

Festkörperreaktionen

Kristall-zu-Kristall-Umwandlung von einem Kettenpolymer zu einem zweidimensionalen Netz bei tiefen Temperaturen**

Chunhua Hu und Ulli Englert*

Kristall-zu-Kristall-Umwandlungen, also unter Erhalt des einkristallinen Charakters verlaufende Umsetzungen, gehen mit kooperativer Atombewegung im festen Zustand einher. Klassische Untersuchungen zur Festkörperreaktivität der unterschiedlichen Polymorphe von Zimtsäure durch Schmidt et al.^[1,2] wiesen den Weg zum Verständnis topochemischer Reaktionen in Molekulkristallen. Sowohl in diesen frühen Arbeiten als auch in zahlreichen späteren Beispielen für Dimerisierungen,^[3–6] Ringschlüsse,^[7,8] Polymerisationen,^[9,10] und Racemisierungsreaktionen^[11–14] erforderten die betreffenden Umsetzungen photochemische Anregung. Thermisch induzierte topotaktische Reaktionen sind relativ selten.^[15–20] Hier möchten wir über einen bislang beispiellosen Wechsel in der Netzwerkarchitektur berichten, der sich bei erstaunlich tiefen Temperaturen vollzieht.

Die Festkörperreaktion geht aus vom eindimensionalen Polymer $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipy})]_\infty$ (**1**): 4,4'-Bipyridin(bipy)-Liganden verknüpfen Zink(II)-Ionen zu unendlichen Zickzackketten. Endständige Chloro-Liganden vervollständigen die verzerrt tetraedrische Koordination um die Metallatome. Dabei weisen die Halogeno-Liganden in Richtung der benachbarten Polymerstränge. Abbildung 1 (links) zeigt schematisch diese räumliche Anordnung. Gestrichelte Linien deuten die kürzesten nichtbindenden Kontakte zwischen den Halogensubstituenten eines Stranges und den Zinkatomen seines Nach-

barn an; dieser Abstand beträgt 4.6 Å. Die Annahme liegt nahe, dass sich diese Kontakte im Zuge der Festkörperreaktion verkürzen und zu Bindungen werden. Die Annäherung zwischen den Ketten geht einher mit Änderungen der Bindungswinkel am Metall und einer Aufweitung der ursprünglich terminalen Zink-Chlor-Bindungen von 2.2 auf 2.5 Å. Das Produkt der Umwandlung, $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bipy})]_\infty$ (**2**, Abbildung 1), stellt ein zweidimensionales Netz dar, in dem die Chloro-Liganden symmetrische Brücken zwischen Metallkationen senkrecht zur Richtung der bipy-Verknüpfungen bilden. Die neu geschlossenen Bindungen erhöhen die Koordinationszahl der Kationen von vier auf sechs und führen zu einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung.

Diese Änderung im räumlichen Aufbau von ein- zu zweidimensionaler Konnektivität wird ausgelöst, wenn **1** im festen Zustand auf Temperaturen unterhalb 130 K gekühlt wird: Die der Umlagerung zugrunde liegenden Atombewegungen vollziehen sich offenbar unter sehr milden Bedingungen. Die Reaktion ist reversibel, wenngleich mit einer sehr großen Hysterese: Durch Temperaturen oberhalb 360 K kann **2** zurück in **1** überführt werden.

Eine wichtige Erkenntnis besteht darin, dass unser Ausgangsmaterial gleichzeitig auftretende Modifikationen^[21] umfasst: Zusätzlich zu der bereits beschriebenen Modifikation **1a**^[22] entsteht unter den gleichen Synthesebedingungen ein zweites Polymorph, **1b** (siehe *Experimentelles* zur Charakterisierung). Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt der Polymerkette in dieser bislang unbekannten Modifikation. Grundsätzlich können **1a** und **1b** verschiedene Festkörpereigenschaften aufweisen. Einzelne Kristalle lassen sich nicht leicht anhand ihrer Morphologie unterscheiden, sondern müssen vielmehr aufgrund ihres Beugungsbildes klassifiziert werden. Weder IR-Spektren kleiner Proben (KBr-Presslinge, 400–4000 cm^{-1}) noch UV/Vis- (200–1000 nm) oder Raman-mikro-

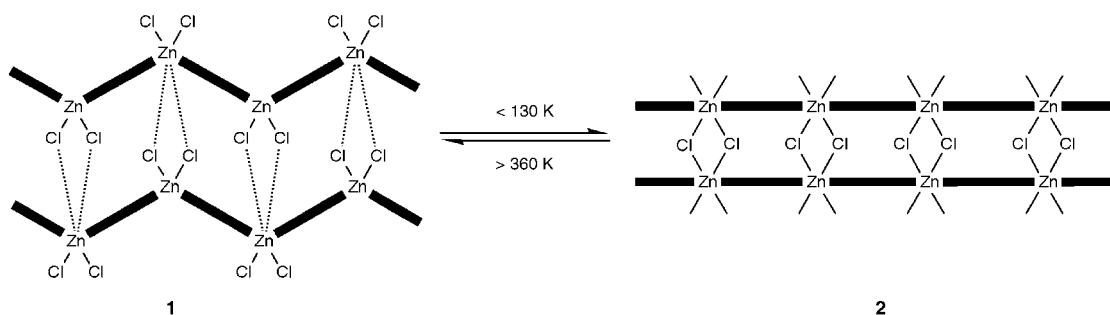


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Festkörperreaktion benachbarter Ketten in **1** zu einem zweidimensionalen Netz in **2**.

[*] Dr. C. Hu, Prof. Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Professor-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-8092288
E-mail: ullrich.englert@ac.rwth-aachen.de

[**] Der Fudan-Universität zur Feier ihres hundertjährigen Bestehens und Prof. Lidun Ma zum 70. Geburtstag gewidmet. Wir danken Dr. A. Fischer und D. Lischke, Grüenthal GmbH, Aachen, für DSC-Messungen, temperaturabhängige Pulverdiffraktion und Raman-Mikroskopie sowie M. Noyong und I. Kalf für UV/Vis-Mikroskopie und IR-spektroskopische Untersuchungen.

skopische (150–4000 cm^{-1}) Untersuchungen an einzelnen Kristallen ergaben aussagekräftige Unterschiede, die sich für eine verlässliche Phasenzuordnung nutzen ließen.

Sowohl Einkristalle beider Modifikationen als auch aus beiden Phasen bestehende kristalline Pulver von **1** unterliegen der Umwandlung in **2**. Streng genommen muss die oben genannte Verknüpfung benachbarter eindimensionaler Ketten zu einem zweidimensionalen Netz daher nicht nur einer, sondern vielmehr zwei unterschiedlichen Festkörperreaktionen zugeordnet werden! Angesichts ihrer übereinstimmenden Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaf-

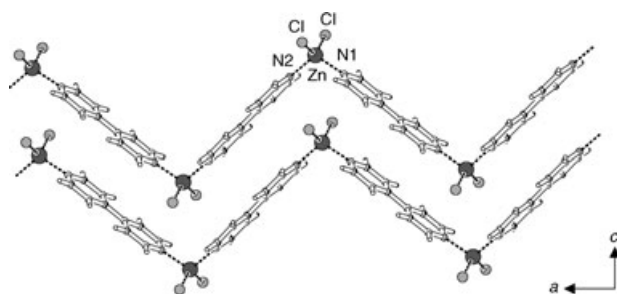


Abbildung 2. PLATON-Darstellung von zwei benachbarten Ketten in **1β**; die Blickrichtung ist leicht gegen *b* geneigt. Ausgewählte Abstände: Zn-Cl 2.2038(12), Zn-N1 2.047(4), Zn-N2 2.054(4) Å.

ten nimmt es nicht wunder, dass die Modifikationen **1α** und **1β** strukturell eng verwandt sind. In beiden Phasen entspricht die Anordnung benachbarter Polymere im Grundsatz dem vereinfachten Bild von Abbildung 1 (links). Nächste Abstände zwischen Metallatomen in benachbarten Ketten entsprechen Translationen längs der kürzesten Gitterkonstanten und belaufen sich daher auf sehr ähnliche Werte um 5.11 Å in beiden Polymorphen, wobei die gebildeten Schichten den kristallchemischen Voraussetzungen für die Umwandlung genügen. Abbildung 3 zeigt den geringen Unterschied zwischen der Stapelfolge dieser Schichten in den Polymorphen.

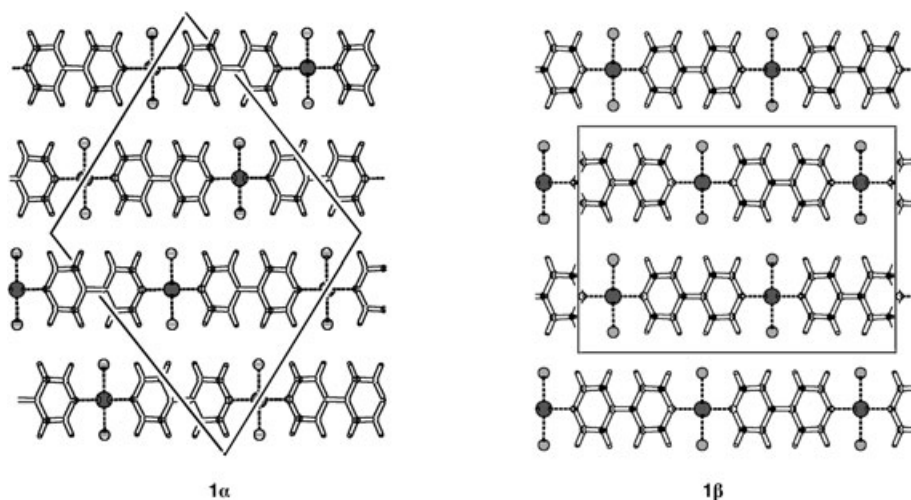


Abbildung 3. PLATON-Projektion der Stapelfolge in den beiden Modifikationen von **1**; die Blickrichtungen verlaufen längs der kurzen Abstände zwischen benachbarten Ketten, also längs *b* in **1α** und längs *c* in **1β**.

Große Einkristalle beider Polymorphe von **1** zerbrechen, wenn sie auf dem Diffraktometer einem kalten Stickstoffstrom (120 K) ausgesetzt wurden; unter den erhaltenen Bruchstücken sind Einkristalle von **2** mit Abmessungen bis zu 0.3 mm. Eine Schicht der Struktur **2** ist in Abbildung 4 dargestellt.

Das einmal gebildete Reaktionsprodukt ist über einen weiten Temperaturbereich stabil. Sowohl der bei 120 K auf dem Diffraktometer entstandene als auch ein zweiter Kristall wurden bei Raumtemperatur untersucht. Eine DSC-Untersuchung lieferte einen Hinweis auf einen endothermen Effekt

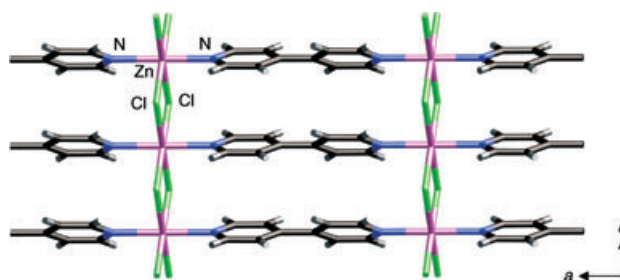


Abbildung 4. Ausschnitt der zweidimensionalen Struktur **2**; die Blickrichtung ist leicht gegen *b* geneigt. Ausgewählte Abstände: Zn-Cl 2.5035(4), Zn-N 2.1456(17) Å.

bei ca. 350 K. Wenn Einkristalle von **2** auf dem Diffraktometer auf 360 K erhitzt wurden, wandelte sich das 2D-Netzwerk wieder in das 1D-Koordinationspolymer um. Zahlreiche Experimente an einzelnen Kristallen von **2** ergaben zweifelsfrei, dass sich beide Polymorphe, **1α** und **1β**, als Umwandlungsprodukte finden lassen.

Nicht nur einzelne Kristalle unterliegen der Festkörperreaktion: In einem Schlenkgefäß wurde eine Probe von 100 mg des kristallinen Rohprodukts **1** – dem Pulverdiagramm zufolge eine Mischung beider Polymorphe – für weniger als eine Minute in flüssigen Stickstoff getaucht und dabei vollständig in das 2D-Polymer **2** überführt; die Phasenreinheit des Reaktionsprodukts wurde durch Röntgenpulverbeugung nachgewiesen. Erhitzen der Probe auf 393 K ergab in Umkehrreaktion die polymorphe Mischung der Ausgangssubstanz; das Pulverdiagramm zeigte wiederum die Gegenwart von **1α** und **1β**, wenngleich mit erheblich geringerer Kristallinität.

Wir legen Wert auf die Feststellung, dass der Kristallinität eine wesentliche Rolle für den Grad der Umwandlung zukommt: Aus großen Kristallen oder grobkristallinem Pulver bestehende Proben von **1** lassen sich vollständig in **2** überführen, wohingegen Proben aus sehr kleinen Kristalliten nur eine teilweise Umwandlung erfahren. In ähnlicher Weise erfordert eine vollständige Umkehrreaktion von **2** zu **1** höhere Temperaturen, wenn das Ausgangsmaterial ein Pulver kleiner Korngröße darstellt. Alle im Zuge unserer Experimente untersuchten makroskopischen Kristalle des Kettenpolymers **1** und der Netzstruktur **2** unterliegen der in Abbildung 1 gezeigten Umwandlung.

Die Festkörperreaktion des Koordinationspolymers **1** zu dem Netzwerk **2** bei überraschend tiefen Temperaturen und die dafür erforderlichen Bedingungen sind bislang beispiellos. Festkörperreaktionen mit Änderungen der Topologie sind für andere chemische Systeme beschrieben worden: Ranford, Vittal und Mitarbeiter^[17,18] konnten zeigen, dass sich über Wasserstoffbrücken verknüpfte Netze im Zuge irreversibler Dehydratisierung in Koordinationspolymere umwandeln. In den von Yalpani et al.^[19,20] untersuchten thermochromen

Verbindungen geht die reversible Umwandlung zwischen Einzelmolekülen und Polymeren mit einer Änderung der Koordinationszahl am Bor einher. Die von uns beschriebene Reaktion unterscheidet sich von den oben genannten Systemen in zwei wesentlichen Gesichtspunkten: Sie bringt einen großangelegten Umbau der Gesamtstruktur mit sich und verläuft dessen ungeachtet bei deutlich tieferen Temperaturen.

Die tetraedrische Umgebung der Zinkatome in den Ketten von **1** ist gängig.^[22] Im Gegensatz dazu gehört das Reaktionsprodukt **2** zu einem bei Zink selten,^[23] für größere zweiwertige Kationen hingegen häufig gefundenen^[24–26] Strukturtyp. Die Kombination von Chloro- und Bipyridin-Liganden an den vergleichsweise kleinen Zink(II)-Ionen ermöglicht die faszinierende Coexistenz zweier konkurrierender Bauprinzipien im Festkörper.

Experimentelles

Einkristallstrukturanalysen: Die Messdaten wurden mit einem Bruker-Smart-APEX-CCD-Detektor (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator) auf einem D8-Goniometer registriert. Die Temperatur wurde mit einem Gerät Oxford Cryosystems Series 800 kontrolliert. Die Integration erfolgte mit SAINT,^[27] die Absorptionskorrektur mit SADABS.^[28] Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[29] und mit SHELXL-97^[30] auf F^2 verfeinert.

Kristalldaten für **1a**: monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.830(2)$, $b = 5.1132(6)$, $c = 14.5963(18)$ Å, $\beta = 110.265(2)^\circ$, $V = 1108.3(2)$ Å³, $Z = 4$; $T = 293$ K; Verfeinerungsergebnisse finden sich in Lit. [17].

Kristalldaten für **1b**: orthorhombische Raumgruppe $Pnma$, $a = 17.319(4)$, $b = 12.389(3)$, $c = 5.1116(11)$ Å, $V = 1096.8(4)$ Å³, $Z = 4$; $T = 293$ K; Verfeinerung von 76 Parametern anhand von 1428 unabhängigen von insgesamt 10577 Reflexen konvergierte bei $R1 = 0.0432$, $wR2 = 0.1264$ und $GOF = 1.097$.

Wir möchten auf die interessante Raumgruppenproblematik^[31,26] bei 2D-Netzwerken der Zusammensetzung $[M(\mu-X)_2(\mu-4,4'-bipy)]_\infty$ hinweisen. Die richtige Raumgruppe für Verbindung **2** sowohl bei 120 als auch bei 293 K ist $Pban$.

Kristalldaten für **2** (Zahlenwerte in eckigen Klammern: Messung bei Raumtemperatur): orthorhombische Raumgruppe $Pban$, $a = 11.380(2)$ [11.368(2)], $b = 11.922(2)$ [11.974(2)], $c = 3.6199(6)$ [3.6433(7)] Å, $V = 491.16(15)$ [495.93(17)] Å³, $Z = 4$; $T = 120$ [293] K; Verfeinerung von 37 Parametern anhand von 618 [622] unabhängigen von insgesamt 4424 [4424] Reflexen konvergierte bei $R1 = 0.0189$ [0.0221], $wR2 = 0.0526$ [0.0610] und $GOF = 1.068$ [1.091].

CCDC-250863 (**1b**), CCDC-250864 (**2** bei 120 K) und CCDC-250865 (**2** bei 293 K) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Die bereits literaturbekannte Modifikation des Kettenpolymers, **1a**,^[22] entspricht CCDC-162051.

Eingegangen am 24. September 2004,
veränderte Fassung am 10. Dezember 2004
Online veröffentlicht am 2. März 2005

Stichwörter: Festkörperreaktionen · Koordinationspolymere · Kristall-Engineering · Topochemie · Zink

- [3] H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 71, 44.
- [4] H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3636.
- [5] K. Tanaka, F. Toda, E. Mochizuki, N. Yasui, K. Yasushi, I. Miyahara, K. Hirotsu, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3523.
- [6] G. S. Papaefstathiou, Z. Zhong, L. Geng, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9158.
- [7] H. Koshima, D. Matsushige, M. Miyauchi, *CrystEngComm* **2001**, 33, 1.
- [8] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **2001**, 291, 1769.
- [9] J. Xiao, M. Yang, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2132.
- [10] X. Ouyang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12400.
- [11] Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada, Y. Ohgo, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6353.
- [12] A. Uchida, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, 46, 45.
- [13] Y. Takenaka, Y. Ohashi, T. Tamura, A. Uchida, Y. Sasada, Y. Ohgo, S. Baba, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, 49, 272.
- [14] Y. Ohashi, Y. Sakai, A. Sekine, A. Arai, Y. Ohgo, N. Kamiya, H. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 2517.
- [15] J. H. Kim, S. M. Hubig, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 87.
- [16] B. Lotsch, J. Senker, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 895.
- [17] J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1114.
- [18] J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, X. Yang, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3707; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3498.
- [19] M. Yalpani, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3338.
- [20] M. Yalpani, W. Scheidt, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1684.
- [21] J. Bernstein, R. J. Davey, J.-O. Henck, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3440.
- [22] C. Hu, U. Englert, *CrystEngComm* **2001**, 3, 91.
- [23] J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 947.
- [24] T. R. Musgrave, C. E. Mattson, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1433.
- [25] M. A. Lawandy, X. Huang, R.-J. Wang, J. Li, J. Y. Lu, T. Yuen, C. L. Lin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5410.
- [26] C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **2003**, 5, 519.
- [27] SAINT+ (version 6.02), Program for Reduction of Data Collected on Bruker CCD Area Detector Diffractometer, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **1999**.
- [28] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen, **1996**.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [31] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, K. J. Peacock, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, 56, 651.

[1] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996.

[2] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000.