

Chimia 48 (1994) 138–141  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009–4293

# Kristallstrukturanalyse von lösungsmittelfreiem Lithium-benzoat. Relevanz für die Material- eigenschaften von Lithium- carboxylaten?

Dietmar A. Plattner, Walter Petter<sup>a)</sup> und Dieter Seebach\*

**Abstract.** Anhydrous Li benzoate crystallizes from water as very thin, soft, and flexible platelets. The poor quality of these crystals rendered the data collection for the crystal structure determination very difficult. Anisotropic refinement did not reduce the *R* value below 0.1. The Li benzoate molecules form a two-dimensional polymeric structure consisting of a grid of lithium and carboxylate O-atoms, with the Ph groups forming kind of a covering layer on each side. The polymeric layers are stacked with phenyl CH groups pointing towards each other. Thus, very weak *van-der-Waals* forces hold the layers together. This structural feature is in agreement with the macroscopic properties of the crystals and probably causes Li carboxylates to be valuable components of high-temperature, high-performance greases (for instance in the vacuum technology). The structures of Li benzoate and of other Li carboxylates may also provide a clue for the fact that ionomers containing LiOOC groups are especially tough materials.

## 1. Einleitung

Lithium-carboxylate finden seit langem Anwendung als Komponenten von hochtemperaturbeständigen Schmierfetten [1][2]. Auch in vielen Ionomeren (Polymeren mit ionischen Gruppen in den Seitenketten) [3] liegen Li-Carboxylat-Gruppen vor; derartige Materialien werden wegen ihrer ausgezeichneten oberflächenstabilisierenden Eigenschaften bereits heute z.B. zur Beschichtung von Golfbällen verwendet [4][5], und ihr Einsatz als ionenleitende Membranen in elektrochemischen Zellen wird erwogen [6–8]. Schon seit Jahrzehnten wird diskutiert, welche Strukturmerkmale für die speziellen Eigenschaften verantwortlich sind [9].

\*Korrespondenz: Prof. Dr. D. Seebach  
 Laboratorium für Organische Chemie der  
 Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16  
 CH-8092 Zürich

a) im Ruhestand, bisher: Institut für  
 Kristallographie und Petrographie  
 ETH-Zentrum  
 Sonneggstrasse 5  
 CH-8092 Zürich

Im Rahmen unserer Strukturanalysen lithium-organischer Verbindungen, bei denen uns vor allem deren Aggregationsverhalten unter Bildung von Übermolekülen interessierte [10], planten wir, diese Untersuchungen auch auf Li-Carboxylate auszudehnen. Nachdem wir bereits eine Fülle von detaillierten Strukturinformationen über lithiierte Ketone [11], Carbonsäure-ester [12] und -amide [13] sowie das Azaenolat von Benzoesäure-*N*-isopropylamid [14] erhalten hatten, versuchten wir, auch geeignete Einkristalle von Li-Benzoat, einer Modellsubstanz für Li-Carboxylate, herzustellen.

Die Festkörperstruktur des Li-Benzoat/DMSO-Solvats wurde bereits 1976 im Zusammenhang mit ESR-spektroskopischen Untersuchungen an Nitrobenzol-Anion-radikalen beschrieben [15]. Die Struktur besteht aus eindimensionalen Ketten tetraedrisch koordinierter Li-Atome, welche über die O-Atome von jeweils drei Benzoat- und einem DMSO-Molekül verbrückt sind. Die Koordinationsgeometrien des Li<sup>+</sup>-Ions in vielen anderen Li-Carboxylat-Strukturen sind in einem umfassenden neueren Übersichtsartikel zusammengestellt [16]. Neben der zahlenmässig weit überwiegenden tetraedrischen Koordination treten gelegentlich auch fünf- (trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale) und sechsfache (oktaedrische) Koordinationen auf. Bis auf eine Ausnah-

Tab. 1. Atomkoordinaten von Li-Benzoat

Atom	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Li (1)	0.1446	0.3845	0.0053	0.035
O (11)	0.0636	0.6789	0.0354	0.037
O (12)	0.1965	1.0450	0.0337	0.041
C (11)	0.1108	0.8916	0.0535	0.030
C (12)	0.0662	0.9604	0.1034	0.031
C (13)	0.1264	1.1705	0.1293	0.040
C (14)	0.0953	1.2182	0.1757	0.047
C (15)	-0.0114	1.0636	0.1967	0.050
C (16)	-0.0731	0.8499	0.1708	0.042
C (17)	-0.0423	0.7995	0.1248	0.036
Li (2)	-0.1426	0.1166	0.5036	0.034
O (21)	0.0323	0.1715	0.4644	0.041
O (22)	0.1686	0.5415	0.4661	0.039
C (21)	0.0651	0.3831	0.4460	0.032
C (22)	-0.0127	0.4527	0.3950	0.031
C (23)	0.0303	0.6575	0.3688	0.045
C (24)	-0.0313	0.7068	0.3215	0.051
C (25)	-0.1487	0.5465	0.3001	0.051
C (26)	-0.1966	0.3396	0.3354	0.048
C (27)	-0.1346	0.2879	0.3726	0.038

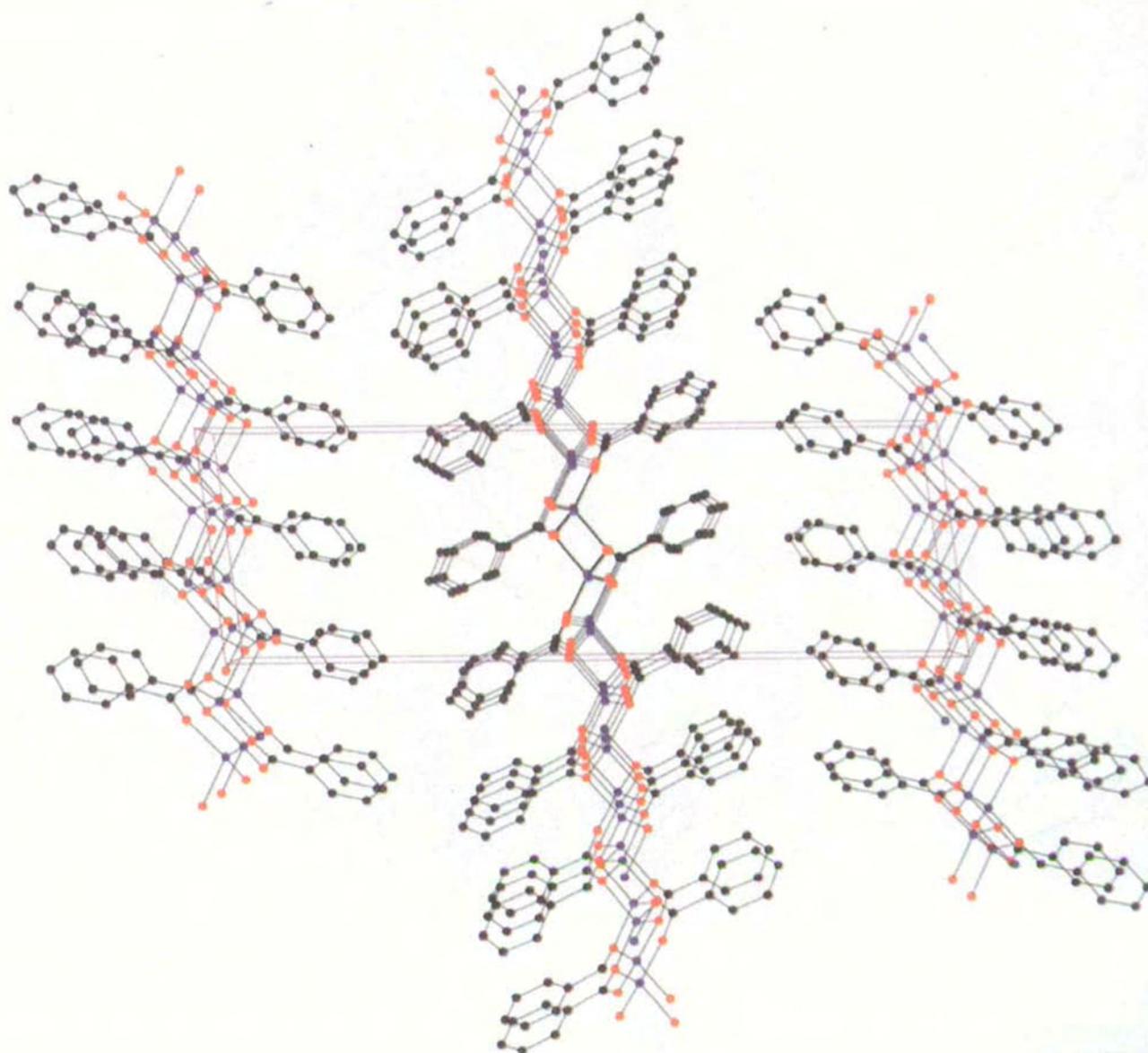


Fig. 1. Perspektivisches Bild der Stapelung von zwei längs der z-Achse alternierenden, symmetrisch unabhängigen, in der (x,y)-Ebene polymernetzten Schichten aus  $C_6H_5COOLi$ -Einheiten. Blickrichtung längs der y-Achse, die z-Achse verläuft nach rechts, die x-Achse nach oben.

me [17] handelt es sich bei den beschriebenen Kristallstrukturen von Li-Carboxylaten, welche keinerlei koordinierende Solvensmoleküle enthalten, um Salze von polyfunktionellen Carbonsäuren.

Es war nun von Interesse zu prüfen, ob die Struktur eines *lösungsmittelfreien* Li-Benzoats die gleichen strukturellen Merkmale aufweisen würde. Deshalb wurden Versuche unternommen, von dieser Verbindung für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle zu erhalten, was sich trotz Verwendung einer Vielzahl wässriger und nicht-wässriger Lösungsmittel als unerwartet schwierig erwies.

Inzwischen wurden von anderer Seite Strukturen von Li-Salzen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren bestimmt, welche jedoch mit Ausnahme von Li-Methacrylat [7] und Li-Crotonat [8] noch Lösungsmittelmoleküle ( $H_2O$ , MeOH) enthielten. Die Struktur des ebenfalls untersuchten Li-

Acrylats [6] konnte wegen der Polykristallinität der Proben offensichtlich noch nicht bestimmt werden.

## 2. Strukturbestimmung

Da die Versuche zur Züchtung von geeigneten Einkristallen für die Kristallstrukturbestimmung des Li-Benzoats trotz der Verwendung verschiedener Lösungsmittel nicht zum Ziel führte, sollte diese Verbindung ursprünglich als Beispiel für die Anwendung der auf dem Gebiet der Zeolithe sehr erfolgreichen Pulvermethoden [18] auf die Strukturanalyse organischer Verbindungen dienen. Aber auch hier stellten sich unerwartete Schwierigkeiten ein, die sich nur aus dem Vorliegen einer relativ grossen Gitterkonstante erklären lassen. Diese verhinderte bei der Indizierung der vielen überlappenden Re-

flexe trotz vieler Ansätze eine befriedigende Lösung für eine eindeutige Aufteilung der Intensitäten. Ausserdem war wegen der ausgeprägt blättrigen Textur der Kristallite eine starke Verfälschung der Verhältnisse zwischen den Reflexintensitäten zu erwarten.

Deshalb wurden erneut Kristallisationsversuche unternommen, um zu einigermaßen brauchbaren Kristallen für die Strukturanalyse zu gelangen. Aus wässriger Lösung wurden schliesslich dünne, weiche und biegsame Kristalle erhalten, mit denen trotz sehr breiter Reflexe mit unregelmässigen Profilen die hier beschriebene Kristallstruktur ermittelt werden konnte. Die Intensitätsmessungen wurden im  $\vartheta/\omega$ -Scanmode auf einem mit STOE-Software [19] ausgestatteten Picker-Diffraktometer mit  $MoK_\alpha$ -Strahlung vorgenommen. Durch Zentrierung von 24 mittelstarken Reflexen bei grösseren  $2\vartheta$ -Wer-

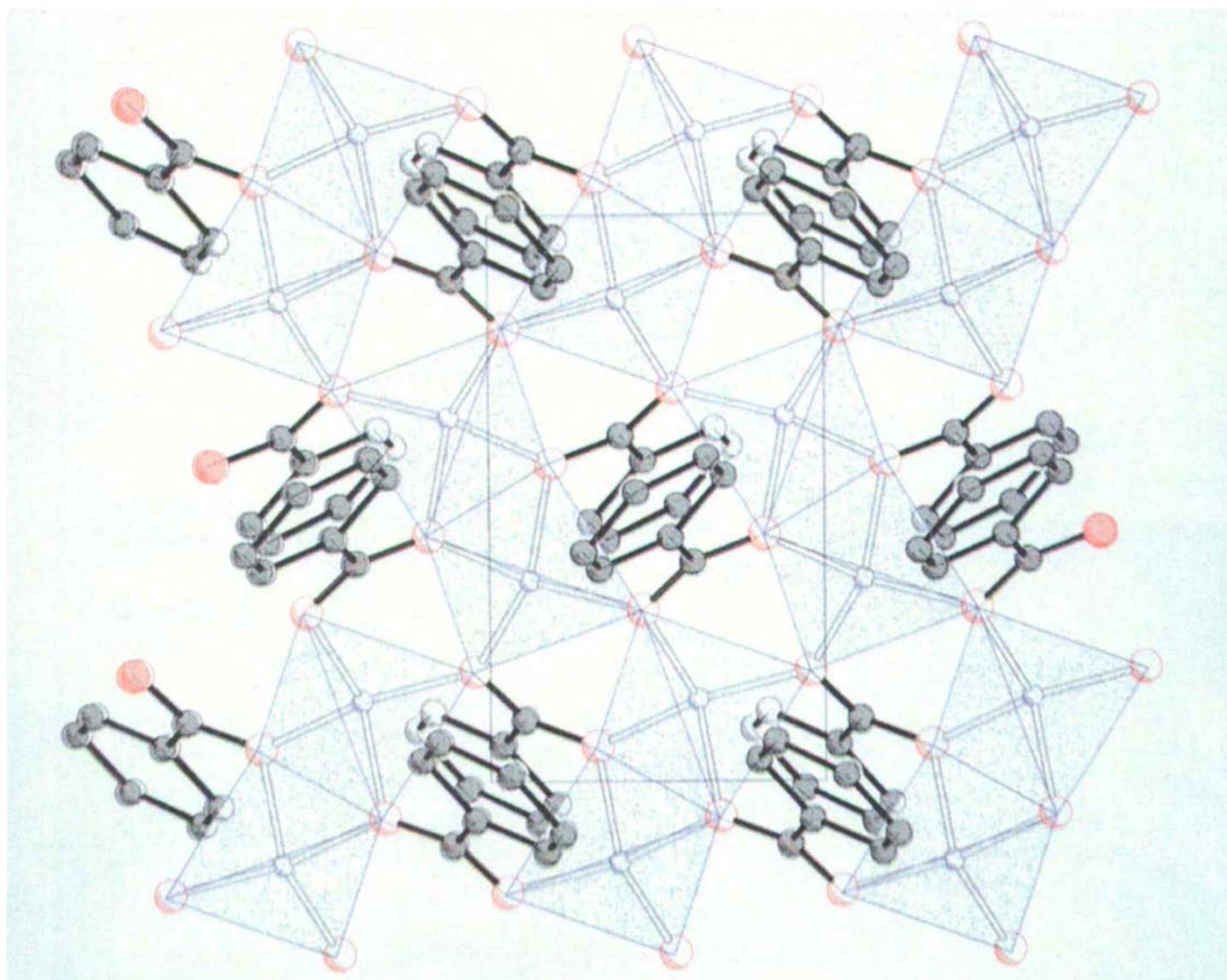


Fig. 2. Über  $\text{Li}_2\text{O}_6$ -Doppeltetraeder und Carboxylat-Gruppen verknüpftes Netzwerk einer parallel zur  $(x,y)$ -Ebene gelagerten polymeren Schicht von Lithium-benzoat (Projektion längs der  $z$ -Achse, die  $x$ -Achse verläuft nach rechts, die  $y$ -Achse nach oben)

ten wurden folgende verfeinerte Werte für die Gitterkonstanten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  erhalten:  $a = 8,679(13)$  Å,  $b = 5,205(8)$  Å,  $c = 27,486(42)$  Å,  $\beta = 97,36(12)^\circ$ . Eine etwa halb so grosse Zelle in der gleichen Raumgruppe mit den ungefähren Gitterkonstanten  $\vec{a}' = \vec{a}$ ,  $\vec{b}' = \vec{b}$ ,  $\vec{c}' = (\vec{c} - \vec{a})/2$  und daher abweichendem  $\beta$ -Wert, war bereits früher aus Elektronenbeugungsaufnahmen gefunden worden [20], jedoch fehlten, abgesehen von Hinweisen auf eine blättrige Textur und eine ebene Anordnung der Moleküle, weitere strukturelle Angaben.

Leider war es wegen der sehr unregelmässigen Reflexprofile nicht möglich die 'Learnt-Profile'-Methode [21] auf die vielen schwachen Reflexe anzuwenden. Um die zu erwartenden unsicheren Intensitätswerte zu verbessern, wurden daher alle Reflexe als Friedel-Paare mit Zählerpositionen rechts und links vom Primärstrahl gemessen. Auf diese Weise wurden im Bereich  $4,0^\circ \leq 2\vartheta \leq 40^\circ$  insgesamt 4555

Reflexe gemessen, von denen 48,2% ein Verhältnis  $I/\sigma(I) > 2,0$  aufwiesen. Von den daraus berechneten Struktur Faktoren von 1141 unabhängigen Reflexen hatten 745 'beobachtete' Reflexe Werte  $F > 4\sigma(F)$ . Aus diesen ergab sich die Struktur durch Anwendung der Direkten Methoden (Programmsystem SHELXTL-PLUS [22]) problemlos. Allerdings zeigte sich die mangelnde Qualität des verwendeten 'Einkristalls' im mässigen  $R$ -Wert der letzten anisotropen Verfeinerung mit  $R = 0,096$ . Da die erhaltene Struktur chemisch sinnvoll ist und die beobachteten physikalischen Eigenschaften erklärt, soll sie hiermit trotz unbefriedigender Messresultate als ein Beispiel für eine zweidimensional-polymere Verknüpfung einfacher Moleküle vorgestellt werden.

Die Atomkoordinaten der Li-, O- und C-Atome und die isotropen Äquivalente für deren anisotrope Schwingungsparameter können aus Tab. 1 entnommen werden.

### 3. Beschreibung der Struktur

Die Festkörperstruktur von Li-Benzolat baut sich auf aus zwei alternierenden Schichten, die jeweils aus einem der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit und durch die auf dieses wirkenden Symmetrieoperationen entstehen. Diese Schichten sind senkrecht zur  $z$ -Achse mit der Gitterkonstante  $c = 27,49$  Å orientiert. Die Dicke einer Schicht (Abstand zwischen den Ebenen durch die äussersten H-Atome) beträgt 12,6 Å; zwischen den Schichten stehen die H-Atome (Abstand 1 Å) auf *van-der-Waals*-Kontakt (Fig. 1). Die beiden Schichten ergeben sich durch eine identische Verknüpfung ihrer Bauelemente. Diese erfolgt durch tetraedrische Koordination des Li-Atoms mit O-Atomen von vier verschiedenen Carboxylatmolekülen, wobei jedes O-Atom an zwei  $\text{LiO}_4$ -Tetraedern beteiligt ist. Je zwei dieser Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante verbunden, welche ein Symmetrie-

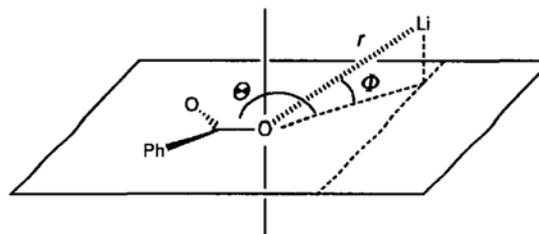
zentrum trägt. Durch weitere Verknüpfung dieser Doppeltetraeder bildet sich ein Netzwerk aus, welches über gemeinsame Ecken und über Carboxylatgruppen neben den Vierringen (Li-O-Li-O-) der Doppeltetraeder, aus Sechsringen (Li-O-C-O-Li-O-) und Achtringen (Li-O-C-O-Li-O-C-O-) besteht. Fig. 2 zeigt dieses Verknüpfungsschema innerhalb der Schicht in perspektivischer Darstellung längs der z-Achse. Wie daraus zu ersehen ist, stapeln sich die Phenylringe längs der y-Achse fortschreitend in wechselnder Orientierung, wobei deren durch  $2_1$ -Symmetrie verbundene Ebenen um  $69,4^\circ$  (Stapel 1) bzw.  $70,4^\circ$  (Stapel 2) gegeneinander verkippt sind, was in der Projektion längs dieser Achse (Fig. 1) nicht in Erscheinung tritt.

Abstände und Winkel im Benzoat liegen im erwarteten Bereich. Die Carboxylat-Gruppe schliesst mit der mittleren Ebene des Ph-Rings einen Winkel von  $7,7^\circ$  (Molekül 1) bzw.  $10,2^\circ$  (Molekül 2) ein. Die Abstände Li-O betragen im Mittel  $1,99 \pm 0,06 \text{ \AA}$  (Molekül 1, Grenzwerte 1,94 und  $2,04 \text{ \AA}$ ) bzw.  $1,98 \pm 0,05 \text{ \AA}$  (Molekül 2, Grenzwerte 1,90 und  $2,03 \text{ \AA}$ ), die dazugehörigen Winkel C-O-Li  $127,0 \pm 8,2^\circ$  (Grenzwerte  $116,5$  und  $139,4^\circ$ ) bzw.  $127,1 \pm 8,5^\circ$  (Grenzwerte  $116,5$  und  $136,7^\circ$ ). Die Kantenlängen der  $\text{LiO}_4$ -Tetraeder variieren von  $2,83$  bis  $3,51 \text{ \AA}$  (Stapel 1) bzw. von  $2,74$  bis  $3,48 \text{ \AA}$  (Stapel 2). Die Koordinationsgeometrie an den beiden Li-Atomen ist aus Tab. 2 ersichtlich. Von den Ph-Ring-Ebenen der vier Benzoato-Liganden am Li-Atom sind jeweils drei parallel (Verknüpfung durch Inversion bzw. durch Translation entlang y), während die vierte mit jenen einen Winkel von ca.  $70^\circ$  (s. oben) einschliesst.

Die aus diesem einfachen Grundmuster aufgebaute zweidimensional-polymere Struktur besitzt wegen der nach aussen gerichteten Phenylringe einen lipophilen Charakter, woraus eine lose Stapelung der Schichten resultiert. Die zwischen diesen Schichten wirkenden Kräfte dürften sehr klein sein; eine solche Anordnung lässt aussergewöhnliche Eigenschaften dieser Verbindung erwarten. Darauf weist schon der ausgesprochen blättrige Habitus der Kristalle hin.

In den Strukturen von lösungsmittelfreiem Li-Methacrylat [7] und von Li-Crotonat [8] treten ebenfalls durch zweidimensionale Verknüpfung über  $\text{LiO}_4$ -Tetraeder entstehende Schichten mit nach aussen gerichteten lipophilen Gruppen auf. Auch in diesen Strukturen ist jedes Carboxylat-O-Atom an zwei  $\text{LiO}_4$ -Tetraedern beteiligt. Jene Li-Carboxylate, welche noch an das Li-Atom gebundene Lösungs-

Tab. 2. Winkel  $\Phi$  und  $\Theta$  und Abstände  $r$  der Koordinationsgeometrie von  $\text{Li}^+$  bezüglich der  $\text{CO}_2^-$ -Ebene



Stapel 1			Stapel 2		
$\Phi [^\circ]$	$\Theta [^\circ]$	$r [\text{\AA}]$	$\Phi [^\circ]$	$\Theta [^\circ]$	$r [\text{\AA}]$
29.9	151.2	1.943	27.8	145.5	1.901
5.3	172.3	2.034	54.4	170.8	1.980
46.7	159.8	1.938	46.4	159.0	2.027
31.3	121.4	2.041	30.8	121.3	2.004

mittelmoleküle enthalten, besitzen ebenfalls  $\text{LiO}_4$ -Tetraeder, an denen aber jeweils auch O-Atome des Lösungsmittels ( $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH, DMSO) beteiligt sind. Dadurch werden die Schichten aufgebrochen zu Ketten [15], oder sie werden zu dreidimensional vernetzten Strukturen mit eingeschlossenen Hohlräumen verknüpft [15].

Es scheint sich bei der durch Polymerisierung entstehenden Schichtenbildung der lösungsmittelfreien Li-Carboxylate um ein allgemeines Bauprinzip zu handeln. Es ist daher anzunehmen, dass das in [6] nur morphologisch als polykristalline Plättchen beschriebene Li-Acrylat ebenfalls diesem Bauprinzip gehorcht.

Die Stapelung von zweidimensional polymeren Schichten in der vorliegenden Struktur von Li-Benzoat (Fig. 1) erklärt uns die makroskopisch beobachtete blättrige Morphologie dieser Substanz. Die Blättchen sind wie erwähnt leicht voneinander ablösbar, weich und verformbar, was man auf die schwachen van-der-Waals-Kräfte zurückführen kann, durch die die Schichten in der Stapelung zusammengehalten werden.

Für ihre unermüdliche Unterstützung bei experimentellen Schwierigkeiten sind wir den Herren R. A. Gubser und PD Dr. V. Gramlich sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 23. März 1994

- [1] R. Czarny, *Tribologie Schmierungstechnik* **1989**, 36, 134.
- [2] G. Major, A. Fehérvári, S. Szakál, F. Dénes, *Schmierungstechnik, Berlin* **1990**, 21, 13.
- [3] 'Römpp Chemie Lexikon', Ed. J. Falbe und M. Regitz, 9. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart - New York, 1990, Vol. 3, S. 2038.
- [4] R. J. Statz, *Polymer Preprints* **1988**, 29, 435.
- [5] L. Fishman, *Golf Digest*, November **1988**, pg. 42.
- [6] H. P. Beck, P. Trübenbach, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 331.
- [7] H. P. Beck, P. Trübenbach, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 613.
- [8] H. P. Beck, P. Trübenbach, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 339.
- [9] J. W. Wilson, Jr., *NLGI Spokesman*, March, **1964**, 372.
- [10] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1624.
- [11] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 2617.
- [12] D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5396.
- [13] W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 764; T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1373.
- [14] T. Maetzke, C. P. Hidber, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8248; T. Maetzke, D. Seebach, *Organometallics* **1990**, 9, 3032.
- [15] R. P. Mason, J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2274.
- [16] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 137.
- [17] J. Kansikas, K. Hermansson, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1989**, 45, 187.
- [18] L. B. McCusker, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1991**, 47, 297.
- [19] DIF4: Stoe 4-Circle Diffractometer Control Program, Version 7 (VMS), Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (D).
- [20] M. M. Stasova, *Kristallografiya* **1959**, 4, 243; Übers.: *Sov. Phys. Cryst., Sect. A* **1960**, 4, 221.
- [21] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1981**, 37, 22.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS 88. Structure Determination Software Programs, Nicolet Instrument Corp., Madison, WI, 1988.