)	0.9125 (4)	0.5519 (3)	0.041
C4	0.8173 (3)	0.0356 (6)	0.5088 (3)	0.063
Li	0.1503 (4)	0.3968 (6)	0.6537 (4)	0.036
H2	0.0137 (10)	0.2196 (13)	0.6265 (10)	0.057
H3	0.9022 (10)	0.7415 (13)	0.5431 (10)	0.082
H41	0.8584 (10)	0.9637 (13)	0.5916 (10)	0.070
H42	0.7129 (10)	0.9885 (13)	0.3966 (10)	0.085
H43	0.8283 (10)	0.2441 (13)	0.5203 (11)	0.120

Tab. 3. Lage- und thermische Parameter von 2

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
OA	0.9739 (3)	0.4393 (1)	0.4230 (1)	0.042
HA1	0.1219 (7)	0.4509 (7)	0.3974 (7)	0.096
HA2	0.8381 (7)	0.4491 (7)	0.4034 (7)	0.110
OB	0.4753 (3)	0.4975 (1)	0.3399 (1)	0.046
HB1	0.4289 (7)	0.5649 (7)	0.3505 (7)	0.085
HB2	0.6496 (7)	0.4964 (7)	0.3570 (7)	0.115
Li	0.9443 (4)	0.2831 (2)	0.4511 (2)	0.026
O1	0.1830 (2)	0.2087 (1)	0.3743 (1)	0.028
O2	0.5790 (2)	0.2385 (1)	0.4343 (1)	0.029
C1	0.4323 (3)	0.2230 (1)	0.3706 (1)	0.020
C2	0.5664 (3)	0.2216 (1)	0.2860 (1)	0.024
H	0.7536 (7)	0.2205 (7)	0.2870 (6)	0.047

Tab. 4. Lage- und thermische Parameter von 3

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
OA	0.1430 (1)	0.8802 (1)	0.3420 (1)	0.028
HA1	0.1228 (3)	0.8382 (3)	0.2712 (3)	0.044
HA2	0.0878 (3)	0.8370 (3)	0.3993 (3)	0.044
O1	0.4600 (1)	0.2932 (1)	0.0686 (1)	0.036
O2	0.2238 (1)	0.1935 (1)	0.1496 (1)	0.029
O3	0.4414 (1)	0.2846 (1)	0.6095 (1)	0.038
O4	0.3274 (1)	0.1359 (1)	0.4442 (1)	0.034
C1	0.3425 (1)	0.2894 (2)	0.1553 (1)	0.024
C2	0.3447 (2)	0.4194 (2)	0.2632 (1)	0.032
C3	0.3610 (2)	0.4103 (2)	0.4023 (1)	0.033
C4	0.3771 (2)	0.2659 (2)	0.4900 (1)	0.026
Li1	0.1339 (2)	0.1103 (2)	0.3235 (2)	0.028
Li2	0.1564 (2)	0.0892 (2)	0.9705 (2)	0.030
H1	0.3375 (3)	0.5178 (3)	0.2231 (3)	0.044
H2	0.3737 (3)	0.5075 (3)	0.4466 (3)	0.044

[1] 2. Mitteilung: H. P. Beck, P. Trübenbach, *Chem. Ber.* **1992**, *124*, 613–616.

[2] M. Armand, J. M. Chabagno, N. J. Duclot, *Polyethers as Solid Electrolytes and Fast Iron Transport in Solids* (Hrsg.: M. Vashita), Elsevier, North-Holland, **1979**.

- [3] P. R. Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 1671–1675.
- [4] E. A. Rietman, M. L. Kaplan, R. J. Cava, *Solid State Ionics* **1985**, *17*, 67–73.
- [5] H. P. Beck, P. Trübenbach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 331–336.
- [6] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [7] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907–4917.
- [8] N. E. Heimer, J. T. Swanson, J. J. P. Stewart, *MOPAC MANUAL*, F. J. Seiler Research Laboratory, United States Air Force Academy, Colorado Springs, CO 80840.
- [9] W. Thiel, *MNDOC QCPE*, No. 438, **1982**, *2*, 63.
- [10] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1985**.
- [11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56542, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] *GIVER*, Fortran Programm zur Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, K. Krogmann, Univ. Karlsruhe, **1980**.

[302/92]